М 54

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ

669.001.8
М54

НКАП СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ДЕП
1957
669.9
М54



МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ВАНН

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА БССР
46783
РЕСПУБЛИКАНСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА БССР
РЕСПУБЛИКАНСКАЯ ОБЛАСТНАЯ БИБЛИОТЕКА имени А. С. ПУШКИНА
Инв. №

НКАП СССР
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Москва 1944

Отв. редактор Попов В. А. Тех. ред. Исленьева П. Г.

Сдано в производ. 19/I-44 г. Тираж 3000 Подп. в печать 28/VIII 1944 г.
Г537252 Печ. л. 36,75+0,75 приложения 70×108/16 Уч.-авт. л. 52
Тип. зн. в печ. л. 55700 Бесплатно Зак. № 7505/77

13-я тип. треста „Полиграфкнига" ОГИЗа при СНК РСФСР, Москва, Денисовский 30

ПРЕДИСЛОВИЕ

На протяжении многих лет аналитическая лаборатория ВИАМ проводит контрольные и арбитражные химические и физико-химические анализы сталей и цветных сплавов для лабораторий института и для авиационных заводов. За это время было проверено и применено много классических химических методов, а также были разработаны и новые методы анализа. Некоторые из этих методов опубликовывались, и соответствующие инструкции в разное время рассылались авиационным заводам, но целый ряд новых методов и новая аппаратура до сих пор не известны заводам. Кроме того, накопившийся большой опыт по методам химического и физико-химического анализа разрознен, что затрудняет использование его промышленностью. Поэтому давно уже возникла необходимость в выпуске книги, систематизирующей имеющиеся материалы по методам анализа.

В настоящем сборнике достаточно полно описаны методы анализа цветных и черных металлов, ферросплавов, шлаков, электролитных ванн, причем включены и методы, применяемые для арбитражных и экспресс-анализов легких сплавов, сталей, ферросплавов и др. В каждой инструкции излагается сущность метода, приводятся перечень необходимых реактивов и формулы для расчета.

Для определения железа в алюминиевых сплавах ВИАМ предлагает новый метод, обеспечивающий сокращение времени, затрачиваемого на выполнение анализа, в 3 раза.

Разработанные впервые ВИАМ новые методы определения магния в алюминиевых сплавах и алюминия в магниевых сплавах с применением оксина обеспечивают весьма точные результаты и в 5—6 раз сокращают время выполнения анализа. Объемный способ окончания анализа при определении этих элементов позволяет экономить также фарфоровые тигли, электроэнергию, муфели и пр. Объемный метод, например при определении молибдена с оксином или колориметрическим путем можно использовать при экспресс-анализах и получать точные результаты при большой экономии времени.

В связи с дефицитностью некоторых реактивов описываются и методы анализов с применением реактивов-заменителей.

При описании методов анализа электролитных ванн авторы останавливались на анализе наиболее употребительных электролитных ванн, принятых на авиационных заводах.

Методы физико-химического анализа спектральный, потенциометрический и полярографический описаны в отдельных главах, причем изложены теоретическая сущность методов и практика их применения.

В отдельной главе описаны также методы микрохимического анализа, которым за последнее время уделяется особое внимание в связи с дефицитностью реактивов, а также из-за необходимости сортировать

стали и сплавы и расшифровывать трофейные материалы. Описана также, разработанная впервые ВИАМ, рецептура анализа для количественного определения элементов в алюминиевых сплавах с применением органических реагентов и др.

В конце книги описаны методы приготовления титрованных и рабочих растворов, а также приведены необходимые таблицы — факторов пересчета, удельных весов кислот и щелочей и др.

Настоящая книга предназначена для работников заводских лабораторий, проводящих текущий контроль материалов и исследовательские работы в области анализа металлов и сплавов.

Книга составлена бригадой научных работников ВИАМ: «Анализ легких сплавов» — ст. инж. Красильщиков Б. С. и ст. инж. Родионова Н. И.; «Анализ бронз» — канд. хим. наук Мухина З. С., ст. инж. Красильщиков Б. С. и ст. инж. Родионова Н. И.; «Анализ лигатур» — ст. инж. Красильщиков Б. С. и ст. инж. Родионова Н. И.; «Анализ ферросплавов и шлаков» и «Анализ сталей и чугунов» — канд. хим. наук Мухина З. С.; «Анализ электролитных ванн» — ст. инж. Папушина Л. И., ст. инж. Шумилова Н. И. и канд. хим. наук Мухина З. С.; «Микроанализ» — ст. инж. Никитина Е. И.; «Потенциометрия» — ст. инж. Поляк Л. Я. и ст. инж. Тихонова А. А.; «Внутренний электролиз» — ст. инж. Тихонова А. А.; «Полярография» — канд. хим. наук Мухина З. С.; «Спектральный анализ» — канд. техн. наук Сухенко К. А.; «Титрованные растворы», «Рабочие растворы» и таблицы — канд. хим. наук Мухина З. С. и ст. инж. Родионова Н. И.

Редактирование отдельных разделов сборника проводили: «Анализ сталей и чугунов» и «Анализ ферросплавов» — проф. д-р хим. наук Герке Ф. К.; «Микроанализ» — проф. Маляров К. Л.; «Потенциометрия» — канд. техн. наук Кудрявцев Б. Б.; «Спектральный анализ» — проф. д-р физико-матем. наук Прокофьев В. К.

Начальник Всесоюзного научно-исследовательского
института авиационных материалов
Туманов А. Т.

I. АНАЛИЗ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ

1. АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

Определение кремния

Сущность метода заключается в том, что при растворении металла в смеси кислот и упаривании полученного раствора кремний выделяется в виде кремневой кислоты. Осадок кремневой кислоты прокаливают до SiO_2, которую проверяют на чистоту при помощи плавиковой и серной кислот.

Реакция протекает по уравнению

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Необходимые растворы

1. Смесь кислот: 100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, 300 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 600 *мл* серной кислоты (1 : 3).
2. 5%-ная серная кислота (по объему).
3. Плавиковая кислота.
4. Серная кислота уд. в. 1,84.

Ход анализа

2—3 *г* стружек помещают в фарфоровую чашку, покрытую часовым стеклом, и растворяют в 60—90 *мл* смеси кислот (1). После растворения обмывают часовое стекло водой и раствор выпаривают до появления густых паров серной кислоты, которым дают выделяться в течение 7—10 мин. По охлаждении чашки растворяют сернокислые соли при нагревании в 150 *мл* 5%-ной серной кислоты, покрывая чашку стеклом. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают, промывают сначала горячей водой, подкисленной серной кислотой, а затем одной горячей водой. Фильтр с осадком сжигают и прокаливают в платиновом тигле. Осадок после взвешивания испытывают на чистоту при помощи плавиковой и серной кислот. Для этого осадок в тигле слегка смачивают водой, приливают 2 *мл* плавиковой и 2 капли серной кислоты уд. в. 1,84, осторожно выпаривают, прокаливают и взвешивают.

Содержание кремния вычисляют по формуле

$$\% \text{ Si} = \frac{a \cdot 0,4672 \cdot 100}{m},$$

где a — разность взвешиваний до и после обработки осадка плавиковой и серной кислотами;

0,4672 — фактор пересчета SiO_2 на Si;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. При особо точных анализах рекомендуется фильтрат от кремневой кислоты вторично выпарить и выделившуюся кремневую кислоту присоединить к основному осадку.

2. В том случае, когда осадок кремневой кислоты имеет темный цвет, его сплавляют с 2 *г* безводной соды. Сплав выщелачивают горячей водой, осторожно добавляют 20 *мл* серной кислоты (1 : 3), выпаривают и в дальнейшем поступают, как описано выше.

Определение железа

Метод основан на окислении железа двухромовокислым калием в присутствии дифениламина как индикатора. Реакция протекает по уравнению

$$6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 6FeCl_3 + 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O$$

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. 0,05*N* раствор двухромовокислого калия.
3. 1%-ный раствор дифениламина.
4. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.

Ход анализа

3—5 *г* стружек помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл* и растворяют в 100—150 *мл* соляной кислоты (1 : 1). После растворения разбавляют водой до объема 200 *мл*, быстро охлаждают, прибавляют 3 *мл* H_3PO_4 уд. в. 1,7, 30 *мл* HCl (1 : 1), 2 капли 1%-ного раствора дифениламина и титруют 0,05*N* раствором двухромовокислого калия до появления не исчезающего в течение 1—2 мин. фиолетово-синего окрашивания. Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot T_{Fe} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора двухромовокислого калия, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Fe} — титр раствора двухромовокислого калия в *г* железа;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. В том случае, когда после растворения стружки остается сильно окрашенный осадок, его перед титрованием быстро отфильтровывают.

2. Во избежание окисления железа титрование необходимо проводить немедленно после растворения и последующего охлаждения.

3. Метод применим при содержании меди до 0,05%. Если меди >0,05%, определение проводят по ускоренному методу, приведенному при анализе силумина (метод *а*, стр. 32) или используют фильтрат из-под определения меди.

4. При анализе А — 00, содержащего незначительное количество железа, определение проводят колориметрическим путем. Для этого навеску в 0,5 *г* растворяют в 40—50 *мл* соляной кислоты (1 : 1). По растворении прибавляют несколько капель перекиси водорода и выпаривают до объема в 5—10 *мл*. Раствор переводят в цилиндр для колориметрирования и в дальнейшем поступают, как при определении железа в алюминиево-медной лигатуре (см. стр. 71).

Определение меди

5 *г* стружек помещают в стакан емкостью 600 *мл* и небольшими порциями приливают 100 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. Затем раствор, не доводя до кипения, слабо нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода. Раствор разбавляют горячей водой до объема 700 *мл* и дают нерастворимому остатку отстояться, после чего

его отфильтровывают и промывают 1%-ным горячим раствором едкого натра. Осадок растворяют на фильтре в 25 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в стакан емкостью 200 *мл*.

Раствор разбавляют теплой водой до 150 *мл*, прибавляют 4 *мл* серной кислоты (1 : 3) и подвергают электролизу при силе тока 1,5 А и напряжении 2—3 V. Электролиз считается законченным, если вновь покрытая жидкостью часть электрода в течение 15 мин. не покроется слоем меди. По окончании электролиза, не выключая тока, промывают электроды водой из промывалки, постепенно опуская стакан; затем подставляют второй стакан с водой, после чего катод промывают спиртом, высушивают и взвешивают.

Примечание. Раствор, освобожденный электролизом от меди, может быть использован для определения железа. Для этого раствор по прибавлении 2—3 *мл* перекиси водорода нагревают до 70°, нейтрализуют аммиаком, прибавляют небольшой избыток его и оставляют стоять на теплой плите до посветления раствора. Затем выделившийся осадок отфильтровывают через неплотный фильтр, промывают несколько раз горячей водой и растворяют его на фильтре в 20 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1). В дальнейшем анализ ведут, как описано при определении железа в дуралюмине по методу Циммермана-Рейнгардта.

Определение цинка

Ртутно-родановый метод

Сущность метода заключается в том, что комплексное соединение ртути $K_2Hg(CNS)_4$, образующееся при взаимодействии двухвалентной ртути с роданистым калием по уравнению

$$Hg(CNS)_2 + 2KCNS = K_2Hg(CNS)_4,$$

реагирует с цинковыми солями, давая нерастворимое соединение по уравнению

$$K_2Hg(CNS)_4 + ZnSO_4 = ZnHg(CNS)_4 + K_2SO_4.$$

Определение производят, предварительно отделив цинк вначале от основной массы алюминия, растворяя стружку в едкой щелочи, а затем от остатков алюминия, железа и др. при помощи сероводорода в муравьино-кислой среде.

Необходимые растворы

1. 20%-ный раствор едкого натра.
2. 5%-ный раствор сернистого натрия.
3. 0,5%-ный раствор сернистого натрия, содержащий 2 *г* азотнокислого аммония в 100 *мл*.
4. Соляная кислота (1 : 1).
5. Серная кислота (1 : 3).
6. 20%-ный раствор лимонной кислоты.
7. Муравьино-кислая смесь: 200 *мл* муравьиной кислоты и 30 *мл* аммиака разбавляют водой до объема 1 *л*.
8. Аммиак.
9. Метилоранж.
10. Промывная жидкость: 25 *мл* муравьино-кислой смеси (7) разбавляют водой до объема 1 *л* и насыщают сероводородом.
11. Раствор ртутно-роданистой соли: 27 *г* сулемы растворяют при нагревании в 600—700 *мл* воды и по охлаждении добавляют 39 *г* роданистого калия, растворенного в воде, перемешивают, разбавляют водой до объема 1 *л* и оставляют стоять на 15—20 час., после чего фильтруют.

12. Промывная жидкость: 10 *мл* раствора ртутно-роданистой соли (11) разбавляют до 1 *л* водой.

Ход анализа

10 *г* стружек помещают в стакан емкостью 800 *мл* и растворяют в 150 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. По окончании бурной реакции раствор нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода, разбавляют до объема 700 *мл* горячей водой, тотчас же прибавляют 20 *мл* 5%-ного раствора сернистого натрия, перемешивают и оставляют стоять до посветления раствора. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают раствором сернистого натрия и азотнокислого аммония (3). Осадок растворяют в 20 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1) и нескольких каплях азотной кислоты уд. в. 1,4.

Раствор разбавляют горячей водой до объема 200 *мл* и в течение 10—15 мин. пропускают через него сероводород. Осадок отфильтровывают и фильтрат кипятят до удаления сероводорода. Затем вводят несколько капель азотной кислоты уд. в. 1,4 и кипятят еще несколько минут, после чего прибавляют 10—15 *мл* 20%-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют аммиаком в присутствии метилоранжа, прибавляют 25 *мл* муравьино-кислой смеси (7), разбавляют до объем 250 *мл* водой, нагревают до 70—80° и насыщают сероводородом.

Спустя неоколько часов осадок отфильтровывают, промывают промывной жидкостью (10) и растворяют в 20 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1). К раствору прибавляют 8 *мл* серной кислоты (1 : 3) и выпаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения раствор разбавляют водой до объема 20—30 *мл* и фильтруют. К раствору, объем которого вместе с промывными водами должен быть около 50 *мл*, прибавляют 10 *мл* раствора ртутно-роданистой соли (11), перемешивают и оставляют стоять на ночь. Затем осадок отфильтровывают через предварительно высушенный и взвешенный тигель Шотта, промывают осадок пять раз промывной жидкостью (12), высушивают при 110° и взвешивают.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$\% \, Zn = \frac{a \cdot 0{,}1289 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес в *г*;
0,1289 — фактор пересчета $Zn\,Hg(CNS)_4$ на Zn;
m — навеска в *г*.

Определение окиси алюминия

Сущность метода заключается в том, что при обработке алюминия концентрированным раствором хлорной меди алюминий благодаря своему положению в ряду напряжения переходит в раствор, вытесняя при этом металлическую медь, переходящую при избытке хлорной меди в CuCl, растворяющуюся в хлористом аммонии. Окись алюминия при этом остается нерастворенной.

Необходимые растворы

1. Хлорная медь.
2. Насыщенный раствор хлористого аммония.
3. Азотная кислота уд. в. 1,4 и (1 : 4).

4. Аммиак.
5. 0,1%-ный водный раствор сульфоализаринната.
6. Уксусная кислота.
7. Плавиковая кислота.
8. Смесь углекислого калия и натрия.
9. Метилрот.
10. 1%-ный раствор азотнокислого аммония.

Ход анализа

3—5 *г* стружек или кусок этого веса помещают в стакан емкостью 1 *л* и обрабатывают 70 *г* хлорной меди, 100 *мл* воды и 25 *мл* насыщенного раствора хлористого аммония. Стакан накрывают стеклом и по прекращении бурной реакции нагревают до полного разрушения металла. В раствор вводят азотную кислоту (1 : 4) до тех пор, пока раствор значительно не посветлеет, после чего фильтруют через плотный фильтр и промывают сначала горячей водой, а затем горячей азотной кислотой до исчезновения реакции на медь с аммиаком. Затем промывают горячей водой до тех пор, пока промывные воды, нейтрализованные в присутствии нескольких капель сульфоализарина аммиаком и снова подкисленные уксусной кислотой, не будут иметь розового окрашивания.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, сжигают и прокаливают. По охлаждении осадок обрабатывают несколькими каплями плавиковой кислоты и двумя-тремя каплями азотной кислоты уд. в. 1,4, выпаривают и прокаливают. Для очистки осадка от железа его сплавляют со смесью углекислого калия и натрия. Сплав выщелачивают водой, отфильтровывают выделившуюся гидроокись железа, фильтрат подкисляют соляной кислотой и в присутствии метилрота осаждают алюминий аммиаком. Гидроокись алюминия отфильтровывают через небольшой фильтр, промывают горячим раствором азотнокислого аммония, сжигают, прокаливают и взвешивают.

Содержание окиси алюминия вычисляют по формуле

$$\% \, Al_2O_3 = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — привес в *г*;
m — навеска в *г*.

Определение может быть закончено и при помощи ортооксихинолина. Для этого фильтрат от гидроокиси железа нейтрализуют в присутствии метилрота соляной кислотой и прибавляют избыток ее в две-три капли. Прибавляют 10 *мл* 2%-ного уксуснокислого раствора ортооксихинолина и 3 *г* уксуснокислого натрия. Нагревают до 70° и оставляют стоять при этой температуре, пока осадок не осядет на дно. Затем фильтруют, промывают горячей водой, растворяют осадок в 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и заканчивают определение объемным путем, как описано при определении магния в дуралюмине, с той лишь разницей, что титрование производят 0,025 *N* раствором бромат-бромида и 0,025 *N* раствором гипосульфита.

1 *мл* 0,025 *N* раствора бромат-бромида соответствует 0,000106 *г* Al_2O_3.

Определение марганца

Определение производится из навески в 1 *г* по методу Кольтгофа, описанному при определении марганца в дуралюмине.

Определение кальция

Сущность метода заключается в том, что сначала отделяют основную массу алюминия в виде алюминатов путем обработки металла щелочью, а затем при помощи сероводорода в аммиачной среде выделяют железо, марганец, медь и остатки алюминия. В полученном фильтрате осаждают кальций в виде оксалата. Реакция протекает по следующему уравнению:

$$(NH_4)_2C_2O_4 + CaCl_2 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

Необходимые растворы

1. 25%-ный раствор едкого натра.
2. 10%-ный раствор углекислого натрия.
3. Соляная кислота (1 : 1).
4. Азотная кислота уд. в. 1,4.
5. Метилрот.
6. Аммиак (свежеперегнанный).
7. Серная кислота (1 : 4).
8. Насыщенный раствор щавелевокислого аммония.
9. 0,05 *N* раствор перманганата.

Ход анализа

10 *г* стружек помещают в стакан емкостью 800 *мл* и небольшими порциями приливают 150 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. Когда реакция замедлится, раствор нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода. Затем раствор разбавляют горячей водой до объема 700 *мл*, прибавляют 10 *мл* 10%-ного раствора углекислого натрия и дают нерастворимому осадку осесть, после чего фильтруют через плотный фильтр и промывают 1%-ным горячим раствором углекислого натрия. Осадок растворяют на фильтре в 30 *мл* горячей соляной кислоты и 2—3 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, собирая раствор и промывные воды в стакан, в котором производилось разложение сплава.

Раствор нейтрализуют аммиаком, нагревают до кипения, прибавляют избыток аммиака в 2—5 *мл* и насыщают сероводородом. Дают осадку осесть, после чего его отфильтровывают и промывают 2%-ным свежеприготовленным раствором сернистого аммония. Фильтрат подкисляют соляной кислотой и кипятят до удаления сероводорода. Когда выпадет сера, прибавляют бромной воды и продолжают кипятить, пока не исчезнут окраска и запах брома. Раствор, если остается сера, фильтруют, нейтрализуют аммиаком в присутствии метилрота и кипятят 1—2 мин. Если выпадает осадок, его отфильтровывают.

Фильтрат в объеме 100 *мл* слегка подкисляют соляной кислотой, нагревают до кипения и прибавляют 10 *мл* кипящего насыщенного раствора щавелевокислого аммония. Затем по каплям при постоянном помешивании прибавляют аммиак до ясно чувствующегося запаха и оставляют на 1 час в теплом месте. Выделившийся осадок отфильтровывают спустя 10 час. через плотный фильтр и промывают 0,1%-ным холодным раствором щавелевокислого аммония. Фильтр с осадком подсушивают, осторожно сжигают и прокаливают.

Содержание кальция вычисляют по формуле

$$\% \, Ca = \frac{a \cdot 0{,}7146 \cdot 100}{m},$$

где a — вес CaO в *г*;

0,7146 — фактор пересчета CaO на Ca;

m — навеска в *г*.

Определение может быть закончено объемным путем. Для этого осадок промывают сначала 0,1%-ным холодным раствором щавелевокислого аммония, а затем 50 *мл* холодной воды. Фильтр с осадком помещают в стакан, приливают 15 *мл* горячей серной кислоты (1 : 4), 85 *мл* горячей воды и при температуре раствора 80° титруют 0,05*N* раствором перманганата.

1 *мл* 0,05*N* раствора перманганата соответствует 0,0010 *г* Ca:

$$\% \text{ Ca} = \frac{a \cdot T_{\text{Ca}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Ca} — титр раствора перманганата в *г* кальция;

m — навеска в *г*.

Определение магния

Фильтрат от щавелевокислого кальция упаривают до 100 *мл*, прибавляют 5 *мл* аммиака и в горячем растворе осаждают магний 5—10 *мл* 2%-ного спиртового раствора ортооксихинолина. Дальнейший анализ ведут так же, как описано при определении магния в дуралюмине.

2. АНАЛИЗ СПЛАВОВ ТИПА ДУРАЛЮМИН

Определение кремния

а) Кислотный метод

Определение по этому методу производится так же, как и при анализе металлического алюминия, с той лишь разницей, что навеску берут 1—2 *г* (1 *г* берут при содержании кремния больше 0,5%).

б) Щелочный метод [1]

Применяется при наличии щелочи, содержащей не более 0,001 *г* SiO_2 в 25 *мл* 30%-ного раствора, и при содержании кремния в сплаве не менее 0,5%.

Определение меди

Необходимые растворы

1. 20%-ный раствор едкого натра.
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Серная кислота (1 : 3).

Ход анализа

1—2 *г* стружек обрабатывают 20—40 *мл* 20%-ного раствора едкого натра, приливая его небольшими порциями. Когда реакция замедлится, раствор нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода (см. примечание 2, стр. 13). Затем разбавляют раствор 300 *мл* горячей воды, дают нерастворимому остатку отстояться, после чего фильтруют,

[1] Описание метода приводится в инструкции по анализу сплавов типа силумин.

промывают осадок горячей водой и растворяют на фильтре в 20 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в стакан емкостью 200 *мл*.

Раствор кипятят до удаления окислов азота, разбавляют до объема 150 *мл* теплой водой, приливают 4 *мл* серной кислоты (1 : 3) и подвергают раствор электролизу при перемешивании электролита. Электролиз (сила тока 1,5 А и напряжение 2—3 V) считается законченным, если вновь покрытая жидкостью часть электрода в течение 15 мин. не покроется слоем меди. По окончании электролиза, не выключая тока, промывают электроды водой из промывалки, постепенно опуская стакан; затем подставляют стакан с водой, после чего промывают катод спиртом, высушивают и взвешивают. Содержание меди вычисляют по формуле

$$\% \ Cu = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — полученный вес меди в *г*;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Определение меди может быть произведено также электролитическим способом, для чего 1—2 *г* мелкой стружки растворяют при слабом нагревании в смеси азотной и серной кислот [для 1 *г* берут 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1) + 20 *мл* серной кислоты (1 : 3); для 2 *г* берут 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1) + 35 *мл* серной кислоты (1 : 3)].

2. В том случае, когда медь присутствует в виде примеси, как, например, в сплаве АМц, 5 *г* стружек растворяют в 100 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Раствор разбавляют до объема 200 *мл* горячей водой и насыщают сероводородом. Дают осадку осесть, затем его отфильтровывают, промывают сероводородной водой и растворяют при нагревании в 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Образовавшуюся каплю отфильтровывают, собирая фильтрат и промывные воды в стакан емкостью 200 *мл*. К раствору прибавляют 4 *мл* серной кислоты (1 : 3), разбавляют до объема 100 *мл* теплой водой и подвергают раствор электролизу.

Иодометрический способ

Сущность метода заключается в том, что при действии иодистого калия на соли окиси меди в слабокислом растворе образуется иодистая медь и выделяется свободный иод, который оттитровывают гипосульфитом:

$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + J_2 + 2K_2SO_4$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Необходимые растворы

1. 20%-ный раствор едкого натра.
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Аммиак.
4. 50%-ная уксусная кислота.
5. 10%-ный раствор иодистого калия.
6. 0,05*N* раствор гипосульфита.

Для установки титра гипосульфита по меди навеску химически чистой меди в 0,1 *г* растворяют в 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Кипячением удаляют окислы азота и в дальнейшем поступают так же, как при анализе образца.

Титр раствора гипосульфита по меди вычисляют по формуле

$$\% \ Cu = \frac{a}{b},$$

где a — навеска металлической меди в *г*;

b — количество раствора гипосульфита в *мл*, затраченного на титрование.

7. Раствор крахмала.

Ход анализа

1—2 *г* стружек обрабатывают 20—40 *мл* 20%-ного раствора едкого натра, приливая его небольшими порциями. Когда реакция замедлится, раствор нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода, прибавляют 200 *мл* горячей воды и дают нерастворимому остатку отстояться. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре в 20 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл*.

Раствор кипятят до полного удаления окислов азота, прибавляют аммиак до образования комплекса аммиачного соединения меди и кипятят для удаления могущего быть избытка аммиака. Затем прибавляют 10 *мл* 50%-ной уксусной кислоты, 1 *г* фтористого натрия и кипятят несколько минут. К подготовленному таким путем раствору, объем которого должен быть около 50 *мл*, прибавляют после охлаждения 15—20 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия. Закрывают колбу пробкой и через 2—3 мин. титруют 0,05N раствором гипосульфита в присутствии крахмала до исчезновения синего окрашивания. Крахмал прибавляют в конце титрования в количестве 3 *мл*.

Содержание меди вычисляют по формуле

$$\% \text{ Cu} = \frac{a \cdot T_{\text{Cu}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора гипосульфита в *мл*, затраченного на титрование;

T_{Cu} — титр раствора гипосульфита в *г* меди;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Необходимо избегать избытка аммиака при нейтрализации. Окислы азота должны совершенно отсутствовать.

2. При проведении особо точных анализов рекомендуется, независимо от применяемого метода (электролитического или иодометрического), вводить в раствор, полученный при разрушении сплава щелочью, 15—20 *мл* 5%-ного раствора сернистого натрия и фильтровать после полного просветления раствора.

Определение железа

Сущность метода заключается в том, что раствор хлорного железа, полученный при растворении гидроокиси железа в соляной кислоте, восстанавливают раствором хлористого олова в хлористое железо, которое титруют раствором марганцевокислого калия в присутствии смеси Рейнгардта. Избыток хлористого олова окисляют раствором сулемы.

Весь процесс выражается следующими уравнениями:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

$$5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl = 5FeCl_3 + KCl + MnCl_2 + 4H_2O$$

Необходимые растворы

1. Насыщенная бромом вода.
2. Аммиак.
3. Соляная кислота (1 : 1).

4. Раствор хлористого олова.
5. Насыщенный раствор сулемы.
6. Смесь Рейнгардта.
7. 0,05*N* раствор марганцевокислого калия.

Ход анализа

Раствор, освобожденный электролизом от меди, выпаривают до объема 150 *мл*, прибавляют 20—25 *мл* бромной воды и спустя 5—10 мин. нейтрализуют аммиаком до появления осадка. Раствор с выпавшим осадком после прибавления избытка аммиака в несколько капель нагревают до исчезновения запаха брома. Затем осадок отфильтровывают через неплотный фильтр, промывают горячей водой и растворяют на фильтре в 20 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая раствор в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*.

К горячему, выпаренному до 20 *мл* раствору добавляют по каплям раствор хлористого олова до исчезновения желтой окраски, а затем прибавляют еще одну-две капли. Обмыв стенки колбы небольшим количеством воды, раствор быстро охлаждают, прибавляют 5 *мл* раствора сулемы, перемешивают в течение 1—2 мин., после чего разбавляют водой до объема 250 *мл*, прибавляют 25 *мл* смеси Рейнгардта и титруют перманганатом.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора перманганата в *мл*, затраченного на титрование;
T_{Fe} — титр раствора перманганата в *г* железа;
m — навеска в *г*.

Определение может быть также произведено по ускоренному методу, приведенному при анализе силумина на стр. 32.

Определение магния

а) Метод для рядовых анализов

(С помощью фосфорнокислого аммония)

$$MgCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4 + 2NH_4Cl + H_2O$$

$$2Mg(NH_4)PO_4 \text{ (при прокаливании)} = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Необходимые растворы

1. 10%-ный раствор двузамещенного фосфорнокислого аммония.
2. Аммиак.
3. Соляная кислота (1 : 1).

Ход анализа

Фильтрат по отделении железа и марганца слабо подкисляют соляной кислотой (1 : 1), после охлаждения прибавляют 20—25 *мл* 10%-ного раствора фосфорнокислого аммония и при постоянном перемешивании медленно прибавляют аммиак до щелочной реакции. Затем прибавляют еще 10 *мл* аммиака на каждые 100 *мл* раствора, перемешивают и оставляют стоять не менее 3 час. Осадок отфильтровывают через

плотный фильтр, промывают холодным разбавленным аммиаком (5 : 95), высушивают в тигле, осторожно озоляют фильтр, прокаливают и взвешивают. Содержание магния вычисляют по формуле

$$\%Mg = \frac{a \cdot 0{,}2184 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес пирофосфата магния в *г*;
0,2184 — фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на Mg;
m — навеска в *г*.

Примечание. Рекомендуется осадок $Mg_2P_2O_7$ проверить на содержание марганца. Для этого его растворяют в смеси кислот, приведенной при определении марганца по методу Кольтгофа, и в полученном растворе определяют марганец по этому же методу. Найденное количество марганца, пересчитанное на $Mn_2P_2O_7$ умножением на 2,58, вычитают из полученного привеса и разность пересчитывают на магний по формуле, приведенной выше.

б) Метод для арбитражных анализов

Необходимые растворы

1. 20%-ный раствор едкого натра.
2. Соляная кислота (1 : 1).
3. Азотная кислота (1 : 1).
4. Аммиак.
5. Сернистый аммоний.
6. Насыщенный и 0,1%-ный раствор щавелевокислого аммония.
7. 10%-ный двузамещенный фосфорнокислый аммоний.
8. Метилрот.

Ход анализа

2 *г* стружек обрабатывают 40 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. По окончании бурной реакции раствор нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода. Затем добавляют 250—300 *мл* горячей воды, перемешивают, дают нерастворимому остатку отстояться, после чего его отфильтровывают через плотный фильтр и промывают горячей водой.

Осадок растворяют на фильтре в 30 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1) и 5—6 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, собирая раствор и промывные воды в стакан, в котором производилось разложение сплава. Раствор нейтрализуют аммиаком, нагревают до кипения, прибавляют избыток аммиака в 2—5 *мл* и насыщают сероводородом. Дают осадку осесть, после чего его отфильтровывают и промывают свежеприготовленным 2%-ным раствором сернистого аммония.

Фильтрат подкисляют соляной кислотой и кипятят до удаления сероводорода. Когда выпадет сера, прибавляют бромной воды и продолжают кипятить, пока не исчезнут окраска и запах брома. Раствор фильтруют; если остается осадок серы, нейтрализуют аммиаком в присутствии метилрота и кипятят 1—2 мин. Если выпадет осадок, его отфильтровывают. Фильтрат слегка подкисляют соляной кислотой, нагревают до кипения и прибавляют 10 *мл* кипящего насыщенного раствора щавелевокислого аммония. Затем по каплям при постоянном помешивании прибавляют аммиак до ясно чувствующегося запаха и оставляют на 1 час стоять в теплом месте.

Спустя 10 час. осадок оксалата кальция отфильтровывают и промывают 0,1%-ным холодным раствором щавелевокислого аммония. Фильтрат слабо подкисляют соляной кислотой (1 : 1), по охлаждении

прибавляют 20—25 *мл* 10%-ного раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония и при постоянном помешивании медленно прибавляют аммиак до щелочной реакции. Затем добавляют еще 10 *мл* аммиака на каждые 100 *мл* раствора, перемешивают и оставляют стоять не менее 3 час. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают холодным разбавленным аммиаком (5 : 95) и растворяют в 20 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 4).

Раствор нейтрализуют аммиаком и снова подкисляют несколькими каплями соляной кислоты. Затем прибавляют 5 *мл* 10%-ного раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония и в условиях, указанных выше, магний снова выделяют. Осадок отфильтровывают спустя не менее 3 час., промывают 5%-ным аммиаком до исчезновения реакции на Cl' в промывных водах, сушат, осторожно сжигают и прокаливают. Содержание магния вычисляют по формуле

$$\% \, Mg = \frac{a \cdot 0{,}2184 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес пирофосфата магния в *г*;
0,2184 — фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на Mg;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Рекомендуется прокаленный осадок $Mg_2P_2O_7$ проверить на марганец (см. примечание на стр. 15).

3. Если содержание марганца или железа превышает 0,8%, то при проведении особо точных анализов рекомендуется сернистые осадки переосадить.

в) Определение магния при помощи ортооксихинолина

Способ 1. Сущность способа заключается в том, что после отделения алюминия путем обработки сплава щелочью остающиеся в нерастворимом остатке марганец и железо выделяют при помощи брома в аммиачной среде. Затем ортооксихинолином в уксуснокислой среде отделяют от магния медь, а при анализе некоторых сплавов и никель. В полученном фильтрате после прибавления аммиака определение магния производится также при помощи ортооксихинолина объемным способом, основанным на том, что к образовавшемуся свободному ортооксихинолину при растворении оксихинолата магния в соляной кислоте

$$Mg(C_9H_6ON)_2 + 2HCl = 2C_9H_7ON + MgCl_2$$

прибавляют бромат-бромид, который в кислой среде выделяет свободный бром

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O,$$

реагирующий с ортооксихинолином по уравнению

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5Br_2ON + 2HBr.$$

Так как конец реакции трудно заметить, бромат-бромид вводится с некоторым избытком, определяемым затем иодометрически. Для этого вводится иодистый калий, с которым свободный бром вступает в реакцию, выделяя свободный иод

$$Br_2 + 2KJ = 2KBr + J_2$$

Выделившийся иод определяют путем титрования гипосульфитом в присутствии крахмала.

Необходимые растворы

1. 20%-ный раствор едкого натра.
2. Азотная кислота (1 : 1).

3. Аммиак.
4. Насыщенная бромом вода.
5. Соляная кислота (1 : 1).
6. Уксуснокислый аммоний.
7. 2%-ный спиртовый раствор ортооксихинолина.
8. 1%-ный водный раствор индигокармина.
9. 10%-ный раствор иодистого калия.
10. Раствор крахмала.
11. 0,1*N* раствор гипосульфита.
12. 0,1*N* раствор бромат-бромида.

ДЕП

Ход анализа

1—2 *г* стружек (2 *г* берут при содержании магния меньше 0,5%) обрабатывают 20—40 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. Когда реакция замедлится, раствор нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода, разбавляют до объема 300 *мл* горячей водой и дают нерастворимому остатку осесть. Затем фильтруют, промывают осадок горячей водой и растворяют его на фильтре в 25 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1).

К раствору прибавляют 20 *мл* бромной воды, затем спустя 5—10 мин. нейтрализуют аммиаком до появления осадка и вводят избыток аммиака в несколько капель. Раствор с выпавшим осадком железа и марганца нагревают до удаления запаха брома, затем фильтруют через неплотный фильтр и промывают осадок горячей водой [1]. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1) до исчезновения окраски от аммиачного комплекса меди и прибавляют избыток соляной кислоты (1 : 1) в 4 капли. Затем прибавляют 5 *г* уксуснокислого аммония и при перемешивании осаждают медь, а также и никель 2%-ным спиртовым раствором ортооксихинолина.

Раствор с выпавшим осадком нагревают до 70° и спустя 5 мин. фильтруют и промывают горячей водой. В полученном фильтрате выделяют магний прибавлением 10 *мл* аммиака и, если раствор имеет слабо желтую окраску, прибавляют еще некоторое количество раствора ортооксихинолина.

Раствор с осадком нагревают до 70° и спустя 5 мин. фильтруют и тщательно отмывают избыток ортооксихинолина горячей водой. Промытый осадок растворяют на фильтре в 25 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*. К раствору после охлаждения в присутствии двух-трех капель индигокармина прибавляют 0,1*N* раствор бромат-бромида до перехода окраски раствора из синей в желтую. Убедившись в достаточном количестве бромата прибавлением новой порции индигокармина, вводят избыток бромата в несколько миллилитров. Затем прибавляют 10 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия, закрывают колбу пробкой и через 2—3 мин. титруют раствором гипосульфита в присутствии крахмала до исчезновения синего окрашивания. Крахмал прибавляют в конце титрования в количестве 3 *мл*.

Содержание магния вычисляют по формуле

$$\%\,Mg = \frac{(a - b \cdot c)\, T_{Mg} \cdot 100}{m},$$

где a — количество введенного раствора бромат-бромида в *мл*

ЛЕНИНГРАДСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА БССР
Инв. No

[1] Осадок может быть использован для определения железа.

ЛЕНИНГРАДСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА БССР

b — количество раствора гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;

c — соотношение между растворами бромата и гипосульфита;

T_{Mg} — титр раствора бромата в *г* магния;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. В особо точных анализах рекомендуется осадок оксихинолата магния высушить, осторожно озолить с 2 *г* химически чистой щавелевой кислоты и прокалить. Затем осадок растворяют в 20 *мл* соляной кислоты (1 : 2) и полученный раствор проверяют на марганец при помощи брома в аммиачной среде. В случае выделения осадка его отфильтровывают и в фильтрате снова выделяют магний при помощи ортооксихинолина, как описано выше, заканчивая определение объемным путем.

2. В том случае, когда в сплаве отсутствует марганец, определение магния ведут следующим путем. Азотнокислый раствор меди, железа, никеля и магния, полученный при растворении нерастворимого в щелочи остатка, нейтрализуют аммиаком до появления осадка, который растворяют затем прибавлением по каплям соляной кислоты (1 : 1), после чего вводят 5 *г* уксуснокислого аммония. В дальнейшем анализ ведут так же, как описано выше.

3. Если содержание марганца или железа превышает 0,8%, то при проведении особо точных анализов рекомендуется осадок указанных металлов, выделенный с помощью брома, переосадить.

Способ 2. Сущность способа заключается в том, что после отделения основной массы алюминия путем обработки сплава щелочью остающиеся в нерастворимом остатке медь, марганец, а при анализе некоторых сплавов и никель выделяют в виде комплексных соединений при помощи пиридина и роданистого аммония. Благодаря основным свойствам пиридина от магния одновременно отделяются также железо и остатки алюминия в виде гидроокисей. В фильтрате от указанных компонентов определение магния производится при помощи ортооксихинолина.

Необходимые растворы

1. 20%-ный раствор едкого натра.
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Аммиак.
4. Пиридин.
5. Роданистый аммоний.
6. Промывная жидкость: 20 *г* роданистого аммония, 80 *мл* пиридина и 900 *мл* воды.
7. 2%-ный спиртовый раствор ортооксихинолина.
8. Соляная кислота (1 : 1).
9. 1%-ный водный раствор индигокармина.
10. 10%-ный раствор иодистого калия.
11. 0,1*N* раствор бромат-бромида.
12. Раствор крахмала.
13. 0,1*N* раствор гипосульфита.

Ход анализа

1 *г* стружек обрабатывают 25 *мл* 20%-ного раствора едкого натра, прибавляя его небольшими порциями. Когда реакция замедлится, раствор нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода. Затем раствор разбавляют до объема 200 *мл* горячей водой, дают нерастворимому остатку осесть, после чего фильтруют, промывают осадок горячей водой и растворяют его в 25 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в стакан емкостью 200 *мл*.

Раствор нейтрализуют аммиаком до появления осадка в виде мути, который растворяют затем в нескольких каплях азотной кислоты (1 : 1). После охлаждения раствор, объем которого не должен быть больше 75 *мл*, нейтрализуют пиридином и прибавляют избыток его в 4—5 *мл*. Затем вводят 2 *г* роданистого аммония, перемешивают и оставляют стоять на 25—30 мин., часто перемешивая раствор. Выделившийся осадок отфильтровывают в вытяжном шкафу и промывают холодной промывной жидкостью (6).

К фильтрату добавляют 5—10 *мл* аммиака, нагревают в вытяжном шкафу до 70° и осаждают магний небольшим избытком 2%-ного спиртового раствора ортооксихинолина, заканчивая определение, как в первом способе. Для определения магния по этому способу нужно применять пиридин лишь высокого качества, что необходимо для количественного отделения марганца.

Определение марганца

а) Метод Кольтгофа

Сущность метода заключается в том, что двухвалентный марганец окисляется надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра как катализатора до марганцевой кислоты, которую затем восстанавливают смесью растворов мышьяковистокислого натрия и нитрита натрия.

Необходимые растворы

1. Смесь кислот: 2400 *мл* серной кислоты (1 : 5), 1000 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 500 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7.
2. Раствор азотнокислого серебра: 17 *г* азотнокислого серебра на 1 *л* воды.
3. 25%-ный раствор персульфата аммония.
4. Раствор хлористого натрия: 12 *г* хлористого натрия на 1 *л* воды.
5. Серная кислота (1 : 2).
6. Титрованный раствор смеси Na_3AsO_3 и $NaNO_2$.

Ход анализа

1 *г* стружек помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл* и растворяют в 30 *мл* смеси кислот (1). После растворения удаляют кипячением окислы азота, прибавляют 50 *мл* холодной воды, 5 *мл* раствора азотнокислого серебра (2) и 10 *мл* раствора персульфата аммония (3), нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин., после чего быстро охлаждают, прибавляют 5 *мл* раствора хлористого натрия (4), 10 *мл* серной кислоты и тотчас же титруют раствором Na_3AsO_3 и $NaNO_2$, прибавляя его в конце титрования медленно по каплям до исчезновения розовой окраски. Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \ Mn = \frac{a \cdot T_{Mn} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора Na_3AsO_3 и $NaNO_2$, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Mn} — титр раствора Na_3AsO_3 и $NaNO_2$ в *г* марганца;

m — навеска в *г*.

б) Висмутатный метод

Сущность метода заключается в том, что висмутат натрия $NaBiO_3$ в азотнокислом или сернокислом растворе окисляет марганец до марганцевой кислоты, которую восстанавливают солью Мора, вводимой с избытком. Избыток соли Мора оттитровывают раствором перманганата.

Реакции могут быть выражены следующими уравнениями:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 =$$
$$= 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$
$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 16HNO_3 =$$
$$= 2Mn(NO_3)_2 + K_2SO_4 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe(NO_3)_3 + 8H_2O$$

Необходимые растворы

1. Смесь кислот: 200 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, 200 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 600 *мл* воды.
2. *Азотная кислота (1 : 3).*
3. Раствор сернистокислого натрия.
4. Разбавленная азотная кислота: 3 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 на 100 *мл* воды.
5. 0,03 *N* раствор соли Мора.
6. 0,03*N* раствор марганцевокислого калия.
7. Висмутат натрия.

Ход анализа

1 *г* стружек растворяют при нагревании в 30 *мл* смеси кислот. После растворения удаляют кипячением окислы азота. Раствор разбавляют 50 *мл* азотной кислоты (1 : 3), прибавляют 0,5 *г* висмутата натрия и кипятят 2—3 мин. Затем осторожно по каплям прибавляют раствор сернистокислого натрия до просветления раствора и кипятят 5 мин., после чего раствор охлаждают и снова прибавляют 0,5 *г* висмутата натрия.

Раствор перемешивают 1—2 мин. и фильтруют через тигель Шотта. Осадок промывают разбавленной азотной кислотой (4) до полного исчезновения розовой окраски в промывных водах. К фильтрату прибавляют титрованный раствор соли Мора до обесцвечивания раствора и после прибавления небольшого избытка его титруют раствором перманганата до слаборозового окрашивания.

В другую колбу вводят столько соли Мора, сколько было дано при определении марганца в образце, и титруют тем же раствором перманганата.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \ Mn = \frac{(a-b) \cdot T_{Fe} \cdot 0{,}1968}{m},$$

где a — количество раствора перманганата в *мл*, эквивалентное количеству соли Мора, затраченному на титрование,

b — количество раствора перманганата, затраченного на титрование избытка соли Мора, в *мл*;

T_{Fe} — титр раствора перманганата по железу;

m — навеска в *г*.

Определение цинка

Определение производится по ртутно-родановому методу так же, как и при анализе металлического алюминия, с той лишь разницей, что навеску берут в 3—5 *г* и растворяют ее в 60—100 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. Кроме того, осадок сернистой меди, марганца и цинка растворяют в 30—40 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1). Раствор по прибавлении 20 *мл* серной кислоты (1 : 1) выпаривают до паров SO_3, разбавляют водой до объема 200 *мл*, насыщают сероводородом и в дальнейшем поступают так же, как при определении цинка в металлическом алюминии.

Определение титана

Метод основан на способности титана давать с перекисью водорода в сернокислом растворе желтую окраску.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 4).
2. 3%-ный раствор перекиси водорода.
3. Стандартный раствор титана.

Ход анализа

1 *г* стружек растворяют при нагревании в 60 *мл* серной кислоты (1 : 4) (при растворении рекомендуется поддерживать постоянный объем раствора, добавляя воду). По растворении отфильтровывают нерастворившуюся медь, собирая раствор в мерную колбу емкостью 250 *мл*, и определяют титан колориметрически. Для этого в колориметрический цилиндр емкостью 100 *мл* отбирают пипеткой 50 *мл* испытуемого раствора, прибавляют 5 *мл* перекиси водорода и перемешивают.

В другой цилиндр такой же емкости наливают 12 *мл* серной кислоты (1 : 4), 5 *мл* перекиси водорода и 30 *мл* воды, после чего из микробюретки прибавляют стандартный раствор титана до тех пор, пока окраска в обоих цилиндрах почти сравняется. Затем добавлением в сравнительный раствор новой порции стандартного раствора и воды делают окраску и объем в обоих цилиндрах одинаковыми.

Содержание титана вычисляют по формуле

$$\% \ Ti = \frac{a \cdot c \cdot m_1 \cdot 100}{m_2 \cdot d},$$

где a — количество стандартного раствора, затраченного на колориметрирование, в *мл*;
c — концентрация стандартного раствора, выраженная в *г* титана на 1 *мл* раствора;
m_1 — разведение испытуемого раствора, выраженное в *мл*;
m_2 — количество испытуемого раствора, взятого для колориметрирования, в *мл*;
d — навеска в *г*.

Определение никеля

Сущность метода заключается в том, что никель осаждается диметилглиоксимом из растворов своих солей в виде красного осадка — никельдиметилглиоксима:

$$NiCl_2 + 2C_4H_8N_2O_2 + 2NH_4OH = C_8H_{14}N_4O_4Ni + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. 50%-ный раствор винной кислоты.
4. Аммиак.
5. 1%-ный спиртовый раствор диметилглиоксима.

Ход анализа

1 *г* стружек растворяют в 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 5 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Раствор фильтруют, прибавляют 20 *мл* 50%-ного раствора винной кислоты, нейтрализуют аммиаком, снова подкисляют несколькими каплями соляной кислоты (1 : 1), нагревают почти до кипения и прибавляют сперва 20 *мл* 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима, а затем аммиака до остающегося аммиачного запаха.

Раствор с выпавшим осадком диметилглиоксима никеля нагревают в течение 15—20 мин., затем осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1 : 1), прибавляют 5 *мл* винной кислоты, 10 *мл* раствора диметилглиоксима и в условиях, указанных выше, производят переосаждение.

Раствор нагревают в течение 15—20 мин., а затем осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают горячей водой, завертывают еще в один фильтр, осторожно озоляют во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают.

Содержание никеля вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ni} = \frac{a \cdot 0{,}7858 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес NiO в *г*;
0,7858 — фактор пересчета NiO на Ni;
m — навеска в *г*.

Осадок диметилглиоксима никеля можно также отфильтровать через взвешенный тигель Шотта, промыть горячей водой и высушить при 110—115° до постоянного веса.

Содержание никеля определяют по формуле

$$\% \text{ Ni} = \frac{a \cdot 0{,}2032 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес оксима никеля в *г*;
0,2032 — фактор пересчета оксима никеля на никель;
m — навеска в *г*.

Примечание. Для определения никеля может быть также использован фильтрат от кремневой кислоты. В том случае, когда никель присутствует в сплаве в виде примеси, определение проводят следующим путем: 5 *г* стружек растворяют в 20%-ном растворе едкого натра. Нерастворимый остаток отфильтровывают, растворяют в азотной кислоте и выделяют медь электролизом.

Раствор, освобожденный электролизом от меди, выпаривают до паров серной кислоты и фильтруют. В полученном фильтрате в присутствии винной кислоты выделяют никель при помощи диметилглиоксима. Осадок переосаждают и заканчивают определение, как указано выше.

Определение свинца и кремния в алюминиевых сплавах из одной навески

Сущность метода состоит в выделении свинца в виде сульфата. Одновременно со свинцом выделяется кремневая кислота. Для отделения свинца полученный осадок после отфильтровывания растворяют в го-

рячем насыщенном растворе уксуснокислого аммония. Из уксуснокислого раствора свинец снова осаждают бихроматом калия. Определение свинца заканчивают весовым путем — взвешиванием осадка бихромата свинца или объемным — титрованием гипосульфитом. Определение кремния заканчивают обычно.

Основные реакции выражаются следующими уравнениями:

$$2PbSO_4 + 2(NH_4)_2C_2H_3O_2 + 2NH_4OH =$$
$$= O\begin{matrix}\diagup Pb - C_2H_3O_2\\ \diagdown Pb - C_2H_3O_2\end{matrix} + 2(NH_4)_2SO_4 + H_2O \quad (1)$$

$$O\begin{matrix}\diagup Pb - C_2H_3O_2\\ \diagdown Pb - C_2H_3O_2\end{matrix} + 2H_2CrO_4 =$$
$$= 2PbCrO_4 + 2CH_3COOH + H_2O \quad (2)$$

При объемном окончании анализа осадок бихромата свинца растворяют в соляной кислоте и добавляют иодистый калий. Хромовая кислота восстанавливается с выделением эквивалентного количества иода, которое оттитровывают гипосульфитом.

Реакция выражается следующим уравнением:

$$2PbCrO_4 + 6KJ + 8H_2SO_4 =$$
$$= 2PbSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 8H_2O + 3J_2 \quad (3)$$
$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ \quad (4)$$

Необходимые растворы

1. Смесь кислот: к 200 *мл* воды приливают 50 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, по охлаждении добавляют 150 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 50 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4.

2. Разбавленная серная кислота (1 : 100).

3. Раствор уксуснокислого аммония: готовят насыщенный раствор уксуснокислого аммония и при употреблении разбавляют его водой в отношении 1 : 2; полученный раствор подкисляют 30 *мл* уксусной кислоты на 1 *л*.

4. 5%-ный раствор бихромата калия.

5. Разбавленный уксуснокислый аммоний для промывания осадка: *50 мл насыщенного раствора уксуснокислого аммония разбавляют* 1 *л* дестиллированной воды.

6. 0,05*N* раствор гипосульфита: 12,5 *г* $Na_2S_2O_3$ и 0,1 *г* соды растворяют в 1 *л* прокипяченной и охлажденной воды. 1 *мл* 0,05 *N* раствора гипосульфита соответствует 0,00345 *г* свинца.

7. Солянокислая смесь: 500 *мл* насыщенного раствора хлористого натрия смешивают со 150 *мл* соляной кислоты (1 : 1).

8. Раствор крахмала: 0,5 *г* растворимого крахмала смешивают с 50 *мл* холодной воды и вливают в 200 *мл* горячей воды. Раствор кипятят 1 мин.

Ход анализа

Навеску алюминиевого сплава в 2—5 *г* растворяют в 80—120 *мл* смеси кислот в стакане емкостью 500 *мл*; по растворении стружки раствор переливают в фарфоровую чашку и выпаривают до появления белых паров SO_3. Охлажденный остаток смачивают 200—300 *мл* горячей

воды и нагревают 10 мин. Выделившийся осадок кремневой кислоты и сульфата свинца отфильтровывают через плотный фильтр с синей лентой, промывают 10 раз горячей водой. Осадок вместе с фильтром помещают в фарфоровую чашку, содержащую 20—30 *мл* воды, фильтр разрывают палочкой на мелкие куски, добавляют 50—30 *мл* раствора уксуснокислого аммония и нагревают при помешивании. Раствор отфильтровывают через слабый фильтр и промывают всю массу 10 раз горячей водой.

Определение кремния

Кремневую кислоту, оставшуюся в осадке вместе с фильтром, прокаливают до SiO_2 в платиновом тигле. Полученный осадок обрабатывают плавиковой и серной кислотами обычно.

Содержание кремния вычисляют по формуле

$$\% \text{ Si} = \frac{(a-b)\cdot 0{,}4672\cdot 100}{m},$$

где a — вес остатка SiO_2 до обработки плавиковой кислотой в *г*;
b — вес остатка после обработки плавиковой кислотой в *г*;
m — навеска в *г*;
0,4672 — фактор пересчета на кремний.

Определение свинца весовым методом

Фильтрат, содержащий свинец в виде уксуснокислого свинца, подкисляют 2 *мл* CH_3COOH, нагревают до кипения и осаждают свинец 10 *мл* 5%-ного раствора бихромата калия. Раствор с выпавшим осадком нагревают 10 мин., затем охлаждают, фильтруют через предварительно взвешенный тигель Шотта № 4, промывают осадок горячей водой и затем высушивают при 105°.

Содержание свинца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Pb} = \frac{a\cdot 0{,}6411\cdot 100}{m},$$

где a — привес бихромата свинца в *г*;
m — навеска в *г*;
0,6411 — фактор пересчета на свинец.

Определение свинца объемным методом

Раствор с осадком бихромата свинца отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 10 раз теплым разбавленным раствором уксуснокислого аммония, а затем 5 раз горячей водой. К воронке с осадком подставляют колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл* и растворяют осадок на фильтре в 40—50 *мл* горячей солянокислой смеси. Фильтр тщательно промывают горячей водой. Раствор охлаждают, добавляют затем 0,5—1 *г* иодистого калия, предварительно растворенного в 20 *мл* воды, и закрывают колбу. Спустя 3 мин. выделившийся иод оттитровывают 0,05N раствором гипосульфита в присутствии крахмала как индикатора.

Содержание свинца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Pb} = \frac{a\cdot T_{Pb}\cdot 100}{m},$$

где a — количество гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;
T_{Pb} — титр гипосульфита, выраженный в *г* свинца;
m — навеска в *г*.

Титр гипосульфита устанавливают по металлическому свинцу, для чего навеску металлического свинца в 1 *г* растворяют в 50—60 *мл* HNO_3 уд. в. 1,2; раствор переливают в литровую мерную колбу и добавляют водой до метки. Из мерной колбы отбирают пипеткой часть раствора, сгущают его до объема 2—3 *мл*, подкисляют 2—3 *мл* уксусной кислоты, добавляют 15—20 *мл* уксуснокислого аммония (раствор 3) и осаждают свинец в вышеописанных условиях.

Определение свинца заканчивают титрованием гипосульфитом. Титр раствора гипосульфита вычисляют по формуле

$$T_{Na_2S_2O_3} = \frac{m}{a},$$

где a — количество раствора гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;
m — навеска в *г* свинца.

Определение свинца плюмбатным методом

Свинец осаждают серной кислотой. Выделившийся сульфат свинца отфильтровывают, растворяют в уксуснокислом аммонии для отделения от кремневой кислоты и вновь осаждают свинец молибденовокислым аммонием в виде $PbMoO_4$.

Свинец выделяют в виде сульфата, как описано в предыдущем способе; после промывания растворяют его в горячем растворе уксуснокислого аммония (лучше вместе с фильтром растворение производить в стакане, из которого выделился осадок сернокислого свинца). Осадок (кашицу) отфильтровывают и промывают водой.

Полученный раствор подщелачивают аммиаком, нагревают и свинец осаждают 20 *мл* 5%-ного раствора молибденовокислого аммония. Раствор с выпавшим осадком оставляют отстаиваться 30 мин., фильтруют, промывают водой. Промытый осадок прокаливают при температуре 650° и взвешивают, как $PbMoO_4$.

Содержание свинца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Pb} = \frac{a \cdot 0{,}5642 \cdot 100}{m},$$

где a — вес осадка молибденовокислого свинца в *г*;
m — навеска в *г*;
0,5642 — фактор пересчета $PbMoO_4$ на Pb.

3. АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ТИПА 220

Определение магния

Сущность метода заключается в том, что магний, остающийся при обработке сплава щелочью в нерастворимом остатке, медленно выделяют в виде фосфата, помещая стакан с раствором соли магния в закрытый сосуд, в котором воздух насыщен аммиаком.

Необходимые растворы

1. 20- и 1%-ный раствор едкого натра.
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Раствор фенолфталеина.
4. 25%-ный раствор двузамещенного фосфорнокислого аммония.
5. Аммиак.
6. Соляная кислота (1 : 4 и 1 : 1).

Ход анализа

0,5 *г* стружек обрабатывают 20 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. По окончании бурной реакции раствор нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода и разбавляют горячей водой до объема 200 *мл*. Дают нерастворимому остатку отстояться, затем фильтруют, промывают осадок 1%-ным горячим раствором едкого натра и растворяют его при нагревании в 25 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в стакан емкостью 400 *мл*.

К раствору прибавляют 5—6 *мл* 25%-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют аммиаком в присутствии двух-трех капель фенолфталеина и снова подкисляют несколькими каплями соляной кислоты уд. в. 1,19. Затем прибавляют 20 *мл* 10%-ного двузамещенного раствора фосфорнокислого аммония и подвергают раствор механическому перемешиванию с одновременным поглощением газообразного аммиака.

Для этой цели может быть использован эксикатор, в крышке которого имеется отверстие для мешалки. Наливают в эксикатор аммиак, помещают стакан с раствором на подставку и при помощи механической мешалки перемешивают раствор до тех пор, пока он не станет красным. Затем прибавляют по 10 *мл* аммиака на каждые 100 *мл* раствора и перемешивают еще несколько минут. Раствор с осадком оставляют стоять на холоду не менее 3 час., после чего фильтруют через плотный фильтр и промывают 2,5%-ным аммиаком.

Промытый осадок растворяют в 20 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 4), собирая раствор и промывные воды в стакан емкостью 300 *мл*. Прибавляют 1—2 *мл* 25%-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствор аммиаком и снова подкисляют несколькими каплями соляной кислоты. Затем прибавляют 5 *мл* 10%-ного двузамещенного раствора фосфорнокислого аммония и в условиях, указанных выше, снова выделяют магний. Спустя 3—4 часа осадок отфильтровывают и промывают 2,5%-ным аммиаком до исчезновения реакции на Cl' в промывных водах. Осадок сушат, осторожно сжигают и прокаливают.

Содержание магния вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mg} = \frac{a \cdot 0{,}2184 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес пирофосфата магния в *г*;
0,2184 — фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на магний;
m — навеска в *г*.

Примечание. Метод применяется к сплавам, в которых марганец отсутствует или содержится в виде примеси. В последнем случае прокаленный осадок проверяют на содержание марганца по методу Кольтгофа. Найденное количество марганца, перечисленное на $Mn_2P_2O_7$ умножением на 2,58, вычитают из полученного привеса и разность перечисляют на магний по формуле, приведенной выше.

Определение кремния и железа

Определение производится так же, как и при анализе металлического алюминия, с той лишь разницей, что титрование железа производят после предварительного восстановления его с помощью хлористого олова (см. анализ алюминиево-железной лигатуры, стр. 73).

Определение меди

5 *г* стружек растворяют в 100—125 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Раствор разбавляют горячей водой до объема 300 *мл* и насыщают

сероводородом. Дают осадку осесть, затем его отфильтровывают, промывают водой, насыщенной сероводородом, и растворяют при нагревании в 25 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Образовавшуюся кашицу отфильтровывают, собирая раствор и промывные воды в стакан емкостью 200 *мл*. К раствору прибавляют 4 *мл* серной кислоты (1 : 3) и выделяют медь электролизом.

Определение бериллия

Сущность метода заключается в том, что при насыщении раствора хлористого алюминия газообразным хлористым водородом происходит выделение основной массы алюминия в виде кристаллического, чрезвычайно компактного осадка ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), обладающего весьма малой адсорбционной способностью. Оставшееся в растворе небольшое количество алюминия, а также железо отделяют затем от бериллия при помощи ортооксихинолина в уксуснокислой среде.

В фильтрате от алюминия и железа выделяют бериллий при помощи аммиака.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота уд. в. 1,19, (1 : 1) и (1 : 2).
2. Серная кислота уд. в. 1,84 и (1 : 3).
3. Газообразный хлористый водород получают путем прикапывания из делительной воронки по каплям серной кислоты уд. в. 1,84 к соляной кислоте уд. в. 1,19.
4. Хлористый аммоний.
5. Метилрот.
6. 5%-ный уксуснокислый раствор ортооксихинолина.
7. Уксуснокислый аммоний.
8. Аммиак.
9. Азотная кислота уд. в. 1,4.
10. Азотнокислый аммоний.

Ход анализа

10 *г* стружек помещают в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл* и растворяют в 200 *мл* соляной кислоты (1 : 2). Раствор кипятят, осадок кремневой кислоты отфильтровывают через бумажную кашицу и несколько раз промывают горячей водой.

Фильтрат упаривают приблизительно до объема 120 *мл* и переводят в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл*. Дают раствору остыть, прибавляют 10—15 *мл* соляной кислоты, насыщенной хлористоводородным газом, а затем в вытяжном шкафу при постоянном охлаждении, погружая колбу с раствором в сосуд со смесью воды, льда и поваренной соли, пропускают струю газообразного хлористого водорода до тех пор, пока из раствора не будут выделяться обильные пары хлористого водорода.

Выделившийся осадок алюминия отфильтровывают через тигель Шотта емкостью 150 *мл*, предварительно промыв соляной кислотой, насыщенной хлористым водородом. Промыв затем осадок несколько раз сильно охлажденной соляной кислотой, насыщенной хлористым водородом, упаривают раствор до небольшого объема. Затем вводят 20—30 *мл* серной кислоты (1 : 3) и выпаривают до появления густых паров серной кислоты.

Выделившиеся соли растворяют в воде, остатки кремневой кислоты отфильтровывают и промывают несколько раз горячей водой. К филь-

трату прибавляют несколько граммов хлористого аммония, нагревают до кипения и в присутствии метилрота нейтрализуют аммиаком и прибавляют избыток его в несколько капель. Прокипятив раствор с осадком 2—3 мин., отфильтровывают его через неплотный фильтр и промывают несколько раз горячим 2%-ным нейтрализованным по метилроту раствором хлористого аммония. Осадок растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и полученный раствор нейтрализуют аммиаком до появления осадка в виде мути, которую растворяют затем, прибавляя по каплям соляную кислоту.

К подготовленному таким путем раствору прибавляют 5%-ный раствор ортооксихинолина и 6—8 *г* уксуснокислого аммония. Раствор с осадком нагревают до 70°, оставляют стоять при этой температуре 5—10 мин., дают раствору несколько остыть, после чего осадок отфильтровывают и промывают несколько раз теплой водой.

Фильтрат упаривают до объема 20—30 *мл*, прибавляют 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, упаривают до небольшого объема, снова прибавляют азотной кислоты и повторяют эту операцию до тех пор, пока раствор почти обесцветится. Затем раствор разбавляют водой до объема 100 *мл*, прибавляют аммиака до слабого запаха и, прокипятив 2—3 мин., отфильтровывают осадок через неплотный фильтр и промывают его несколько раз 2%-ным горячим раствором азотнокислого аммония. Затем осадок растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и вновь производят осаждение бериллия. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным горячим раствором азотнокислого аммония, сушат, сжигают и прокаливают.

Содержание бериллия вычисляют по формуле

$$\% \text{ Be} = \frac{a \cdot 0{,}3605 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес BeO в *г*;
0,3605 — фактор пересчета BeO на бериллий;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Для более полного отделения алюминия в виде $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ необходимо, чтобы температура раствора соли алюминия во время насыщения хлористоводородным газом, а также во время фильтрования и промывания осадка была по возможности низкой и не превышала 0°.

2. В случае особо точных анализов рекомендуется осадок бериллия после переосаждения аммиаком растворить в горячей соляной кислоте (1 : 1) и в условиях, указанных выше, проверить раствор на присутствие алюминия, прибавляя небольшое количество ортооксихинолина. Затем раствор в случае выделения осадка оксихинолата алюминия фильтруют, нейтрализуют аммиаком и прибавляют небольшой избыток его.

Прокипятив раствор 2—3 мин., отфильтровывают осадок через неплотный фильтр и промывают его несколько раз 2%-ным горячим раствором азотнокислого аммония. Осадок сушат, сжигают и прокаливают.

4. АНАЛИЗ СПЛАВОВ ТИПА СИЛУМИН

Определение кремния

Сущность метода заключается в том, что при обработке сплава раствором едкой щелочи кремний (вместе с алюминием) переходит в раствор в виде кремнекислой щелочи. После подкисления раствора и выпаривания с серной кислотой кремний выделяется в виде нерастворимой кремневой кислоты, которую отфильтровывают и сжигают. Полученную двуокись кремния удаляют обработкой плавиковой кислотой и по разности взвешиваний до и после обработки вычисляют содержание кремния.

Реакции протекают по следующим уравнениям:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$
$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SiO_3$$
$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Необходимые растворы

1. 25%-ный раствор едкого натра.
2. Смесь кислот: 100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, 300 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, 600 *мл* серной кислоты (1 : 3).
3. *Серная кислота* уд. в. 1,84.
4. Серная кислота (1 : 1).
5. Серная кислота (1 : 3).
6. Плавиковая кислота.

Ход анализа

0,5 *г* сплава (при содержании кремния ниже 5—6% берут навеску в 1 *г*) помещают в никелевый тигель емкостью 100 *мл*, закрывают крышкой и, погрузив тигель в чашку с холодной водой, приливают небольшими порциями 20—25 *мл* 25%-ного раствора едкого натра. По прекращении бурной реакции содержимое тигля осторожно кипятят в течение 10 мин., затем переносят в фарфоровую чашку емкостью 200—250 *мл* и тотчас добавляют 30 *мл* смеси кислот и 25 *мл* серной кислоты (1 : 1).

Полученный раствор выпаривают 5—10 мин. до обильного выделения паров серной кислоты, затем охлаждают, приливают 150 *мл* воды и 40 *мл* серной кислоты (1 : 3), хорошо перемешивают, нагревают до растворения сернокислых солей и отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту через неплотный беззольный фильтр. Осадок промывают сначала горячей водой, подкисленной серной кислотой, затем одной горячей водой; фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, осторожно сжигают, прокаливают и взвешивают. Осадок двуокиси кремния после взвешивания обрабатывают 5—7 *мл* плавиковой кислоты и двумя-тремя каплями серной кислоты уд. в. 1,84, удаляют кислоты выпариванием, снова прокаливают и взвешивают.

Содержание кремния вычисляют по формуле

$$\% \, Si = \frac{a \cdot 0.4672 \cdot 100}{m},$$

где a — разность взвешиваний до и после обработки плавиковой и серной кислотами в *г*;
0,4672 — фактор пересчета SiO_2 на Si;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Вместо раствора едкого натра можно пользоваться раствором едкого кали; в этом случае для растворения навески берут 30—35 *мл* 25%-ного раствора последнего.

2. Раствор едкой щелочи, применяющийся при анализе, должен быть проверен на содержание кремния, для чего ставят холостой опыт.

3. В том случае, когда требуется особая точность анализа или когда сплав содержит значительное количество кремния (как, например, при анализе алюминиево-кремнистых лигатур), фильтрат от кремневой кислоты вторично выпаривают до паров серной кислоты, отфильтровывают оставшееся небольшое количество кремневой кислоты и присоединяют ее к ранее полученному осадку.

Определение меди

Сущность метода заключается в том, что сплав растворяют в смеси серной, соляной и азотной кислот, удаляют соляную и азотную кислоты выпариванием до паров серной кислоты и, отфильтровав кремний,

определяют в растворе медь. Определение меди производят электролизом или непосредственно из раствора (при значительном содержании меди), или предварительно выделив медь сероводородом (при малом содержании меди).

а) Определение меди в силуминах, содержащих свыше 0,2% Cu

Необходимые растворы

1. Смесь кислот (см. определение кремния).
2. Азотная кислота (1 : 1).

Ход анализа

1—2 *г* сплава осторожно растворяют в 30—60 *мл* смеси кислот; по окончании бурной реакции раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты в течение 3—5 мин., охлаждают, приливают 80—100 *мл* воды и нагревают до растворения солей. Нерастворившийся осадок кремния отфильтровывают и промывают горячей водой, собирая фильтрат с промывными водами в стакан емкостью 250—300 *мл*. К фильтрату прибавляют 5 *мл* азотной кислоты (1 : 1), нагревают до 50—70° и выделяют медь электролизом на платиновый сетчатый катод при силе тока 1—1,5 А и напряжении 2—3 V.

Полноту выделения меди проверяют, добавляя воды и наблюдая за вновь погруженной в раствор частью сетки. Если в течение 10—15 мин. медь более не выделяется, то электролиз считают законченным. По окончании электролиза, не выключая тока, опускают стакан, быстро промывают электроды водой из промывалки, подставляют другой стакан с чистой водой, затем снимают сетки. Катод с выделившейся медью промывают спиртом, высушивают в сушильном шкафу при 100—110° и взвешивают.

Содержание меди вычисляют по формуле

$$\% \text{ Cu} = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — привес электрода в *г*;
m — навеска в *г*.

б) Определение меди в силуминах, содержащих менее 0,2% Cu

Необходимые растворы

1. Смесь кислот (см. определение кремния).
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Серная кислота уд. в. 1,84.

Ход анализа

5 *г* сплава осторожно растворяют в 150 *мл* смеси кислот. По окончании бурной реакции раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты в течение 3—5 мин., охлаждают, приливают 200—250 *мл* воды и нагревают до растворения солей. Нерастворившийся осадок кремния отфильтровывают и промывают горячей водой.

Фильтрат с промывными водами нагревают и пропускают в него 20—30 мин. быстрый ток сероводорода, дают осадку 1 час отстояться, затем отфильтровывают его через плотный фильтр и промывают водой, насыщенной сероводородом.

Осадок сернистой меди вместе с фильтром помещают в стакан, где производилось осаждение, обрабатывают при нагревании 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1), разбавляют водой до объема 50—70 *мл* и кипятят до удаления запаха сероводорода. Отфильтровывают от бумажной массы, собирая фильтрат в стакан емкостью 200—300 *мл*, прибавляют 20 капель серной кислоты уд. в. 1,84 и, нагрев раствор до 50—70°, подвергают электролизу (см. определение меди в силуминах, содержащих свыше 0,2% Cu).

Определение никеля

Сущность метода заключается в том, что сплав растворяют в смеси соляной и азотной кислот, отфильтровывают кремний и осаждают никель в виде диметилглиоксима никеля.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. 50%-ный раствор винной кислоты.
4. Аммиак.
5. 1%-ный спиртовый раствор диметилглиоксима.

Ход анализа

1—2 *г* сплава осторожно растворяют в 30—60 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1) сначала на холоду, затем при нагревании. Нерастворившийся осадок кремния отфильтровывают через бумажную массу и хорошо промывают горячей водой.

К фильтрату приливают 20 *мл* (для навески в 1 *г*) или 40 *мл* (для навески в 2 *г*) 50%-ного раствора винной кислоты, нейтрализуют аммиаком до слабого запаха, затем прибавляют несколько капель соляной кислоты (1 : 1) до кислой реакции, нагревают до кипения и прибавляют сначала 1%-ный спиртовый раствор диметилглиоксима (из расчета 10 *мл* диметилглиоксима на каждый предполагаемый процент никеля), затем аммиака до ясного запаха.

Раствору с выпавшим осадком дают 15—20 мин. отстояться в теплом месте, затем осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1 : 1), собирая фильтрат в стакан, в котором производилось осаждение.

К нагретому фильтрату прибавляют 5 *мл* 50%-ной винной кислоты, 10 *мл* раствора диметилглиоксима и приливают аммиак; после отстаивания в теплом месте отфильтровывают переосажденный осадок диметилглиоксима никеля через неплотный беззольный фильтр и хорошо промывают горячей водой. Влажный фильтр с осадком заворачивают еще в один фильтр, осторожно озоляют во взвешенном фарфоровом тигле, прокаливают и взвешивают.

Содержание никеля вычисляют по формуле

$$\% \ \mathrm{Ni} = \frac{a \cdot 0{,}7858 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес NiO в *г*;
0,7858 — фактор пересчета NiO на Ni;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. При особо точных анализах осадок диметилглиоксима никеля следует отфильтровывать через высушенный при 110—115° взвешенный фильтрующий стеклянный тигель и высушивать осадок при этой температуре до постоянного веса.

В этом случае содержание никеля вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ni} = \frac{a \cdot 0{,}2032 \cdot 100}{m},$$

где 0.2032 — фактор пересчета диметилглиоксима никеля на никель.

2. При анализах силуминов, содержащих свыше 0.2% Cu, для определения никеля следует использовать раствор после электролитического определения меди.

Определение железа

а) Метод для рядовых анализов силуминов, не содержащих титана

Сущность метода состоит в том, что при растворении сплавов типа силумин в серной кислоте с добавкой соляной кислоты железо переходит в раствор в виде двухвалентного иона и вследствие быстрого растворения не успевает окислиться до трехвалентного; кремний же и медь при этом остаются нерастворенными. После отфильтровывания кремния и меди железо титруют раствором бихромата с дифениламином в качестве индикатора.

Необходимые растворы

1. Смесь кислот для растворения: 600 *мл* серной кислоты (1 : 3), 55 *мл* соляной кислоты (1 : 1), 55 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7, 290 *мл* воды.
2. 1%-ный раствор дифениламина в серной кислоте уд. в. 1,84.
3. 0,05 *N* раствор бихромата калия (см. титрованные растворы).

Ход анализа

1—2 *г* стружки сплава помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*, приливают 20—30 *мл* воды и 40—55 *мл* смеси кислот (для 1 *г* берут 40 *мл*, для 2 *г* — 55 *мл*), нагревают, затем слабо кипятят до прекращения выделения пузырьков водорода (на растворение обычно требуется 10—15 мин.).

По окончании растворения тотчас охлаждают проточной водой до комнатной температуры и отфильтровывают нерастворившиеся кремний и медь через бумажную массу или неплотный фильтр, собирая фильтрат в колбу Эрленмейера. Обмывают колбу и фильтр 2—3 раза небольшими порциями холодной воды, разбавляют фильтрат с промывными водами до объема 100—120 *мл* и, прибавив 2 капли раствора дифениламина, титруют 0,05 *N* раствором бихромата до фиолетово-синего окрашивания, не исчезающего за 1—2 мин.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора бихромата, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Fe} — титр раствора бихромата, выраженный в граммах железа;

m — навеска в *г*.

Примечание. Раствор после охлаждения может стоять в течение 30—40 мин., причем железо заметно не окисляется.

б) Метод для рядовых анализов силуминов, содержащих титан

Сущность метода заключается в том, что сплав растворяют в соляной кислоте, отфильтровывают нерастворившийся кремний и в

фильтрат прибавляют избыток щелочи. Алюминий при этом переходит в раствор в виде алюмината, железо же выделяется в виде гидроокиси, которую отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и переосаждают аммиаком. Полученный осадок растворяют в соляной кислоте, восстанавливают железо хлористым оловом, окисляют избыток олова раствором сулемы и титруют перманганатом в присутствии смеси Рейнгардта.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. 25%-ный раствор едкого натра.
4. Аммиак.
5. Раствор хлористого олова: 125 *г* хлористого олова растворяют в 100 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 400 *мл* воды; полученный раствор разбавляют водой до объема 1 *л*.
6. 50%-ный раствор сулемы.
7. Смесь Рейнгардта: 65 *г* сернокислого марганца растворяют в 400—500 *мл* воды, прибавляют 140 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,70, 130 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и разводят водой до объема 1 *л*.
8. 0,05*N* раствор перманганата (см. титрованные растворы).

Ход анализа

1—2 *г* сплава осторожно растворяют в 30—60 *мл* соляной кислоты (1 : 1) сначала на холоду, затем при нагревании. Нерастворившийся остаток отфильтровывают через бумажную массу или гигроскопическую вату и промывают горячей водой. К фильтрату прибавляют 25%-ный раствор едкого натра до растворения появляющейся гидроокиси алюминия, затем избыток его в 10—15 *мл* и нагревают до свертывания выпавшего осадка. Осадок отфильтровывают, хорошо промывают горячей водой и растворяют на фильтре в 20—30 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1). К фильтрату прибавляют 5 *мл* азотной кислоты (1 : 1), кипятят несколько минут и осаждают гидроокись железа аммиаком, добавляя его до ясного запаха.

После кипячения раствора для свертывания осадка фильтруют через неплотный фильтр, промывают осадок горячей водой и растворяют его в 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1), собирая раствор в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*.

Выпаривают раствор до объема 20—30 *мл* и в горячем состоянии восстанавливают железо прибавлением по каплям раствора хлористого олова до исчезновения желтой окраски раствора, затем прибавляют еще одну-две капли. Обмыв стенки колбы небольшим количеством воды, быстро охлаждают, прибавляют 5 *мл* раствора сулемы, перемешивают 1—2 мин., после чего разбавляют холодной водой до 200 *мл*, прибавляют 20 *мл* смеси Циммермана-Рейнгардта и титруют 0,05 *N* раствором перманганата до не исчезающего в течение 1 мин. розового окрашивания.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;
T_{Fe} — титр перманганата, выраженный в *г* железа;
m — навеска в *г*.

в) Метод для арбитражных анализов

Сущность метода заключается в том, что после растворения силумина в кислоте выделяют железо сероводородом из аммиачной среды в присутствии лимонной кислоты. После растворения сульфидов в кислоте железо отделяют от меди осаждением аммиаком и, наконец, растворив осадок гидроокиси железа в соляной кислоте, восстанавливают железо раствором хлористого олова, окисляют избыток олова раствором сулемы и титруют перманганатом в присутствии смеси Рейнгардта.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Серная кислота уд. в. 1,84.
4. Лимонная кислота.
5. Аммиак.
6. Плавиковая кислота.
7. 0,5%-ный раствор сернистого аммония.
8. Раствор хлористого олова
9. Раствор сулемы
10. Смесь Рейнгардта

(см. метод „б").

11. 0,05*N* раствор перманганата (см. титрованные растворы).

Ход анализа

3 *г* сплава осторожно растворяют в 70—80 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1) сначала на холоду, затем при нагревании. Нерастворившийся осадок кремния отфильтровывают через плотный беззольный фильтр, собирая фильтрат в стакан емкостью 400—500 *мл*, и промывают несколько раз горячей водой. К фильтрату прибавляют 15 *г* лимонной кислоты и нейтрализуют аммиаком, прибавляя его до ясного запаха, затем нагревают до 70—80° и пропускают 30—40 мин. быстрый ток сероводорода. После отстаивания фильтруют через плотный фильтр и промывают 0,5%-ным раствором сернистого аммония.

Осадок вместе с фильтром помещают в стакан, где производилось осаждение, и обрабатывают при нагревании 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Разбавив водой до объема 50—70 *мл*, кипятят до удаления запаха сероводорода, добавляют 3 *г* лимонной кислоты, нейтрализуют аммиаком и вновь 30—40 мин. пропускают ток сероводорода.

Осадок сернистых металлов отфильтровывают, тщательно промывают раствором сернистого аммония, вновь растворяют вместе с фильтром в азотной кислоте, кипятят до удаления запаха сероводорода и отфильтровывают от бумажной массы. Одновременно с этими операциями фильтр с осадком кремния помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают.

После охлаждения приливают в тигель несколько миллилитров плавиковой кислоты и по каплям азотную кислоту (1 : 1) до растворения осадка. Прибавив 10 капель серной кислоты уд. в. 1,84, выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты, охлаждают, смывают стенки тигля водой и вновь выпаривают. По охлаждении содержимое тигля растворяют в воде и присоединяют к раствору, полученному при растворении осадка сернистых металлов в азотной кислоте.

В соединенном растворе осаждают железо аммиаком, прибавляя

его до ясного запаха, нагревают до свертывания осадка, фильтруют, промывают горячей водой и растворяют осадок на фильтре в 20 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая фильтрат в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*.

Полученный раствор выпаривают до небольшого объема, восстанавливают в горячем состоянии раствором хлористого олова, прибавляют раствор сулемы и титруют в присутствии смеси Циммермана-Рейнгардта 0,05 *N* раствором перманганата (см. определение железа, раздел «б»).

Определение магния

а) Определение при помощи ортооксихинолина

Сущность метода заключается в том, что после отделения алюминия и кремния обработкой раствором щелочи выделяют железо и марганец при помощи брома в аммиачной среде. Если сплав содержит медь, последнюю выделяют осаждением оксихинолином в уксуснокислой среде и, наконец, из аммиачной среды осаждают магний оксихинолином, заканчивая определение объемным путем (см. определение магния в сплавах типа дуралюмин).

Необходимые растворы

1. 30%-ный раствор едкого натра.
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Аммиак.
4. Вода, насыщенная бромом.
5. Соляная кислота (1 : 1).
6. Уксуснокислый аммоний или натрий.
7. 2%-ный спиртовый раствор ортооксихинолина.
8. 1%-ный водный раствор индигокармина.
9. 10%-ный раствор иодистого калия.
10. 0,5%-ный раствор крахмала.
11. 0,1 *N* раствор гипосульфита
12. 0,1 *N* раствор бромат-бромида

(см. титрованные растворы).

Ход анализа

1—2 *г* сплава растворяют в 50—100 *мл* 30%-ного раствора едкого натра в стакане емкостью 500 *мл*. После прекращения бурной реакции нагревают до полного растворения сплава, разбавляют горячей водой до объема 450 *мл*, дают осадку осесть и фильтруют через плотный фильтр. Осадок тщательно промывают горячим разбавленным раствором щелочи, содержащим 10 *мл* 30%-ного едкого натра в 1 *л* воды.

Промытый осадок растворяют на фильтре в 30 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1). К раствору прибавляют 20 *мл* бромной воды и нейтрализуют аммиаком до появления осадка, после чего прибавляют избыток его в пять-шесть капель. Раствор нагревают до свертывания осадка, затем фильтруют и промывают горячей водой.

Если сплав содержит медь, то фильтрат и промывные воды нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1) до исчезновения синей окраски медного комплекса или по метилоранжу, добавляют избыток кислоты в три-четыре капли, прибавляют 5 *г* уксуснокислого аммония и осаждают медь прибавлением 2%-ного спиртового раствора оксихинолина, избегая большого избытка последнего.

Раствор с выпавшим осадком нагревают до 70°, время от времени

перемешивая, затем отфильтровывают осадок оксихинолата меди и промывают его горячей водой. В полученном фильтрате выделяют магний, прибавляя 7—10 *мл* аммиака и, если раствор имеет бледножелтую окраску, добавляют еще некоторое количество раствора оксихинолина.

Раствор с осадком нагревают до 70°, время от времени перемешивая, отфильтровывают осадок оксихинолата магния через неплотный фильтр и промывают горячей водой. Осадок растворяют на фильтре в 30—35 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая фильтрат в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*, и затем титруют бромат-бромидом и гипосульфитом, как описано в методе анализа алюминиевых сплавов типа дуралюмин.

Примечания. 1. В особо точных анализах рекомендуется осадок оксихинолата магния проверить на чистоту таким же образом, как указано в методе анализа алюминиевых сплавов типа дуралюмин.

2. Если в сплаве отсутствует медь, то осаждение оксихинолином из уксуснокислой среды следует опустить, осаждая магний непосредственно в фильтрате от железа и марганца.

3. Если в сплаве отсутствует марганец, нет необходимости применять бромную воду.

б) Определение при помощи фосфорнокислого аммония

Сущность метода заключается в том, что после отделения алюминия и кремния обработкой раствором щелочи и удаления оставшегося количества кремния выпариванием с серной кислотой отделяют железо и марганец при помощи брома в аммиачной среде, осаждают кальций щавелевокислым аммонием, после чего осаждают магний фосфорнокислым аммонием.

Необходимые растворы

1. 30%-ный раствор едкого натра.
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Серная кислота (1 : 3).
4. Аммиак.
5. Вода, насыщенная бромом.
6. Соляная кислота (1 : 1).
7. Насыщенный раствор щавелевокислого аммония.
8. 10%-ный раствор двузамещенного фосфорнокислого аммония.

Ход анализа

1—2 *г* сплава растворяют в 50—100 *мл* 30%-ного раствора едкого натра в стакане емкостью 500 *мл*. По прекращении бурной реакции нагревают до полного растворения сплава, разбавляют горячей водой до объема 450 *мл*, дают осадку осесть и фильтруют через плотный фильтр.

Осадок тщательно промывают горячим разбавленным раствором щелочи, содержащим 10 *мл* 30%-ного едкого натра в 1 *л* воды. Промытый осадок растворяют на фильтре в 30 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1). К фильтрату прибавляют 20 *мл* серной кислоты (1 : 3) и выпаривают до паров серной кислоты, после чего разбавляют водой до 80—100 *мл*, нагревают и отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту.

К фильтрату прибавляют 20 *мл* бромной воды и нейтрализуют аммиаком до появления осадка, после чего прибавляют избыток его в пять-шесть капель. Раствор нагревают до свертывания осадка, затем фильтруют и промывают горячей водой.

Фильтрат нагревают до кипения, приливают 10 *мл* раствора щавелевокислого аммония и 30 мин. выдерживают при 80—90°, после чего охлаждают до комнатной температуры и в случае появления осадка фильтруют и промывают водой, содержащей небольшое количество щавелевокислого аммония.

Фильтрат слабо подкисляют азотной кислотой по метилроту, прибавляют 20—25 *мл* раствора фосфорнокислого аммония, затем медленно при постоянном перемешивании приливают аммиак сначала до щелочной реакции, после чего дают избыток его по 10 *мл* на каждые 100 *мл* раствора.

Раствор оставляют не менее 3 час. стоять на холоду, отфильтровывают выпавший осадок через плотный беззольный фильтр, промывают холодным разбавленным аммиаком (5 : 95), высушивают, озоляют при невысокой температуре, хорошо прокаливают и взвешивают.

Содержание магния вычисляют по формуле

$$\% \ Mg = \frac{a \cdot 0{,}2184 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес пирофосфата магния в *г*;
0,2184 — фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на Mg;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Рекомендуется осадок пирофосфата магния проверить на марганец; для этого поступают таким же образом, как указано в методе анализа алюминиевых сплавов типа дуралюмин.

2. Если в сплаве отсутствует марганец, нет необходимости применять бромную воду.

Определение марганца

Сущность метода заключается в том, что двухвалентный марганец окисляют надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра (как катализатора) до марганцевой кислоты, которую затем титруют смесью растворов мышьяковистокислого и азотистокислого натрия.

Необходимые растворы

1. 30%-ный раствор едкого натра.
2. Смесь кислот: 2400 *мл* серной кислоты (1 : 5), 1000 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, 500 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7.
3. Раствор азотнокислого серебра (17 *г* соли на 1 *л* воды).
4. 25%-ный раствор персульфата аммония (раствор должен быть свежеприготовленным).
5. Раствор хлористого натрия (12 *г* соли на 1 *л*).
6. Серная кислота (1 : 2).
7. Титрованный раствор смеси мышьяковистокислого натрия и азотистокислого натрия (см. титрованные растворы).

Ход анализа

0,5 *г* сплава растворяют в 30 *мл* 30%-ного раствора едкого натра сначала на холоду, затем при нагревании в колбе Эрленмейера емкостью 250 *мл*. Когда закончится растворение, нагревают 10—20 мин. для полного разложения сплава, охлаждают, разбавляют небольшим количеством холодной воды и прибавляют смесь кислот до растворения появляющегося осадка гидроокиси алюминия, после чего дают избыток смеси в 25 *мл*. К полученному раствору приливают 5 *мл* азотнокислого

серебра, 10 *мл* персульфата аммония и кипятят 1—2 мин. Быстро охладив раствор в проточной воде, прибавляют 10 *мл* серной кислоты (1 : 2), *затем 5 мл раствора хлористого натрия перемешивают и тотчас титруют* раствором арсенит-нитрита натрия до исчезновения розового окрашивания, прибавляя раствор в конце титрования по каплям с выдержкой в 10 сек.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mn} = \frac{a \cdot T_{\text{Mn}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора арсенит-нитрита натрия, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Mn} — титр раствора смеси арсенита и нитрита натрия, выраженный в граммах марганца;

m — навеска в *г*.

Определение титана

Сущность метода основана на сравнении окрасок стандартного раствора титана и раствора анализируемого сплава, получающихся от действия перекиси водорода на разбавленные сернокислые растворы титана.

Необходимые растворы

1. Серная кислота уд. в. 1,84.
2. Серная кислота (1 : 4).
3. Азотная кислота уд. в. 1,4.
4. Плавиковая кислота.
5. *Пиросульфат калия.*
6. 3%-ный раствор перекиси водорода.
7. Стандартный раствор титана (см. стандартные растворы для колориметрирования).

Ход анализа

1 *г* сплава растворяют при нагревании в 100 *мл* серной кислоты (1 : 4), доливая водой до первоначального объема по мере выпаривания раствора. По окончании растворения, что узнается по прекращению выделения пузырьков водорода, нерастворившийся осадок кремния отфильтровывают через плотный беззольный фильтр, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 500 *мл*, и промывают горячей водой. Фильтр с осадком сжигают в платиновом тигле и прокаливают.

В охлажденный тигель приливают 4—5 *мл* плавиковой кислоты, осторожно прибавляют несколько капель азотной кислоты уд. в. 1,4 и нагревают до исчезновения черного осадка элементарного кремния. Прибавив три-четыре капли серной кислоты уд. в. 1,84, выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты в течение 1—2 мин., затем добавляют в тигель 1,5—2 *г* пиросульфата калия и осторожно сплавляют.

По окончании сплавления охлажденный тигель выщелачивают при нагревании в 50—60 *мл* воды, куда добавляют 10 *мл* серной кислоты (1 : 3). В полученный раствор прибавляют около 0,5 *г* стружек металлического алюминия или цинка, не содержащих титана, и нагревают в течение 10—15 мин.

Выделившуюся медь и остатки нерастворившегося металла отфильтровывают, собирая фильтрат в ту же мерную колбу, в которой нахо-

дится основная масса растворенного сплава, и промывают горячей водой.

По охлаждении содержимое колбы доливают водой до метки и хорошо перемешивают. Для колориметрирования берут два градуированных цилиндра из белого стекла емкостью 100 *мл*, снабженных пробками. В один из них приливают пипеткой 25—50 *мл* испытуемого раствора, 5 *мл* 3%-ной перекиси водорода, 10 *мл* серной кислоты (1 : 3), доливают водой до объема 80—90 *мл* и хорошо перемешивают. Во второй цилиндр приливают 15 *мл* серной кислоты (1 : 3), 5 *мл* перекиси водорода и такое количество воды, чтобы объем жидкости во втором цилиндре был меньше, чем в первом, примерно на 5 *мл*. Затем во второй цилиндр прибавляют из микробюретки стандартный раствор титана (после каждого прибавления хорошо перемешивают) до тех пор, пока окраски обоих цилиндров не будут одинаковыми. После этого доводят объем второго цилиндра до объема первого приливанием воды и, если окраска второго цилиндра окажется бледнее, вновь добавляют нужное количество стандартного раствора до уравнивания окраски. Содержание титана вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ti} = \frac{a \cdot T_{\text{Ti}} \cdot 500 \cdot 100}{b \cdot m},$$

где a — количество стандартного раствора, затраченного на колориметрирование, в *мл*;

T_{Ti} — титр стандартного раствора, выраженный в граммах титана;

b — количество испытуемого раствора, отмеренного для колориметрирования, в *мл*;

m — навеска в *г*.

5. АНАЛИЗ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Анализ магниевых сплавов обычно сводится к определению в них алюминия, цинка и марганца, реже — кремния, железа, меди и кадмия.

Определение цинка

а) С помощью пиридина и ортооксихинолина

Метод основан на способности цинка образовать с пиридином и роданистым аммонием труднорастворимое в водном растворе этих реактивов *комплексное соединение* — дипиридин-цинк-роданид $[Zn(Py)_2](CNS)_2$ *, тогда как магний, а также алюминий в присутствии винной кислоты остаются в растворе. Отделение цинка от марганца, частично осаждающегося одновременно с цинком, производится при помощи ортооксихинолина в уксуснокислой среде.

Реакции могут быть представлены в следующем виде:

$$Zn(NO_3)_2 + 2NH_4CNS + 2Py = [Zn(Py)_2](CNS)_2 + 2NH_4NO_3$$

$$ZnCl_2 + 2C_9H_7ON + 2CH_3COONH_4 =$$
$$= Zn(C_9H_6ON)_2 + 2CH_3COOH + 2NH_4Cl$$

Определение заканчивают объемным путем, сущность которого заключается в том, что свободный ортооксихинолин, полученный при растворении оксихинолата цинка в соляной кислоте

$$[Zn(C_9H_6ON)_2 + 2HCl = 2C_9H_7ON + ZnCl_2],$$

* Py — пиридин.

бромируют бромат-бромидом. Последний в кислой среде выделяет свободный бром

$$(KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O),$$

реагирующий с ортооксихинолином с образованием дибромоксихинолина

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5Br_2ON + 2HBr$$

Конец реакции трудно заметить, поэтому бромат-бромид вводится с избытком, определяемым затем иодометрически. Для этого прибавляют иодистый калий, с которым свободный бром вступает в реакцию, выделяя свободный иод:

$$Br_2 + 2KJ = 2KBr + J_2$$

Выделившийся иод определяют титрованием гипосульфитом:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

Необходимые растворы

1. Азотная кислота (1 : 2).
2. 50%-ный раствор винной кислоты.
3. Метилрот.
4. 25%-ный раствор аммиака.
5. Роданистый аммоний.
6. Пиридин.
7. Промывная жидкость: 10 *г* роданистого аммония и 10 *мл* пиридина растворяют в 1 *л* воды.
8. Соляная кислота (1 : 4 и 1 : 1).
9. 25%-ный раствор уксуснокислого аммония.
10. 2%-ный спиртовый раствор ортооксихинолина.
11. 0,1 *N* раствор бромат-бромида.
12. 1%-ный водный раствор индигокармина.
13. 0,1*N* раствор гипосульфита.
14. 10%-ный раствор иодистого калия.

Ход анализа

1 *г* стружек растворяют в 30 *мл* азотной кислоты (1 : 2). Кипячением удаляют окислы азота, прибавляют 5 *мл* 50%-ного раствора винной кислоты, нейтрализуют аммиаком в присутствии метилрота и снова подкисляют двумя-тремя каплями азотной кислоты (1 : 1).

К подготовленному таким путем раствору, объем которого не должен превышать 75 *мл*, после охлаждения прибавляют 1,5 *г* роданистого аммония и при постоянном помешивании нейтрализуют раствор пиридином, после чего также по каплям вводят избыток пиридина в количестве 1,5 *мл*.

Раствор с выпавшим осадком помешивают 2—3 мин. и оставляют 30—40 мин. стоять на холоду, периодически перемешивая, после чего фильтруют через неплотный фильтр. Осадок промывают 200 *мл* промывной жидкости (7) и растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1 : 4). Полученный раствор нейтрализуют в присутствии метилрота аммиаком и снова подкисляют тремя-четырьмя каплями соляной кислоты (1 : 1). Разбавляют раствор горячей водой до объема 150 *мл*, прибавляют 5 *г* уксуснокислого аммония и осаждают цинк 2%-ным спиртовым раствором ортооксихинолина. Раствор с выпавшим осадком нагревают до 70—80° и оставляют стоять 5—10 мин. при этой темпера-

туре. Затем фильтруют, промывают осадок горячей водой и растворяют его на фильтре в 30 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*.

К полученному раствору после охлаждения в присутствии двух-трех капель индигокармина прибавляют раствор бромат-бромида до перехода окраски раствора из синей в желтую. Убедившись в достаточном количестве бромата введением новой порции индигокармина, прибавляют избыток бромата в несколько миллилитров. Затем вводят 10 *мл* раствора иодистого калия, закрывают колбу пробкой и через 2—3 мин. титруют раствором гипосульфита до исчезновения синей окраски раствора от крахмала, прибавляемого в конце титрования в количестве 3 *мл*.

$$\% \, Zn = \frac{(a - b \cdot c) K \cdot 0{,}000817 \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора бромат-бромида в *мл*;
b — количество раствора гипосульфита в *мл*;
c — соотношение между растворами бромат-бромида и гипосульфита;
K — поправка на титр бромат-бромида для пересчета на точно 0,1N;
0,000817 — количество цинка в граммах, которому соответствует 1 *мл* 0,1N раствора бромата;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Метод применим для сплавов, содержащих алюминий и марганец, и при наличии цинка не ниже 0,005 *г* во взятой навеске.

2. В том случае, когда содержание цинка в сплаве ниже 0,5% и алюминий не превышает 5%, навеску берут в 2 *г*.

3. В случае присутствия меди или кадмия в сплаве определение цинка проводят в фильтрате от этих элементов, выделяя медь электролизом, а кадмий при помощи сероводорода из сернокислой среды.

4. Следует остерегаться избытка винной кислоты во избежание пониженных результатов.

б) Ртутно-родановый метод

Сущность метода заключается в том, что комплексное соединение ртути $K_2Hg(CNS)_4$, образующееся при взаимодействии двухвалентной ртути с роданистым калием или аммонием по уравнению

$$Hg(CNS)_2 + 2KCNS = K_2Hg(CNS)_4,$$

реагирует с цинковыми солями, осаждая в них цинк в виде $ZnHg(CNS)_4$:

$$K_2Hg(CNS)_4 + ZnSO_4 = ZnHg(CNS)_4 + K_2SO_4$$

Определение заканчивают объемным путем, сущность которого заключается в том, что иодат калия в сильно солянокислой среде реагирует с $Zn[Hg(CNS)_4]$ с выделением иода. Образовавшийся иод поглощается хлороформом, отчего последний окрашивается сначала в фиолетовый, а затем в темный цвет. При дальнейшем прибавлении иодата окраска бледнеет, а затем исчезает вследствие образования однохлористого иода, не растворимого в хлороформе:

$$12J_2 + 6KJO_3 + 36HCl = 18H_2O + 6KCl + 30JCl$$

Весь процесс может быть представлен следующим уравнением:

$$Zn[Hg(CNS)_4] + 6KJO_3 + 8HCl =$$
$$= ZnSO_4 + HgSO_4 + 2K_2SO_4 + 6JCl + 4HCN + 2KCl + 2H_2O$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).
2. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.
3. 10%-ный раствор двузамещенного фосфорнокислого натрия.
4. Раствор ртутно-роданистой соли: 27 *г* $HgCl_2$ растворяют при нагревании в 600—700 *мл* воды и после охлаждения добавляют 69 *г* KCNS, растворенного в воде, перемешивают, разбавляют водой до объема 1 *л* и оставляют стоять на 15—20 час., после чего фильтруют.
5. Соляная кислота уд. в. 1,19.
6. Титрованный раствор иодата калия: 19,6441 *г* KJO_3, предварительно высушенного при 180° растворяют в воде и разбавляют до объема 1 *л*. Титр раствора иодата калия устанавливают по металлическому цинку; для этого 0,03 *г* цинка растворяют в 20 *мл* серной кислоты (1 : 5) и в дальнейшем поступают так же, как при анализе образца:

$$T_{Zn} = \frac{a}{b},$$

где a — навеска цинка в *г*;
b — количество раствора иодата калия в *мл*.

7. Хлороформ.
8. Промывная жидкость: 10 *мл* осадителя на 1 *л* воды.

Ход анализа

1 *г* стружек растворяют в 20 *мл* серной кислоты (1 : 5); по охлаждении прибавляют несколько капель фосфорной кислоты и 10 *мл* 10%-ного раствора фосфорнокислого натрия. К раствору, объем которого равен 50—75 *мл*, прибавляют 20 *мл* раствора ртутно-роданистой соли (4), перемешивают стеклянной палочкой и оставляют стоять на 1 час, часто перемешивая. Выделившийся осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 5—6 раз промывной жидкостью (8). Фильтр с осадком помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл*, с притертой пробкой, прибавляют 5 *мл* хлороформа, 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 5 *мл* воды, взбалтывают до распадения фильтра и титруют в вытяжном шкафу до исчезновения окраски хлороформа. После прибавления каждой новой порции иодата калия колбу закрывают пробкой и раствор тщательно взбалтывают:

$$\% \ Zn = \frac{a \cdot T_{Zn} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора иодата калия в *мл*;
T_{Zn} — титр раствора иодата калия в граммах цинка;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Метод применим к сплавам, содержащим алюминий, марганец и цинк. В случае присутствия в сплаве меди раствор перед осаждением цинка фильтруют.

2. Рекомендуется производить титрование немедленно после прибавления соляной кислоты и взбалтывания до распадения фильтра.

Определение алюминия

Метод основан на выделении алюминия при помощи ортооксихинолина в уксуснокислой среде, тогда как магний и марганец остаются в растворе. Одновременно с алюминием выделяется также цинк; в случае присутствия последнего в сплаве содержание алюминия определяют по разности.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 2) и (1 : 1).
2. 20%-ный раствор уксуснокислого аммония.
3. 5%-ный уксуснокислый раствор ортооксихинолина.
4. 0,5*N* раствор бромат-бромида.
5. 1%-ный водный раствор индигокармина.
6. 0,1*N* раствор типосульфита.
7. 10%-ный раствор иодистого калия.
8. Крахмал.

Ход анализа

1 *г* стружек (при содержании алюминия больше 6% навеску берут в 0,5 *г*, а при содержании алюминия ниже 0,5% — 2 *г*) растворяют в 50 *мл* соляной кислоты (1 : 2). Раствор разбавляют теплой водой до 200 *мл*, нейтрализуют аммиаком до появления осадка в виде мути, который переводят в раствор, *прибавляя по каплям соляную кислоту* (1 : 2). Затем прибавляют 30 *мл* 20%-ного раствора уксуснокислого аммония и осаждают алюминий и цинк 5%-ным раствором ортооксихинолина. Раствор с выпавшим осадком нагревают до 70° и спустя 5 мин. осадок отфильтровывают через неплотный фильтр, тщательно *отмывая избыток ортооксихинолина горячей водой*.

Осадок растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1), взятой с таким расчетом, чтобы концентрация ее к концу титрования была не ниже 15%. К полученному раствору после охлаждения прибавляют в присутствии двух-трех капель индигокармина раствор бромат-бромида *до перехода окраски раствора из синей в желтую*. Убедившись в достаточном количестве бромата прибавлением новой порции индигокармина, вводят избыток бромата в 1—2 *мл*. Затем прибавляют 10 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия, закрывают колбу пробкой и через 2—3 мин. титруют раствором типосульфита до исчезновения синей окраски *от крахмала*, прибавляемого в конце титрования в количестве 3 *мл*:

$$\% \ \mathrm{Al} = \frac{(a - b \cdot c) K \cdot 0{,}001125 \cdot 100}{m} - \frac{d}{3{,}63},$$

где a — количество раствора бромат-бромида в *мл*;

b — количество раствора гипосульфита в *мл*;

c — соотношение между растворами бромата и гипосульфита;

K — поправка на титр бромата для пересчета на точный 0,5 *N* раствор;

0,001125 — количество алюминия в граммах, которому соответствует 1 *мл* 0,5 *N* раствора бромата;

m — навеска в *г*;

d — содержание цинка в исследуемом сплаве в %;

$\frac{1}{3{,}63}$ — фактор пересчета с цинка на алюминий.

Примечания. 1. Метод применим для сплавов, содержащих марганец, цинк и алюминий. В случае присутствия меди ее предварительно выделяют электролизом, растворяя сплав в азотной кислоте, или навеску растворяют в серной кислоте (1 : 5) и нерастворившуюся медь отфильтровывают.

2. Для нормального хода титрования необходимо избегать большого избытка бромат-бромида, и концентрация соляной кислоты к концу титрования не должна быть ниже 15%.

Определение марганца

Сущность метода заключается в том, что марганец окисляется персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра как катализатора до марганцевой кислоты, которую титруют раствором арсенита и нитрита натрия.

Необходимые растворы

1. Раствор азотнокислого серебра: 17 *г* $AgNO_3$ растворяют в воде и раствор разбавляют до объема 1 *л*.
2. Смесь кислот: 2400 *мл* серной кислоты (1:5), 1000 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 500 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7.
3. 25%-ный свежеприготовленный раствор персульфата аммония.
4. 1—2%-ный раствор хлористого натрия.
5. Серная кислота (1 : 2).
6. Титрованный раствор смеси арсенита натрия и нитрита натрия.

Ход анализа

1 *г* стружек помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл* и растворяют в 30 *мл* смеси кислот (2). По удалении окислов азота раствор разбавляют 50 *мл* холодной воды, прибавляют 5 *мл* раствора азотнокислого серебра (1) и 10 *мл* 25%-ного раствора персульфата аммония, после чего нагревают до кипения. Прокипятив в течение 1—2 мин., раствор быстро охлаждают, прибавляют 5 *мл* раствора хлористого натрия (4) и 10 *мл* серной кислоты (1 : 2), после чего титруют раствором мышьяковистокислого натрия и нитрита натрия, прибавляя его в конце титрования медленно, по каплям, до исчезновения розового окрашивания:

$$\% \ Mn = \frac{a \cdot T_{Mn} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора мышьяковистокислого натрия в *мл*;
T_{Mn} — титр раствора, выраженный в граммах марганца;
m — навеска в *г*.

Определение железа

а) Объемный способ

Сущность метода заключается в том, что сплав растворяют в серной кислоте и образовавшееся $FeSO_4$ титруют перманганатом:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 4).
2. 0,05 *N* раствор перманганата.

Ход анализа

5 *г* стружек помещают в колбу Эрленмейера емкостью 750 *мл* и растворяют в 150 *мл* серной кислоты (1 : 4). В случае содержания меди в сплаве раствор быстро отфильтровывают через стеклянную вату от

нерастворившейся меди. Раствор разбавляют водой до 300 *мл*, быстро охлаждают и титруют раствором перманганата, прибавляемого из микробюретки, до бледнорозового окрашивания:

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора перманганата в *мл*;
T_{Fe} — *титр раствора перманганата в граммах железа*;
m — навеска в *г*.

б) Колориметрический способ

Определение производят по методу, основанному на применении сульфосалициловой кислоты (см. анализ металлического магния микрохимическим путем).

Определение кремния

(Метод К. А. Васильева и М. Л. Вегрина)

Сущность метода заключается в том, что при разложении сплава смесью аммонийных солей и брома и последующем подкислении и упаривании полученного раствора кремний выделяется в виде кремневой кислоты, не теряясь при этом в виде силанов.

Необходимые растворы

1. 25%-ный раствор хлористого аммония, свеженасыщенный бромом.
2. Серная кислота (1 часть воды и 2 части кислоты).
3. Плавиковая кислота.

Ход анализа

3 *г* стружек помещают в фарфоровую чашку емкостью 250 *мл*, смачивают 50 *мл* воды и обрабатывают 75 *мл* раствора хлористого аммония, насыщенного бромом (1), прибавляя его в четыре приема. Новые порции раствора вводят каждый раз по прекращении бурной реакции. После разложения сплава раствор нагревают до исчезновения запаха аммиака. Затем дают раствору остыть, осторожно прибавляют 75 *мл* серной кислоты (2), выпаривают до появления паров серной кислоты и еще 10—15 мин. нагревают. Дают чашке остыть, после чего прибавляют сначала холодной, а затем горячей воды и нагревают до растворения сульфатов.

Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают 2—3 раза 1%-ной горячей соляной кислотой, затем горячей водой до исчезновения кислой реакции. Фильтрат снова выпаривают, прибавляют воды, фильтруют и промывают, как указано выше. Фильтры помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют, прокаливают и взвешивают. Затем осадок обрабатывают двумя каплями серной кислоты (1 : 1) и 2—3 *мл* плавиковой кислоты, осторожно выпаривают, прокаливают и снова взвешивают:

$$\% \text{ Si} = \frac{(a - b) \cdot 0{,}4672 \cdot 100}{m},$$

где a — вес осадка до обработки плавиковой кислотой, в *г*;
b — вес осадка после обработки плавиковой кислотой, в *г*;
0,4672 — фактор пересчета SiO_2 на Si;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Вторично выпаривать фильтраты следует лишь при очень точных анализах.

2. Следует проводить холостой опыт на чистоту плавиковой кислоты, в особенности в тех случаях, когда содержание кремния в сплаве крайне мало.

Определение меди

3—5 *г* стружек помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 60—100 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Кипячением удаляют окислы азота, разбавляют до объема 150—200 *мл* теплой водой, прибавляют 4 *мл* серной кислоты (1 : 1) и подвергают раствор электролизу, перемешивая электролит, при силе тока 1,5 А и напряжении 2—3 V.

Выделение меди считают законченным, если на вновь погруженной в раствор части электрода в течение 10 мин. не будет осадка меди. По окончании электролиза, не выключая тока, промывают электроды *сначала струей воды, после чего катод промывают спиртом*, сушат при 100° и взвешивают:

$$\% \ Cu = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — вес меди в *г*;

m — навеска в *г*.

Примечание. Определить медь можно и иодометрическим способом (см. анализ сплава типа дуралюмин) после предварительного выделения ее из навески в 5 *г* при помощи сероводорода.

Определение кадмия

Сущность метода заключается в том, что в кислой среде при помощи сероводорода отделяют кадмий от других компонентов сплава. Определение заканчивают взвешиванием сернокислого кадмия после *выпаривания раствора его с серной кислотой.*

Необходимые растворы

1. Смесь кислот: 300 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, 100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 600 *мл* серной кислоты (1 : 3).
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Серная кислота уд. в. 1,84.

Ход анализа

1—2 *г* стружек растворяют в 30—50 *мл* смеси кислот (1) и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Выделившиеся сульфаты по охлаждении растворяют в 100 *мл* горячей 3%-ной серной кислоты. В раствор пропускают 10 мин. сильный ток сероводорода, после чего разбавляют горячей водой до объема 150 *мл* и снова 15—20 мин. пропускают сероводород. Дают осадку осесть, фильтруют и промывают сероводородной водой, содержащей 1% серной кислоты. *Сульфид кадмия растворяют в горячей азотной кислоте* (1 : 1), выпаривают до небольшого объема, переводят раствор во взвешенную маленькую фарфоровую чашку, прибавляют несколько капель серной кислоты уд. в. 1,84 и выпаривают до *прекращения выделения паров* серной кислоты. Затем прокаливают при 500° и взвешивают:

$$\% \ Cd = \frac{a \cdot 0{,}5392 \cdot 100}{m},$$

где a — вес сульфата кадмия в *г*;

0,5392 — фактор пересчета $CdSO_4$ на Cd;

m — навеска в *г*.

Примечание. В случае присутствия в сплаве меди раствор, полученный при растворении осадка сульфида кадмия в меди в азотной кислоте, подвергают сначала электролизу, а затем поступают так, как описано выше.

Определение бериллия

Содержание бериллия в сплавах МА4 и МА6 очень мало — от 0,02 до 0,05%. В этом случае для определения наиболее удобен метод колориметрического титрования по *Фишеру*. *Метод основан на реакции* бериллия, образующего со щелочным раствором хинализарина (тетраоксиантрахинона) комплексное соединение василькового цвета.

Сущность колориметрического титрования сводится к тому, что к испытуемому раствору прибавляют заведомый избыток хинализарина, *который затем оттитровывают до василькового окрашивания стандартным* раствором соли бериллия. Оттитрованный раствор сравнивают в колориметре с эталонным раствором.

Вся работа по определению бериллия в магниевых сплавах делится на две части: подготовка испытуемых растворов для колориметрического определения и само колориметрическое титрование.

Подготовка растворов в основном заключается в отделении бериллия от магния, который, аналогично бериллию, образует с хинализарином лак василькового цвета. Бериллий осаждается и дважды переосаждается аммиаком в присутствии очень большого избытка хлористого аммония. При этом вместе с $Be(OH)_2$ осаждаются $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$. В растворе вместе с магнием остаются марганец и цинк.

Для отделения железа, которое мешает колориметрированию бериллия, осадок гидратов окисей растворяют в соляной кислоте и затем железо осаждают едким натром. Осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают. В растворе — алюминаты и бериллаты; алюминий не реагирует с хинализарином в щелочном растворе и поэтому не мешает определению бериллия.

Необходимые растворы

1. 30%-ная или 3%-ная перекись водорода, не содержащая железа.
2. Соляная кислота уд. в. 1,19 (лучше перегнанная).
3. Хлористый аммоний, не содержащий железа.
4. Аммиак, не содержащий железа.
5. 0,25*N* раствор едкого натра: 10 *г* едкого натра, не содержащего железа, на 1 *л* воды.

Ход анализа

Навеску в 1 *г* стружек растворяют в 30 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, разбавленной 1 : 1. Растворение ведут на холоду и кислоту прибавляют по частям. После полного растворения приливают в стакан 1,5—2 *мл* 30%-ной перекиси водорода, разбавляют дистиллированной водой до объема 200 *мл* и кипятят 30 мин. Затем прибавляют 35 *г* хлористого аммония (растворенного и отфильтрованного), нагревают раствор до кипения и осаждают гидроокиси алюминия, железа и бериллия аммиаком; кипятят еще минуты две, выделившийся осадок отфильтровывают через слабый фильтр, хорошо промывают 2%-ным раствором хлористого аммония, содержащего немного аммиака, и растворяют в соляной кислоте. Осадок дважды переосаждают.

Гидроокиси, полученные после третьего осаждения, хорошо промывают 2%-ным хлористым аммонием, а затем два раза 1%-ным и два

раза водой, чтобы отмыть осадок от аммонийных солей, мешающих в дальнейшем колориметрическому титрованию бериллия.

При большом содержании в сплаве алюминия осадок $Al(OH)_3$ несколько адсорбирует магний и тем повышает результаты определения бериллия. Поэтому в сплавах МА6, в которых содержится около 10% Al, надо особенно хорошо отмывать осадок $Al(OH)_3$ и $Be(OH)_2$.

Железо обладает способностью адсорбировать бериллий, но в анализируемых сплавах содержание железа обычно бывает 0,02—0,03%, что не сказывается на результатах определения.

К солянокислому раствору солей бериллия, алюминия и железа добавляют 1—2 *мл* 30%-ной перекиси водорода и кипятят до полного разрушения последней. Дальнейшие операции подготовки раствора к колориметрическому титрованию следует проводить в день самого титрования, чтобы избежать гидролиза раствора.

К полученному таким образом раствору прибавляют 8—10%-ного раствора едкого натра до первой не исчезающей при взбалтывании мути; растворяют последнюю осторожным прибавлением по каплям соляной кислоты. Нейтрализацию и перевод раствора в щелочной следует проводить при охлаждении. Когда весь осадок перешел в раствор, добавляют еще 5 *г* сухого едкого натра, раствор перемешивают до растворения щелочи и оставляют стоять в течение 1 часа. Выделившийся осадок гидроокисей железа, магния и марганца отфильтровывают в мерную колбу емкостью 500 *мл* и промывают не больше трех раз холодной водой. Фильтрат, соединенный с промывными водами, разбавляют водой до метки и перемешивают. Таким образом получается раствор, соответствующий 0,25*N* раствора едкого натра. Для получения точных результатов очень важно иметь все растворы, строго соответствующие этой щелочности.

В таком виде раствор считается приготовленным к колориметрическому титрованию бериллия. Для определения последнего берут аликвотные части раствора.

Колориметрическое титрование

Необходимые растворы

Стандартный раствор бериллия. Раствор готовится таким образом, чтобы 1 *мл* содержал 0,0000332 бериллия. Для этого 0,0092 *г* химически чистой свежепрокаленной окиси бериллия[1] растворяют в 5—7 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 при нагревании. Растворение окиси бериллия заканчивается в 20—30 мин. Осторожно смыв со стенок капли раствора, прибавляют при охлаждении по каплям едкий натр до исчезновения осадка. При этом избегают избытка капли едкого натра и нагревания раствора при соединении с кислотой. Тотчас же прибавляют еще 1 *г* едкого натра. Раствор переносят в мерную колбу на 100 *мл*, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Таким образом приготовлен раствор 0,25*N* по отношению к едкому натру. Стандартный раствор бериллия должен быть свежеприготовленный, так как на следующие сутки он мутнеет вследствие гидролиза.

[1] *Приготовление окиси бериллия.* Металлический бериллий растворяют в соляной кислоте уд. в. 1,12. Раствор выпаривают досуха, нагревают в течение 30 мин. при 130—140° и из солянокислого раствора отфильтровывают осадок кремневой кислоты. Фильтрат подкисляют перекисью водорода, кипятят 30 мин. для разложения перекиси водорода и, нейтрализовав раствор до слабокислой реакции соляной кислотой, выделяют примеси алюминия и железа из слабоуксуснокислой среды ортооксихинолином. В фильтрате разлагают оксихинолин кипячением с азотной кислотой уд. в. 1,4 и при нагревании осаждают бериллий аммиаком. Осадок прокаливают при 900—1000°.

Раствор хинализарина. Теоретически 0,0005 *г* хинализарина соответствуют 0,0000332 *г* бериллия. Поэтому для удобства при титровании готовится 0,05%-ный раствор хинализарина в 0,25*N* щелочи; 0,05 *г* хинализарина растворяют в 0,25*N* щелочи, переводят в мерную колбу на 100 *мл*, доводят до метки 0,25*N* раствором щелочи и хорошо перемешивают; 1 *мл* такого раствора соответствует 1 *мл* стандартного раствора бериллия или 0,0000332 *г* бериллия с небольшой поправкой.

Раствор хинализарина легко обесцвечивается, особенно в жаркие дни, и при втором опыте с ним он уже начинает разлагаться. Поэтому, вместо того чтобы устанавливать соотношение растворов хинализарина и стандартного раствора бериллия перед каждым определением, следует брать среднее соотношение таких растворов, причем приготовлять растворы рекомендуется всегда в одних и тех же мерных калиброванных колбочках, а взвешивать исходные вещества — одними и теми же разновесами. Время от времени необходимо проверять соотношение растворов.

Ход анализа

При колориметрическом титровании бериллия в исследуемый раствор вводится такое количество хинализарина, чтобы получилась смешанная окраска от находящегося в растворе бериллиевого лака и избытка хинализарина, т. е. васильковая окраска бериллия с преобладанием фиолетовой окраски избытка хинализарина. Последний оттитровывают стандартным раствором бериллия до появления василькового окрашивания. Это окрашивание должно быть одинаково с окрашиванием заранее приготовленного сравнительного раствора.

Колориметрирование обоих растворов производится в колориметре Дюбоска. Последний момент титрования требует большого навыка в распознавании окраски. Поэтому при определении бериллия непосредственно методом колориметрического титрования следует прежде всего приобрести навык распознавания конца титрования, т. е. стабилизации окраски.

Установление соотношения стандартного раствора бериллия и раствора хинализарина

Сравнительный раствор. В эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл* вводят из микробюретки 10 *мл* хинализарина и добавляют 0,25*N* раствора щелочи до объема 200 *мл*. Затем прибавляют столько миллилитров щелочного раствора бериллия, чтобы цвет хинализаринового раствора приобрел устойчивую васильковую окраску; раствор хорошо перемешивают.

Испытуемый раствор. В другую такую же колбу вливают 10 *мл* хинализарина и добавляют до объема 200 *мл* 0,25*N* щелочи. Этот раствор титруют из микробюретки стандартным щелочным раствором бериллия до одинаковой со сравниваемым раствором васильковой окраски. При этом сначала спускают сразу около 9 *мл* стандартного раствора бериллия, а затем прибавляют его осторожно по каплям.

После титрования наливают приблизительно по 10 *мл* обоих растворов (сравниваемого и испытуемого) в сухие колориметрические стаканчики и быстро сравнивают в колориметре. Если в стаканчике с испытуемым раствором обнаруживается фиолетовый оттенок (что указывает на избыток хинализарина, еще не связанного бериллием), то раствор снова сливают в колбу, приливают несколько капель стандартного раствора бериллия, перемешивают и снова сравнивают окраски в

колориметрических стаканчиках. Так поступают до тех пор, пока окраски обеих половин колориметрического поля не будут одинаковыми.

Чтобы убедиться в правильности конца титрования, в испытуемый раствор приливают несколько капель хинализарина и снова сравнивают окраски в колориметре. Если раствор не перетитрован, появляется слегка фиолетовый оттенок. Колориметрирование хорошо удается, если, согласно указанию Фишера, сравнение окрашенных растворов проводить с толщиной слоя в 1 *мл*.

Расчет производится следующим образом. Допустим, на титрование *10 мл раствора хинализарина пошло 9,8 мл стандартного раствора* бериллия; значит, на 1 *мл* хинализарина приходится 0,98 *мл* стандартного раствора бериллия или 0,98 от 0,0000332 *г* бериллия, т. е. 0,0000325 *г*.

Определение бериллия производится в принципе совершенно так же, как устанавливается соотношение растворов хинализарина и бериллия.

Приготовление сравнительного раствора проводят так же, как и при установлении соотношения стандартного раствора бериллия и хинализарина. Относительно испытуемого раствора в данном случае необходимо предварительно решить вопрос, какую часть раствора следует брать для титрования. Операцию титрования необходимо проводить возможно быстрее, так как хинализарин разлагается довольно легко. Поэтому рекомендуется предварительно установить примерное количество бериллия в испытуемом растворе, что легко провести с малыми количествами раствора в цилиндрах Эгертца.

Допустим, что 40 *мл* испытуемого раствора не полностью связываются 1 *мл* раствора хинализарина (раствор имеет васильковый цвет), а 1,5 *мл* хинализарина уже окрашивают раствор в фиолетово-красный цвет. Значит, 1,5 *мл* с избытком связали имеющийся в растворе бериллий так, что остался свободный хинализарин. Отсюда определяем приблизительное содержание бериллия в исследуемом растворе.

Для определения бериллия в колбу емкостью 500 *мл* отмеривают соответствующий объем испытуемого раствора, разбавляют его 0,25*N* раствором едкого натра до объема 200 *мл*, прибавляют 10 *мл* хинализарина и полученный раствор титруют стандартным раствором бериллия, как описано выше.

Расчет производят таким образом. Допустим, что 10 *мл* хинализарина соответствуют 0,000325 *г* бериллия (при соотношении растворов 10 : 9,8). На обратное титрование избытка хинализарина пошло 4,5 *мл* стандартного раствора бериллия, т. е. 0,000149 *г*. Значит, содержание бериллия в титруемом растворе составляло 0,000325 *г* — 0,000149 *г* = = *0,000176 г*.

Путем прибавления нескольких капель хинализарина, как указывалось выше, следует проверить, не перетитрован ли раствор.

II. АНАЛИЗ БРОНЗ

1. АНАЛИЗ БРОНЗЫ БАЖН

Примерный химический состав бронзы БАЖН: 9,5—11% Al, 3,5—5% Fe, 3,5—5% Ni, ≤ 0,1% Zn, медь — основа.

Химический анализ производят следующим образом. Медь определяют электролизом или иодометрически. Раствор, освобожденный тем или иным путем от меди, используют для определения алюминия, никеля и железа. Железо отделяют от алюминия действием едкой щелочи. В щелочном фильтрате определяют алюминий при помощи оксихинолина. Железо определяют по методу Циммермана-Рейнгардта, а никель — осаждением диметилглиоксимом.

Определение меди иодометрическим путем

Сущность метода заключается в том, что медь выделяют в виде Cu_2S из сернокислого раствора действием гипосульфита при кипячении. Реакция выражается следующими уравнениями:

$$2CuSO_4 + 3Na_2S_2O_3 = Cu_2S_2O_3 + Na_2S_4O_6 + 2Na_2SO_4$$

$$Cu_2S_2O_3 + H_2O = Cu_2S + H_2SO_4$$

Осадок полусернистой меди промывают теплой водой и сжигают в фарфоровом тигле. Полученную окись меди растворяют в кислоте, к раствору добавляют иодистого калия; заканчивают определение титрованием выделившегося иода гипосульфитом. Реакция протекает по следующим уравнениям:

$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + J_2$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

По количеству выделившегося иода определяют содержание меди в исследуемом материале.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,4.
2. 10%-ная серная кислота.
3. 10%-ный иодистый калий.
4. Эталонный раствор меди: 1 *г* электролитной меди растворяют в 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2, раствор выпаривают почти досуха, затем добавляют 3 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и разбавляют 50 *мл* воды; раствор переносят в мерную колбу на 1 *л* и разбавляют водой до метки.

1 *мл* полученного раствора соответствует 0,001 *г* меди.

5. 0,1 *N* раствор гипосульфита: 25 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 1 *л* прокипяченной воды.

Для установки титра раствора гипосульфита по меди отбирают пипеткой 15—20 *мл эталонного раствора меди, выпаривают до удаления* избытка кислоты, прибавляют аммиак до выпадения осадка и снова добавляют несколько капель соляной кислоты до кислой реакции, затем к раствору добавляют по каплям насыщенный раствор соды до выпадения основных солей меди. Осадок растворяют в 10 *мл* уксусной кислоты и, добавив 30 *мл* раствора иодистого калия, титруют выделившийся иод гипосульфитом в присутствии крахмала.

Титр гипосульфита по меди рассчитывают по формуле

$$T_{Na_2S_2O_3} = \frac{a \cdot 0{,}001}{b},$$

где a — количество эталонного раствора меди в *мл*;

0,001 — титр эталонного раствора меди в *г*;

b — количество гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;

6. 10%-ный раствор гипосульфита.

Ход анализа

Навеску бронзы в 0,5 *г* помещают в стакан емкостью 500 *мл* и растворяют в 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2; по растворении и выпаривании раствора почти досуха прибавляют 30 *мл* серной кислоты (1 : 5) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Добавив 20—30 *мл* воды, снова повторяют выпаривание раствора до появления паров серной кислоты. К охлажденному раствору добавляют 100 *мл* воды и *100 мл 10%-ного раствора гипосульфита. Раствор кипятят до тех пор*, пока осадок скоагулируется и раствор сделается прозрачным. Осадок отфильтровывают, промывают теплой водой, фильтр озоляют и затем осадок прокаливают до CuO при температуре не выше 700°. После этого осадок растворяют в 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84.

Полученный раствор переливают в стакан и нагревают до появления паров серной кислоты, охлаждают и затем разбавляют 50 *мл* воды. Избыток кислоты нейтрализуют аммиаком; избыток аммиака разрушают, прибавляя по каплям соляную кислоту; затем после добавления соды до выпадения основных солей последние растворяют в уксусной кислоте, как указано выше, при установке титра; определение меди заканчивают титрованием гипосульфитом, как указано выше.

Расчет процентного содержания меди производят по формуле

$$\% \ Cu = \frac{a \cdot T_{Cu} \cdot 100}{m},$$

где a — количество гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*;

T_{Cu} — титр гипосульфита в граммах меди.

Определение алюминия

Фильтрат, освобожденный от меди, используют для определения алюминия, железа и никеля.

Железо от алюминия отделяют при помощи щелочи; затем из щелочного раствора алюминатов, после соответствующей подготовки раствора, осаждают алюминий оксихинолином. Осадок оксихинолата алюминия прокаливают до Al_2O_3. Определение можно заканчивать титрованием бромат-бромидом.

Ход анализа

Фильтрат, полученный по отделении меди гипосульфитом, кипятят с 3 *г* персульфата калия. По окислении выделившуюся серу отфильтровывают и избыток кислоты нейтрализуют 15%-ным раствором едкого натра до слабокислой реакции; полученный горячий раствор приливают к 100 *мл* 15%-ного раствора едкого натра, тщательно перемешивают в мерной колбе емкостью 500 *мл*, кипятят 15 мин. и после охлаждения дополняют водой до метки. Через сухой фильтр отфильтровывают 250 *мл* щелочного раствора и этот фильтрат, содержащий алюминий в виде алюминатов, подкисляют соляной кислотой (1 : 1) в присутствии метилрота, затем прибавляют избыток в две-три капли соляной кислоты.

В полученном растворе алюминий осаждают при помощи ортооксихинолина (см. методику анализа бронз БАЖ).

Определение железа

Осадок гидроокисей никеля и железа, полученный при отделении алюминия щелочью, после отфильтровывания их растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) в присутствии нескольких капель азотной кислоты; осаждают железо аммиаком при нагревании. Осадок гидроокиси железа отфильтровывают, промывают теплой водой, содержащей аммиак (100 *мл* аммиака на 900 *мл* воды), и затем растворяют на фильтре горячей соляной кислотой. Из полученного раствора железо вновь переосаждают, промытый осадок растворяют в горячей соляной кислоте и определение заканчивают по методу Циммермана-Рейнгардта или титрованием бихроматом (об определении железа по методу Циммермана-Рейнгардта см. анализ бронз БАЖ).

Определение никеля

В фильтрате по удалении железа осаждают никель с помощью диметилглиоксима следующим путем. Раствор сгущают до объема 150—200 *мл*, нагревают до кипения, прибавляют 5 *мл* аммиака (1 : 1) и 30 *мл* 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. После 10 мин. отстаивания фильтруют через слабый фильтр; осадок промывают 8 раз теплой водой. Так как при прокаливании осадка диметилглиоксима никеля возможны потери вследствие сублимации, то предварительно осадок закрывают еще новым фильтром, кладут во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно озоляют в муфеле, а затем прокаливают при температуре около 700°.

Прокаленный осадок охлаждают и взвешивают.

Для пересчета на никель применяют формулу

$$\% \text{ Ni} = \frac{a \cdot 0{,}7858 \cdot 100}{m},$$

где a — привес NiO в *г*;

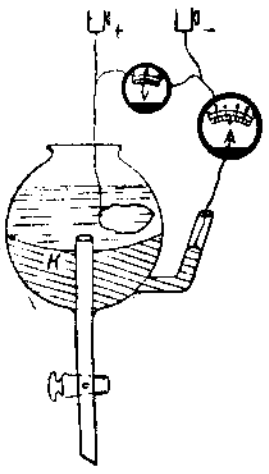
m — навеска в *г*;

0,7858 — фактор пересчета от NiO на никель.

Арбитражный метод определения алюминия в бронзах БАЖ, БАЖН, БАЖМ

Арбитражный метод определения алюминия в бронзах БАЖ, БАЖН, БАЖМ может быть произведен с применением ртутного катода для отделения от остальных компонентов бронз.

Сущность метода заключается в том, что алюминий предварительно отделяют от никеля, железа, меди и цинка электролизом с ртутным катодом. После электролиза в испытуемом растворе остается алюминий, который выделяют аммиаком или с помощью ортооксихинолина.



Фиг. 1. Воронка Кейна.

Осадок оксихинолата алюминия может быть также прокален до Al_2O_3. Более быстрые результаты анализа могут быть получены бромометрическим титрованием.

Для электролиза с ртутным катодом применяют воронку Кейна (фиг. 1) объемом 200—250 *мл*. Внутри воронки помещается трубка *К* высотой 2,5 *см*, предназначенная для сливания испытуемого раствора. Воронка и трубка *К* заполняются ртутью так, чтобы уровень ее был на 2 *мм* ниже конца трубки. От отрицательного полюса аккумулятора проводят медную проволоку и опускают в отвод воронки, куда предварительно наливают ртуть.

В качестве анода употребляют платиновую пластинку или платиновую проволоку, свернутую в спираль. Анод опускают в раствор на глубину 1 *см* от поверхности ртути. Объем испытуемого раствора должен быть примерно около 80 *мл* и содержать не больше 1—1,5% серной кислоты. Электролиз производят при 4—5 А и 5—6 V.

Необходимые растворы

Для осаждения алюминия применяют те же растворы, как и при методе определения алюминия с применением щелочи.

Ход анализа

Навеску бронзы в 0,5 *г* растворяют в азотной кислоте уд. в. 1,2, полученный раствор выпаривают с 2 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 до полного удаления окислов азота.

Остаток растворяют в 80 *мл* горячей воды и раствор подвергают электролизу с ртутным катодом. По удалении железа, меди и никеля раствор переливают в стакан, добавляют метилрот и затем осаждают алюминий оксихинолином, как указано выше, или же аммиаком.

Определение цинка в бронзе БАЖН

Навеску бронзы в 5 *г* помещают в стакан емкостью 500 *мл* и растворяют в 30 *мл* азотной кислоты (1 : 2), затем, добавив 30 *мл* серной кислоты (1 : 5), нагревают раствор до появления паров серной кислоты. По охлаждении добавляют 150 *мл* воды и насыщают раствор сероводородом. Выделившуюся сернистую медь отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой. Фильтрат испытывают на полноту выделения меди повторным осаждением меди сероводородом. В случае выпадения осадка последний отфильтровывают. Фильтрат кипятят до полного удаления запаха сероводорода.

Раствор, освобожденный от сероводорода, тщательно нейтрализуют 15%-ным раствором едкого натра в присутствии метилоранжа. Раствор разбавляют водой до объема 800 *мл* и добавляют 2 *мл* 0,5 *N* серной кислоты. После этого пропускают вновь сероводород для осаждения цинка в течение 2 час. Раствор оставляют отстаиваться на 3 часа и более. Затем сернистый цинк фильтруют, промывают сероводородной водой, содержащей около 5% аммиака. Осадок сернистого цинка прокаливают. Полученный осадок окиси цинка проверяют на содержание цинка, выделяя его из щелочного раствора на омедненную сетку.

2. АНАЛИЗ БРОНЗ БАЖМ

Примерный состав бронзы БАЖМ: 9—11% Al, 2—4% Fe, 0,4—0,5% Zn, 1—2% Mn, медь — основа.

В бронзе БАЖМ определяют медь, железо, алюминий, марганец. Содержание цинка составляет 0,3%; его определяют так же, как и в бронзе БАЖН.

Определение меди

Определение меди в бронзе БАЖМ так же, как и в бронзе БАЖН, производится двумя методами — электролитическим и иодометрическим. (Электролитический способ см. анализ бронз БАЖ.)

Определение марганца

Определение марганца производится по методу Кольтгофа (персульфатный метод).

Определение алюминия

При арбитражных анализах бронзы БАЖМ на содержание алюминия применяют метод предварительного отделения меди и железа электролизом с ртутным катодом следующим образом.

Навеску бронзы БАЖМ в 0,5 *г* помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2. По удалении окислов азота кипячением добавляют 15 *мл* серной кислоты (1 : 5) и выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют 50 *мл* горячей воды и ставят раствор под электролиз с ртутным катодом при силе тока 2 А и напряжении 2 V. По удалении меди (если раствор сильнокислый, добавляют насыщенный раствор соды, оставляя среду слабокислой) увеличивают силу тока до 5 А и напряжение до 4 V.

Спустя 1 час проверяют электролит на присутствие железа капельной реакцией с красной кровяной солью. Отсутствие синего пятна на фарфоровой пластинке свидетельствует о полном выделении железа. Так как марганец остается в растворе, то к электролиту по окончании электролиза добавляют 2—3 *г* персульфата аммония и раствор кипятят 2 мин. Марганец выделяется в виде гидрата двуокиси. Этот осадок *отфильтровывают и промывают водой*. В *фильтрате* определяют алюминий осаждением уксуснокислым ортооксихинолином, как изложено в методике определения алюминия в бронзах БАЖ.

Определение алюминия в рядовых анализах

При выполнении рядовых анализов на содержание алюминия предварительно выделяют гипосульфитом медь и затем отделяют щелочью

железо и марганец (подробное описание метода отделения щелочью железа см. в методике анализа бронз БАЖ).

Определение железа в бронзе БАЖМ может быть произведено осаждением аммиаком гидроокиси железа и последующим титрованием его по методу Циммермана-Рейнгардта.

Навеску бронзы БАЖМ в 0,5 *г* помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2. По удалении окислов азота добавляют 150 *мл* воды, кипятят раствор и осаждают железо в присутствии 5 *г* хлористого аммония при помощи аммиака. Раствор с выпавшим осадком нагревают 1 мин., осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором хлористого аммония, затем осадок гидрата окиси железа вновь растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение железа аммиаком. Раствор с выделившимся осадком нагревают до кипения, дают осадку осесть, фильтруют через быстрофильтрующий фильтр и промывают 2%-ным раствором хлористого аммония, а потом водой. Наконец, осадок гидрата окиси железа растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте и определение заканчивают по методу Циммермана-Рейнгардта.

3. АНАЛИЗ БРОНЗЫ БАЖ

Определение меди

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,2.
2. Серная кислота (1 : 3).
3. Этиловый спирт.

Ход анализа

Навеску в 1 *г* стружек растворяют в 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2. По окончании реакции раствор кипятят до удаления окислов азота. Затем раствор разбавляют до объема 150 *мл* теплой водой, прибавляют 8 *мл* серной кислоты (1 : 3) и подвергают электролизу при силе тока 1 А и напряжении 2—3 V. Электролиз считается законченным, если на вновь погруженной в раствор части электрода в течение 10 мин. не будет осадка меди. По окончании электролиза, не выключая тока, промывают электроды водой. Затем ток выключают, промывают катод спиртом, сушат при 100° и взвешивают.

$$\% \ Cu = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — привес катода в *г*;
m — навеска в *г*.

Определение алюминия

(для рядовых анализов)

Сущность метода заключается в том, что при помощи едкой щелочи отделяют железо от алюминия, переходящего в виде алюминатов в раствор, из которого алюминий затем выделяют при помощи ортооксихинолина.

Необходимые растворы

1. 15%-ный раствор едкого натра.
2. Метилрот.

3. Соляная кислота (1 : 1) и уд. в. 1,19.
4. 25%-ный раствор аммиака.
5. 15%-ный раствор уксуснокислого аммония.
6. 5%-ный уксуснокислый раствор ортооксихинолина.
7. Раствор индигокармина.
8. 0,5 *N* раствор бромат-бромида.
9. 10%-ный раствор иодистого калия.
10. 0,1 *N* раствор гипосульфита.

Ход анализа

Раствор, освобожденный от меди, почти полностью нейтрализуют 15%-ным раствором едкого натра, нагревают до кипения и переливают в мерную колбу емкостью 500 *мл*, в которую предварительно наливают 100 *мл* 15%-ного раствора едкого натра. Раствор с выпавшим осадком по охлаждении разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и отфильтровывают 250 *мл* в мерную колбу. Первые порции фильтрата, которыми промывают колбу, отбрасывают.

В полученной части фильтрата, соответствующей навеске в 0,5 *г*, производят определение алюминия. Для этого фильтрат из мерной колбы переводят в стакан и, присоединив к нему промывные воды, подкисляют в присутствии двух-трех капель метилрота соляной кислотой уд. в. 1,19. *Затем раствор нейтрализуют аммиаком до выпадения* осадка в виде мути, которую переводят в раствор, прибавляя по каплям соляную кислоту. К подготовленному таким путем раствору прибавляют 50 *мл* 15%-ного раствора уксуснокислого аммония и осаждают алюминий 5%-ным уксуснокислым раствором оксина. Раствор с выпавшим осадком нагревают до 70°, оставляют стоять 5—10 мин. на плите, после чего фильтруют через неплотный фильтр и тщательно отмывают избыток оксина горячей водой.

Промытый осадок растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1), охлаждают и в присутствии двух-трех капель индигокармина прибавляют 0,5 *N* раствор бромат-бромида до перехода синей окраски раствора в желтую. Убедившись в достаточном количестве бромат-бромида прибавлением новой порции индигокармина, вводят избыток бромата в 2—3 *мл*. Затем прибавляют 10 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия, закрывают колбу пробкой и через 1—2 мин. титруют 0,1 *N* раствором гипосульфита, прибавляя в конце титрования 2—3 *мл* крахмала.

Содержание алюминия вычисляют по следующей формуле:

$$\% \ Al = \frac{(a - b \cdot c) K \cdot 0{,}001125 \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора бромат-бромида в *мл*;
b — количество раствора гипосульфита в *мл*;
c — соотношение между растворами бромат-бромида и гипосульфита;
K — поправка на титр бромат-бромида для пересчета на точный 0,5*N* раствор;
0,001125 — количество алюминия в граммах, которому соответствует 1 *мл* 0,5*N* раствора бромат-бромида;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Необходимо применяемую щелочь проверять на содержание алюминия. Для этого берут такое же количество щелочи, какое было затрачено при отделении железа от алюминия, подкисляют соляной кислотой и в присутствии метилрота снова нейтрализуют аммиаком. Затем раствор подкисляют тремя-четырьмя каплями соляной кислоты уд. в. 1,19, после чего при помощи оксина осаждают

алюминий, как описано выше, заканчивая определение объемным путем. Содержание алюминия в холостом опыте вычитают из общего количества алюминия, найденного при анализе испытуемого образца.

2. В случае особо точных анализов определять алюминий рекомендуется по методу, основанному на отделении алюминия от других элементов с помощью ртутного катода (см. анализ БАЖМ и БАЖН, стр. 54).

Определение железа

(Метод Циммермана-Рейнгардта)

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Раствор хлористого олова.
3. Насыщенный раствор сулемы.
4. 0,05 *N* раствор перманганата.

Ход анализа

Осадок гидроокиси железа отфильтровывают через тот же фильтр, через который была отфильтрована часть раствора для определения алюминия. Промывают осадок горячей водой и растворяют на фильтре в 25 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*. Раствор упаривают до объема 20 *мл* и в горячем состоянии восстанавливают хлорное железо в хлористое, прибавляя по каплям хлористое олово до обесцвечивания раствора. Затем вводят еще одну-две капли хлористого олова, немедленно охлаждают, прибавляют 10 *мл* раствора сулемы и тщательно перемешивают. Спустя 1—2 мин. разбавляют водой до объема 300 *мл*, прибавляют 25 *мл* смеси Рейнгардта и титруют 0,05 *N* раствором перманганата до появления розового окрашивания:

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора перманганата в *мл*;
T_{Fe} — титр раствора перманганата по железу;
m — навеска в *г*.

4. АНАЛИЗ СВИНЦОВИСТОЙ БРОНЗЫ

Определение свинца

Сущность метода заключается в том, что свинец выделяют в виде сернокислого свинца, не растворимого в разбавленной серной кислоте. Так как при сжигании осадка вместе с фильтром часть сульфата свинца может восстановиться до металла, то после прокаливания осадок полностью переводят в сульфат обработкой азотной и серной кислотами.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота (1 : 1).
2. Серная кислота уд. в. 1,84.
3. 2%-ная серная кислота.

Ход анализа

1 *г* бронзы растворяют при нагревании в стакане емкостью 150—200 *мл* в 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1). По прекращении растворения нагревают до удаления окислов азота, после чего охлаждают, прили-

вают 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и выпаривают до обильного выделения паров серной кислоты. Охладив содержимое стакана, приливают 100 *мл* воды, хорошо перемешивают, нагревают, затем оставляют стоять на холоду не менее 1—1½ час. Выделившийся осадок сернокислого свинца отфильтровывают через небольшой плотный беззольный фильтр и промывают 2%-ной серной кислотой.

Фильтр с осадком помещают в прокаленный взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, осторожно сжигают и прокаливают при 500—600°. По охлаждении тигля осадок смачивают несколькими каплями азотной кислоты (1 : 1), прибавляют две-три капли серной кислоты уд. в. 1,84, осторожно выпаривают до удаления паров кислот, затем вновь прокаливают при 500—600°, охлаждают и взвешивают.

Содержание свинца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Pb} = \frac{a \cdot 0.6831 \cdot 100}{m},$$

где a — привес тигля в *г*;
0,6834 — фактор пересчета $PbSO_4$ на Pb;
m — навеска в *г*.

Определение меди

Сущность метода заключается в том, что медь выделяют электролизом в фильтрате от сульфата свинца.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота (1 : 1).

Ход анализа

Фильтрат от сульфата свинца упаривают до объема 120—150 *мл*, прибавляют 5 *мл* азотной кислоты (1 : 1), нагревают до 50—60° и выделяют медь электролизом на платиновый сетчатый катод при силе тока 1—1,5 А и напряжения 2—3 V (см. определение меди в сплавах типа дуралюмин).

Определение железа

Сущность метода заключается в том, что из раствора после электролитического определения меди выделяют железо аммиаком, осадок гидроокиси растворяют в соляной кислоте и заканчивают определение колориметрическим путем при помощи роданистого аммония.

Необходимые растворы

1. Аммиак.
2. Соляная кислота (1 : 1).
3. Соляная кислота (1 : 5).
4. 10%-ный раствор роданистого аммония.
5. Стандартный раствор железа: 0,05 *N* раствор хлорного железа *с известным титром разбавляют в 100 раз [например, в мерную колбу* на 500 *мл* отмеривают пипеткой 5 *мл* 0,05 *N* раствора $FeCl_3$, прибавляют 10—15 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и доливают водой до метки].

Ход анализа

Раствор после электролитического определения меди нагревают до кипения и осаждают железо небольшим избытком аммиака. Ра-

створ кипятят несколько минут для свертывания осадка, затем фильтруют через маленький неплотный фильтр и промывают горячей водой. *Осадок на фильтре растворяют в 20 мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 100 *мл*, и промывают горячей водой. По охлаждении раствор доливают до метки, хорошо перемешивают и определяют железо колориметрическим путем (см. определение железа в алюминиево-медных лигатурах).

Определение фосфора

Сущность метода заключается в том, что *фосфорную кислоту*, образующуюся при растворении бронзы в азотной кислоте, осаждают молибдатом аммония в виде фосфорно-молибденовокислого аммония:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 =$$
$$= (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$$

Выделившийся осадок отфильтровывают и растворяют в аммиаке:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 24NH_4OH =$$
$$= (NH_4)_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 12H_2O$$

Выпарив полученный раствор досуха и осторожно просушив остаток при 110°, получают желтый осадок состава $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, *который при дальнейшем прокаливании переходит в соединение* синего цвета состава $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.

Необходимые растворы

1. *Азотная кислота* (1 : 1).
2. Азотнокислый аммоний.
3. 10%-ный раствор азотнокислого аммония, подкисленный азотной кислотой.
4. Раствор молибденовокислого аммония: 80 *г* молибденовокислого аммония растворяют на холоду в смеси, состоящей из 640 *мл* воды и 160 *мл* концентрированного аммиака. Отфильтрованный раствор вливают тонкой струйкой при помешивании в хорошо охлажденную смесь из 960 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и 240 *мл* воды. *Полученный раствор* хорошо перемешивают и сохраняют в банке, неплотно закрытой стеклянной пробкой.
5. 10%-ный аммиак.

Ход анализа

1 *г* бронзы растворяют при нагревании в 15 *мл* азотной кислоты (1 : 1) в стакане емкостью 150—200 *мл*; по прекращении растворения нагревают до удаления окислов азота, разбавляют до объема 70—80 *мл*, прибавляют 5 *г* азотнокислого аммония и при температуре раствора около 40° добавляют при перемешивании 30—40 *мл* раствора молибденовокислого аммония. После отстаивания раствора в течение ночи осадок отфильтровывают через маленький плотный фильтр и промывают 10%-ным раствором азотнокислого аммония, подкисленным азотной кислотой. Промытый осадок растворяют на фильтре в небольшом количестве нагретого 10%-ного аммиака и промывают горячей водой; фильтрат собирают в прокаленную взвешенную фарфоровую чашку или тигель и выпаривают досуха, а затем осторожно прокаливают при невысокой температуре 400—450° до перехода желтого цвета осадка в темносиний.

Содержание фосфора вычисляют по формуле

$$\% \ P = \frac{a \cdot 0{,}0172 \cdot 100}{m},$$

где a — привес чашки в *г*;
0,0172 — фактор пересчета $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ на P;
m — навеска в *г*.

5. АНАЛИЗ ЛАТУНИ

В латуни определяют олово, свинец, медь, цинк, железо, никель.

Определение олова

При растворении латуни в азотной кислоте олово выделяется в виде метаоловянной кислоты. Осадок метаоловянной кислоты отфильтровывают, промывают и прокаливают до SnO_2:

$$H_2SnO_3 \rightarrow H_2O + SnO_2$$

Ход анализа

Навеску латуни в 1 *г* растворяют в колбе Эрленмейера емкостью 250 *мл* в смеси 20 *мл* горячей воды и 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4. Азотную кислоту приливают по каплям. После нагревания до объема 5 *мл* добавляют 50 *мл* горячей воды, кипятят 2—3 мин. и оставляют отстаиваться в течение 1 часа. Затем выделившуюся метаоловянную кислоту отфильтровывают через плотный фильтр. Осадок промывают 10 раз разбавленной (1 : 20) азотной кислотой. Если фильтрат окажется мутным, то его переливают снова в стакан, нагревают до кипения, охлаждают раствор и фильтруют через тот же фильтр. Промытый осадок кладут во взвешенный фарфоровый тигель и сначала осторожно просушивают, а затем прокаливают при температуре выше 700°.

Содержание олова вычисляют по формуле

$$\% \ Sn = \frac{a \cdot 0{,}7877 \cdot 100}{m},$$

где a — привес SnO_2 в *г*;
m — навеска в *г*;
0,7877 — фактор пересчета на олово.

Определение меди и свинца
(Электролитический способ)

Фильтрат после удаления метаоловянной кислоты выпаривают до объема 100 *мл*, нагревают до 90° и опускают в стакан электроды Фишера. Стакан покрывают двумя половинками стекла. Электролиз проводят при силе тока 2—3 А и напряжении 2,5—2,7 V.

Через 20 мин. добавляют 3 *мл* серной кислоты (1 : 1) и продолжают электролиз для выделения меди. По окончании электролиза опускают электролизную ванну, подставляют, не включая тока, стакан с 1%-ной серной кислотой и затем второй стакан с дистиллированной водой. Катод промывают еще раз спиртом, высушивают при 105° и взвешивают; найденный привес соответствует содержанию меди во взятой навеске. Анод, не промывая спиртом, высушивают при температуре 180°; получают PbO_2. Для пересчета на свинец найденный привес умножают на фактор 0,86.

Определение свинца и меди при отсутствии электролизной установки

При отсутствии электролизной установки свинец выделяют в виде сульфата $PbSO_4$, а медь осаждают гипосульфитом и заканчивают определение иодометрическим путем.

Определение свинца

К фильтрату после удаления метаоловянной кислоты добавляют 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и выпаривают досуха. Остаток обливают 50 *мл* воды и после отстаивания 1 час фильтруют сернокислый свинец. Осадок промывают 10 раз 1%-ной разбавленной серной кислотой. Сернокислый свинец прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле при температуре темнокрасного каления. Взвешивают осадок $PbSO_4$. Содержание свинца вычисляют по формуле

$$\% \, Pb = \frac{a \cdot 0{,}683 \cdot 100}{m},$$

где a — привес сульфата свинца в *г*;
m — навеска в *г*;
0,683 — фактор пересчета на свинец.

Определение меди осаждением гипосульфитом

Сущность метода заключается в выделении меди гипосульфитом и последующем иодометрическом окончании анализа. Основные реакции выражаются уравнениями, приведенными на стр. 51.

Ход анализа

Фильтрат по удалении свинца собирают в мерную колбу на 250 *мл*. Отбирают точно 50 *мл* этого раствора, что соответствует навеске 0,4 *г*. Раствор разбавляют водой до 100 *мл*, нейтрализуют аммиаком до появления мути и снова приливают серную кислоту (1 : 5) до исчезновения мути и затем 20 *мл* избытка (1 : 5). Для осаждения меди добавляют 50 *мл* 10%-ного раствора гипосульфита, раствор нагревают до кипения и кипятят до прозрачности. Во время кипячения стакан накрывают часовым стеклом. Осадок фильтруют и промывают 10 раз горячей водой. Промытый осадок сжигают в фарфоровом тигле до CuO; по охлаждении растворяют его в 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1), добавляют 2 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и выпаривают до появления паров SO_3. По охлаждении добавляют 20 *мл* воды и выпаривают снова до появления паров SO_3. Затем в холодную колбу приливают 20 *мл* воды, по растворении солей в холодный же раствор добавляют 20 *мл* смеси Брунса (70 *г* KCNS + 20 *г* KJ в 1 *л* воды). Выделившийся иод оттитровывают 0,1 *N* раствором гипосульфита в присутствии крахмала, как индикатора.

Содержание меди вычисляют по формуле

$$\% \, Cu = \frac{a \cdot T_{Cu} \cdot 100}{m},$$

где a — количество гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;
m — навеска в *г*;
T — титр раствора гипосульфита, выраженный в *г* меди.

Определение железа

В фильтрат по удалении меди[1] гипосульфитом добавляют бромную воду и кипятят раствор для окисления железа (при отсутствии брома применяют персульфат аммония). Выделившуюся серу отфильтровывают, промывают водой. В раствор добавляют аммиак до выпадания гидроокиси железа, нагревают до кипения; кипятят 1 мин.; отфильтровывают осадок гидроокиси железа и промывают 4%-ным аммиаком (по объему). Для лучшего отделения железа от цинка осадок гидроокиси железа растворяют в горячей соляной кислоте и повторяют осаждение железа аммиаком. Определение железа заканчивают титрованием по методу Рейнгардта или Джонса (см. анализ стеллитов).

Определение никеля

Никель осаждают диметилглиоксимом. Анализ заканчивают весовым путем.

В аммиачный фильтрат добавляют 10 *мл* 1%-ного раствора диметилглиоксима и соляной кислоты для нейтрализации избытка аммиака. После соответствующего подогревания осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают, промывают теплой водой и прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле до NiO.

Содержание никеля вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ni} = \frac{a \cdot 0{,}7858 \cdot 100}{m},$$

где a — привес NiO в *г*;
m — навеска в *г*;
0,7858 — фактор пересчета на никель.

Определение цинка

Содержание цинка в латунях производят: а) электролизом, б) осаждением фосфатом аммония, в) осаждением ортооксихинолином.

Определение цинка электролизом

По удалении железа в аммиачный фильтрат добавляют 2 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и выпаривают до появления паров SO_3. Такое выпаривание необходимо для удаления нитратов (если медь и свинец выделялись электролизом), а также аммонийных солей, которые мешают электролитическому выделению цинка из щелочного раствора. Раствор переливают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Остаток прокаливают до удаления аммонийных солей, охлаждают чашку. Остаток растворяют в 10 *мл* серной кислоты (1 : 1), добавляют каплю фенолфталеина и затем едкого натра до остающейся красной окраски. Добавив затем 20—25 *мл* 15%-ного раствора едкого натра, разбавляют до 200 *мл* и подвергают раствор электролизу при обыкновенной температуре. Для электролиза применяют электроды Фишера при силе тока 1 А и напряжении на зажимах 3—4 V. Электролиз считают оконченным через 3 часа. Не прерывая тока, извлекают электроды из жидкости, оставляя нижние части погруженными. Электроды промывают водой

[1] Если медь и свинец выделялись электролизом, то окисления раствора бромной водой не производят.

и постепенно вынимают нижние части, тоже смывая водой. Цинк осаждается на катоде в виде плотного серого осадка. Катод смывают абсолютным спиртом, быстро сушат около газовой горелки, охлаждают и взвешивают.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$\% \text{ Zn} = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — привес цинка в *г*;
m — навеска в *г*.

Фосфатный метод определения цинка

Сущность метода заключается в выделении цинка из нейтрального раствора в виде $ZnNH_4PO_4$ и последующем весовом или объемном окончании анализа:

$$Zn(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2HPO_4 = ZnNH_4PO_4 + (NH_4)H_2PO_4 + 2NH_4NO_3$$
$$ZnNH_4PO_4 + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + (NH_4)H_2PO_4$$

Ход анализа

По удалении железа в фильтрат в объеме 200 *мл* добавляют серную кислоту в присутствии метилрота, оставляя раствор нейтральным. Раствор нагревают до кипения и осаждают цинк 15 *мл* 10%-ного двузамещенного раствора фосфата аммония. Окраска раствора во время осаждения и при последующем отстаивании раствора в теплом месте должна оставаться желтой. Спустя 20 мин. осадок отфильтровывают через два фильтра средней плотности и промывают его 1%-ным раствором фосфата аммония, а потом три-четыре раза холодной водой. Промытый осадок прокаливают в фарфоровом тигле сначала осторожно до выгорания угля, а затем температуру повышают до 900°.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$\% \text{ Zn} = \frac{a \cdot 0{,}4289 \cdot 100}{m},$$

где a — привес фосфата цинка в *г*;
m — навеска в *г*;
0,4289 — фактор пересчета фосфата цинка на цинк.

Примечание. Для осаждения цинка необходимо применять двузамещенный фосфат аммония, так как при применении фосфата натрия получаются повышенные результаты. Если двузамещенный фосфат аммония содержит некоторое количество однозамещенного фосфата аммония, то раствор двузамещенного фосфата аммония нейтрализуют разбавленным аммиаком до тех пор, пока жидкость в присутствии фенолфталеина не станет розовой.

Объемное окончание анализа

(Фосфатный метод)

Фильтр с осадком фосфата аммония после четырехкратного промывания водой бросают в колбу или стакан, наливают 30 *мл* холодной воды и 20—40 *мл* 0,1N раствора азотной кислоты, две капли раствора метилоранжа и, разбивая фильтр стеклянной палочкой в хлопья, избыток азотной кислоты оттитровывают 0,1 N раствором щелочи. Содержание цинка вычисляют по формуле

$$\% \text{ Zn} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 100}{m},$$

где a — количество азотной кислоты, введенной для растворения пирофосфата цинка, в *мл*;

b — количество щелочи, затраченное на титрование избытка кислоты и выраженное в миллилитрах азотной кислоты;

m — навеска в *г*;

T_{Zn} — титр раствора азотной кислоты, выраженный в граммах цинка.

Титр раствора азотной кислоты устанавливают по навеске металлического цинка, для чего 1 *г* цинка (марки ЦС) растворяют в 40 *мл* азотной кислоты (1 : 1), переливают в мерную колбу на 1 *л*; отбирают часть раствора, нейтрализуют и осаждают цинк фосфатом аммония, как описано выше.

Раствор едкого натра приготовляют точно соответствующим концентрации азотной кислоты.

Определение цинка при помощи ортооксихинолина

Сущность метода заключается в осаждении цинка ортооксихинолином в виде $(C_9H_6ON)_2Zn$. Олово, медь, свинец, никель предварительно отделяют. Определение цинка заканчивают весовым или объемным путем.

Ход анализа

По удалении никеля в фильтрат добавляют 20—40 *мл* 2%-ного спиртового раствора ортооксихинолина. Раствор с выпавшим осадком нагревают до 70—80°, а затем фильтруют (фильтрат проверяют на полноту осаждения цинка добавлением ортооксихинолина). Осадок промывают теплой водой до исчезновения желтой окраски в промывных водах. Промытый осадок вместе с фильтром сжигают в фарфоровом тигле и прокаливают до окиси цинка.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$\% \ Zn = \frac{a \cdot 0{,}8034 \cdot 100}{m},$$

где a — привес окиси цинка в *г*;

m — навеска в *г*;

0,8034 — фактор пересчета окиси цинка на цинк.

При объемном окончании анализа осадок оксихинолата цинка растворяют в соляной кислоте (1 : 1), фильтр смывают водой. В полученный холодный раствор приливают титрованный раствор бромат-бромида в присутствии индикатора индигокармина до появления желтой окраски (избыток бромат-бромида). Колбу закрывают пробкой; спустя 3 мин. добавляют 20 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия и выделившийся иод оттитровывают гипосульфитом в присутствии крахмала.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$\% \ Zn = \frac{(a - bc)K \cdot T_{Zn} \cdot 100}{m},$$

где a — количество бромат-бромида, прилитого к испытуемому раствору, в *мл*;

b — количество гипосульфита, затраченного на титрование выделившегося иода, в *мл*;

c — соотношение растворов бромат-бромида и гипосульфита;

K — поправка на нормальность раствора $KBrO_3$;
m — навеска в $г$;
T_{Zn} — титр раствора бромат-бромида, выраженный в граммах цинка;

1 $мл$ 0,1 N раствора бромат-бромида соответствует 0,00817 $г$ цинка.

Определение меди в бронзах и латунях осаждением роданистым калием

Сущность метода заключается в осаждении меди роданидом в виде CuCNS и последующем иодометрическом окончании анализа.

Для экономии дефицитного материала иодистого калия применяют реактив Брунса, состоящий из смеси иодистого калия и роданистого аммония (или калия).

Ход анализа

Навеску бронзы или латуни в 0,25—0,5 $г$ растворяют в 20 $мл$ азотной кислоты (1 : 1), раствор нагревают до удаления окислов азота; если выделяется метаоловянная кислота, то последнюю удаляют фильтрованием. В полученный фильтрат приливают 2 $мл$ серной кислоты уд. в. 1,84 и выпаривают до появления паров SO_3.

К охлажденному осадку добавляют 20 $мл$ воды; по растворении солей избыток кислоты нейтрализуют аммиаком, оставляя раствор слабоаммиачным, подкисляют затем 10 $мл$ серной кислоты (1 : 5) и разбавляют водой до 100 $мл$. К подготовленному таким путем раствору добавляют 25 $мл$ 5%-ного раствора сульфита натрия, нагревают почти до кипения и осаждают медь 15 $мл$ 10%-ного раствора роданистого калия, приливая его по каплям. Спустя $^1/_2$ часа осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 8—10 раз теплой водой. Промытый осадок растворяют на фильтре в 20 $мл$ горячей азотной кислоты, добавляют в азотнокислый раствор 2 $мл$ серной кислоты уд. в. 1,84 и выпаривают досуха. Остаток обливают 20 $мл$ воды, по растворении солей в холодный раствор добавляют 25 $мл$ смеси Брунса (70 $г$ KCNS + + 10 $г$ KJ в 500 $мл$ воды) и заканчивают определение титрованием гипосульфитом в присутствии крахмала как индикатора.

1 $мл$ 0,1 N раствора гипосульфита соответствует 0,006357 $г$ меди.

Определение меди может быть закончено весовым путем, прокаливанием осадка CuCNS в фарфоровом тигле до CuO. Содержание меди вычисляют по формуле

$$\% \ Cu = \frac{a \cdot 0{,}7989 \cdot 100}{m},$$

где a — привес CuO в $г$;
m — навеска в $г$;
0,7989 — фактор пересчета на медь.

Определение цинка в фильтрате после меди

(Метод для малых количеств цинка)

В фильтрате после меди цинк осаждают при помощи ртутно-роданистой соли и заканчивают определение титрованием с раствором иодноватокислого калия:

$$ZnCl_2 + K_2Hg(CNS)_4 = Zn[Hg(CNS)_4] + 2KCl$$

Определение заканчивают объемным путем, сущность которого заключается в том, что иодат калия в сильно солянокислой среде реаги-

рует с $Zn[Hg(CNS)_4]$ с выделением иода. Образовавшийся иод поглощается хлороформом, отчего последний окрашивается в темнокрасный цвет. При дальнейшем титровании иодатом калия окраска бледнеет, затем исчезает вследствие образования однохлористого иода, не растворимого в хлороформе:

$$Zn[Hg(CNS)_4] + 6KJO_3 + 8HCl = ZnSO_4 + HgSO_4 + 2K_2SO_4 + 6JCl + 4HCN + 2KCl + 2H_2O$$

Ход анализа

В фильтрат после удаления меди добавляют 25—30 *мл* ртутно-роданистой соли (27 *г* $HgCl_2$ растворяют при нагревании в 500 *мл* воды и по охлаждении добавляют 39 *г* KCNS, растворенного в воде. После перемешивания разбавляют водой до 1 *л* и оставляют стоять на 1 час, затем фильтруют. Раствор перемешивают и оставляют на 1 час. Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают 8 раз водой, содержащей 12 *мл* осадителя в 1 *л*. Фильтр с осадком помещают в колбу с притертой пробкой, прибавляют 5 *мл* хлороформа, 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 5 *мл* воды, взбалтывают до распадения фильтра и титруют раствором иодата калия до обесцвечивания хлороформа. Содержание цинка вычисляют по формуле:

$$\% \ Zn = \frac{a \cdot T_{Zn} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора иодноватокислого калия, затраченного на титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*;

T_{Zn} — титр раствора иодноватокислого калия, выраженный в граммах цинка.

III. АНАЛИЗ ЛИГАТУР

1. АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВО-ТИТАНОВЫХ ЛИГАТУР

Определение титана

а) Определение в лигатурах, содержащих до 3% Ti

(Колориметрический метод)

Сущность метода основана на сравнении окрасок стандартного раствора и раствора анализируемой лигатуры, получающихся от действия перекиси водорода вследствие образования надтитановой кислоты в сернокислом растворе.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 4).
2. 3%-ный раствор перекиси водорода.
3. Стандартный раствор титана: 0,1670 *г* чистой двуокиси титана растворяют при нагревании в 40 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 с прибавлением 4—5 *г* сернокислого аммония. Охлажденный раствор выливают в мерную колбу емкостью 1 *л*, в которую предварительно наливают 200—250 *мл* воды. По охлаждении разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Титр раствора, выраженный в граммах титана, соответствует 0,0001.

Ход анализа

0,5 *г* измельченной средней пробы лигатуры растворяют при нагревании в 100 *мл* серной кислоты (1 : 4). По окончании растворения отфильтровывают нерастворившийся остаток в мерную колбу емкостью 500 *мл* и промывают водой, подкисленной серной кислотой. По охлаждении разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Для колориметрирования берут два градуированных цилиндра емкостью 100 *мл* из белого стекла, снабженных пробками. В один из них приливают пипеткой такое количество испытуемого раствора, чтобы содержание в нем титана приближалось к 0,0005 *г* (для лигатур, содержащих 3% Ti, берут 15—20 *мл*, содержащих 2% Ti — 20—25 *мл* и содержащих 1% Ti — 40—50 *мл*). Туда же приливают 5 *мл* раствора перекиси водорода, 20 *мл* серной кислоты (1 : 4), доливают водой до объема 80—90 *мл* и хорошо перемешивают. Во второй цилиндр приливают 25 *мл* серной кислоты (1 : 4), 5 *мл* раствора перекиси водорода и такое количество воды, чтобы объем жидкости во втором цилиндре был меньше, чем в первом, примерно на 10 *мл*. Затем во второй ци-

линдр прибавляют из микробюретки стандартный раствор титана (после каждой порции хорошо перемешивают) до тех пор, пока окраски обоих цилиндров не будут одинаковыми. После этого доводят объем второго цилиндра приливанием воды до объема первого и, если окраска его окажется бледнее, вновь добавляют нужное количество стандартного раствора до уравнивания окрасок.

Содержание титана вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ti} = \frac{a \cdot T_{\text{Ti}} \cdot 500 \cdot 100}{b \cdot m},$$

где a — количество стандартного раствора титана, затраченного на колориметрирование, в *мл;*

T_{Ti} — титр стандартного раствора, выраженный в граммах титана;

b — количество испытуемого раствора, отмеренного для колориметрирования, в *мл;*

m — навеска в *г.*

б) Определение в лигатурах, содержащих свыше 3% Ti

(Объемный метод)

Сущность метода заключается в титровании титана, восстановленного металлическим цинком до трехвалентного иона, раствором хлорного железа с роданистым калием в качестве индикатора. Реакции протекают по следующим уравнениям:

$$2TiCl_4 + Zn = 2TiCl_3 + ZnCl_2$$

$$TiCl_3 + FeCl_3 = TiCl_4 + FeCl_2$$

Избыток $FeCl_3$ реагирует с роданидом, давая красно-бурое окрашивание:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

Необходимые растворы

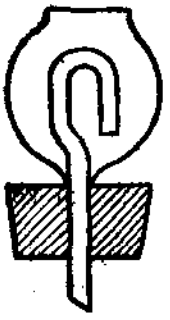
1. Серная кислота (1 : 4).
2. Соляная кислота уд. в. 1,19.
3. Гранулированный цинк, химически чистый.
4. Насыщенный раствор двууглекислого натрия.
5. 10%-й раствор роданистого калия.
6. 0,05*N* раствор хлорного железа, установленный по двуокиси титана (см. титрованные растворы).

Ход анализа

2,5 *г* измельченной средней пробы лигатуры растворяют при нагревании в 150 *мл* серной кислоты (1 : 4). По окончании растворения отфильтровывают нерастворившийся остаток, собирают фильтрат в мерную колбу емкостью 250 *мл* и промывают водой, подкисленной серной кислотой. По охлаждении колбы доливают ее водой до метки и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 100 *мл* раствора (при содержании титана свыше 5—6% берут 50 *мл* раствора и прибавляют примерно столько же воды), вливают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл,* приливают 60—70 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и прибавляют 15—20 *г* некрупного гранулированного металлического цинка.

Колбу закрывают резиновой пробкой со вставленным в нее затвором Геккеля (фиг. 2). Налив в затвор насыщенный раствор двууглекислого

натрия, оставляют колбу стоять на водяной бане до полного растворения цинка, следя за тем, чтобы нижний конец сифона затвора был все время опущен в раствор соды.



Фиг 2.
Затвор Геккеля.

По окончании растворения цинка содержимое колбы охлаждают проточной водой до комнатной температуры, следя за тем, чтобы было достаточное количество раствора соды в затворе, затем быстро снимают затвор, приливают 10 *мл* 10%-ного раствора роданистого калия и тотчас быстро титруют 0,05*N* раствором хлорного железа до появления неисчезающего слабого красно-бурого окрашивания, избегая резких перемешиваний титруемого раствора.

Содержание титана вычисляют по формуле

$$\%\,T_{Ti} = \frac{a \cdot T_{Ti} \cdot 250 \cdot 100}{b \cdot m},$$

где a — количество раствора хлорного железа, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Ti} — титр раствора хлорного железа, выраженный в граммах титана;

b — количество испытуемого раствора, отмеренного для титрования, в *мл*;

m — навеска в *г*.

Примечание. Описанными методами анализа определяют количества титана, растворимого в кислоте. Для определения количества титана, не растворимого в кислоте, используют остаток от растворения навески в серной кислоте. Для этого фильтр с остатком сжигают, сплавляют в 1,5—2 *г* пиросульфата калия, выщелачивают серной кислотой (1 : 4) и определяют титан колориметрически, как описано *выше (см. колориметрический метод)*.

Определение кремния и железа

Определение кремния и железа в титановых лигатурах производится такими же методами, как в алюминиевых сплавах типа дуралюмин (см. анализ сплавов типа дуралюмин).

2. АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВО-МЕДНЫХ ЛИГАТУР

Определение меди

Сущность метода заключается в том, что после растворения лигатуры в смеси азотной и серной кислот медь выделяют электролизом.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота (1 : 1).
2. Серная кислота (1 : 3).

Ход анализа

1 *г* стружек или измельченной средней пробы лигатуры растворяют при нагревании в стакане емкостью 200—250 *мл* в смеси, состоящей из 20 *мл* серной кислоты (1 : 3) и 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Если во время растворения раствор заметно упарится, то его разбавляют водой до первоначального объема. По окончании растворения разводят горячей водой до объема 100—120 *мл* и выделяют медь электролизом на платиновый сетчатый катод при силе тока 1—1,5 А и напряжении 2—3 V (см. определение меди в сплавах типа дуралюмин).

Определение железа

Сущность метода заключается в том, что из раствора, освобожденного от меди (см. определение меди), осаждают железо в виде гидрата раствором щелочи. Выпавший осадок отфильтровывают и, растворив в кислоте, переосаждают аммиаком, после чего вновь отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и заканчивают определение колориметрическим путем при помощи роданистого аммония.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. 20%-ный раствор едкого натра.
4. Аммиак.
5. 10%-ный раствор роданистого аммония.
6. Стандартный раствор железа: 0,05*N* раствор хлорного железа с известным титром разбавляют в 100 раз [например, отмеривают пипеткой 5 *мл* раствора хлорного железа, помещают их в мерную колбу емкостью 500 *мл*, приливают 10—15 *мл* соляной кислоты (1 : 1), доливают водой до метки и хорошо перемешивают].

Ход анализа

К раствору после электролиза (см. определение меди) приливают 20%-ный раствор едкого натра до растворения появляющейся гидроокиси алюминия, затем избыток щелочи в 10 *мл* и нагревают (но не кипятят) до свертывания выпавшего осадка. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре в 20—30 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая раствор в стакан, в котором производилось осаждение. Фильтр тщательно промывают горячей водой. К раствору добавляют 5 *мл* азотной кислоты (1 : 1), кипятят несколько минут и осаждают железо небольшим избытком аммиака. После кипячения раствор для свертывания осадка гидроокиси фильтруют через неплотный фильтр, промывают горячей водой и растворяют осадок на фильтре в 10 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая раствор в мерную колбу емкостью 100 *мл*. Фильтр промывают горячей водой, содержимое колбы охлаждают, доливают водой до метки и хорошо перемешивают.

Для колориметрирования берут два градуированных цилиндра емкостью 100 *мл* из белого стекла, снабженных пробками. В один из них приливают пипеткой 10—20 *мл* раствора из мерной колбы, 10 *мл* соляной кислоты (1 : 1), 10 *мл* 10%-ного раствора роданистого аммония, доливают водой до объема 80—90 *мл* и хорошо перемешивают. Во второй цилиндр приливают 12 *мл* соляной кислоты (1 : 1), 10 *мл* раствора роданистого аммония и такое количество воды, чтобы объем жидкости во втором цилиндре был меньше, чем в первом примерно на 10 *мл*. Во второй цилиндр прибавляют из микробюретки стандартный раствор железа (после прибавления каждой порции хорошо перемешивают) до тех пор, пока окраски обоих цилиндров не будут одинаковыми. После этого доводят объем второго цилиндра до объема первого и, если окраска второго цилиндра окажется бледнее, вновь добавляют нужное количество стандартного раствора до уравнивания окрасок.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 10000}{b \cdot m},$$

где a — количество стандартного раствора, затраченного на колориметрирование, в *мл;*

b — количество испытуемого раствора, отмеренного для колориметрирования, в *мл;*

T_{Fe} — титр стандартного раствора, выраженный в граммах железа;

m — навеска в *г*.

3. АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВО-МАРГАНЦЕВЫХ ЛИГАТУР

Определение марганца

Сущность метода состоит в том, что при кипячении слабосернокислого раствора сплава с надсернокислым аммонием марганец выпадает в виде нерастворимой марганцеватистой кислоты:

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = MnO_2 \cdot H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Осадок марганцеватистой кислоты отфильтровывают и растворяют в избытке титрованного раствора щавелевой кислоты:

$$MnO_2 \cdot H_2O + (COOH)_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 3H_2O$$

Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата:

$$5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).
2. Надсернокислый аммоний.
3. 0,1 N раствора щавелевой кислоты.
4. 0,1N раствор перманганата.

} см. титрованные растворы

Ход анализа

0,5—1 *г* средней пробы лигатуры в виде стружки растворяют при нагревании в 60 *мл* серной кислоты (1 : 5) (если лигатура содержит медь, последняя остается в нерастворенном осадке, который следует отфильтровать). По растворении, что узнается по прекращению выделения пузырьков водорода, раствор разбавляют горячей водой до объема 250 *мл*, прибавляют 8—10 *г* надсернокислого аммония и кипятят 10—15 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают выделившуюся марганцеватистую кислоту через плотный фильтр и промывают холодной водой.

Фильтр с осадком переносят в стакан или колбу, в которой производилось осаждение, прибавляют 15 *мл* серной кислоты (1 : 5), затем отмеряют пипеткой или бюреткой такое количество 0,1N раствора щавелевой кислоты, чтобы при нагревании до 80° марганцеватистая кислота полностью растворилась, и титруют нагретый раствор 0,1N раствором перманганата до появления неисчезающего бледнорозового окрашивания.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \ Mn = \frac{(a \cdot c - b) T_{Mn} \cdot 100}{m},$$

где a — количество прилитого раствора щавелевой кислоты в *мл;*

b — количество раствора перманганата, затраченного на титрование, в *мл;*

c — соотношение между раствором перманганата и раствором щавелевой кислоты;

T_{Mn} — титр раствора перманганата, выраженный в граммах марганца;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Вместо 0,1*N* раствора щавелевой кислоты можно пользоваться *0,1N раствором соли Мора*. В этом случае растворение марганцеватистой кислоты и титрование ведут при комнатной температуре.

2. В особо точных анализах рекомендуется фильтрат от марганцеватистой кислоты проверить на содержание марганца. Для этого к фильтрату приливают 5 *мл* фосфорной кислоты уд. вес 1,7, 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1), затем добавляют 5 *мл* раствора азотнокислого серебра, 10 *мл* раствора персульфата аммония и проводят определение марганца таким же методом, как при определении его в сплавах типа дуралюмин (см. анализ сплавов типа дуралюмин). Полученное количество марганца добавляют к найденному основному количеству.

Определение железа

Сущность метода состоит в том, что при растворении сплава в соляной кислоте железо переходит в раствор в виде двухвалентного иона и вследствие быстрого растворения не успевает окисляться до трехвалентного. Полученное двухвалентное железо титруют раствором бихромата с дифениламином в качестве индикатора.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.
3. Раствор *дифениламина* (см. *растворы индикаторов*).
4. 0,05*N* раствор бихромата калия (см. титрованные растворы).

Ход анализа

2 *г* стружки лигатуры помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*, приливают 30—40 *мл* воды и 60 *мл* соляной кислоты (1 : 1). По окончании бурной реакции растворения раствор слабо кипятят *до прекращения выделения пузырьков* водорода, затем тотчас охлаждают проточной водой до комнатной температуры, разбавляют холодной водой до 100—120 *мл*, прибавляют 1 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7, две капли раствора дифениламина и титруют 0,05*N* раствором бихромата до появления фиолетово-синего окрашивания, не исчезающего в течение 1—2 мин.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \ \mathrm{Fe} = \frac{a \cdot T \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора бихромата, затраченного на титрование, в *мл*;

T — титр раствора бихромата, выраженный в граммах железа;

m — навеска в *г*.

Определение кремния

Определение кремния в алюминиево-марганцевых лигатурах производится таким же методом, как в алюминиевых сплавах типа дуралюмин (см. анализ сплавов типа дуралюмин).

4. АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВО-ЖЕЛЕЗНЫХ ЛИГАТУР

Определение железа

(в отсутствии меди)

Сущность метода заключается в том, что двухвалентное железо, образовавшееся при растворении сплава в соляной кислоте, титруют раствором двухромовокислого калия в присутствии дифениламина как индикатора. Небольшая часть железа во время кипячения и охлаждения раствора может окислиться до трехвалентного, которое перед титрованием восстанавливают раствором хлористого олова.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Раствор хлористого олова.
3. Насыщенный раствор сулемы.
4. 0,05*N* раствор двухромовокислого калия.
5. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.
6. Раствор дифениламина.

Ход анализа

0,5 *г* стружек помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл* и растворяют в 50—60 *мл* соляной кислоты (1 : 1). По растворении восстанавливают трехвалентное железо в двухвалентное прибавлением по каплям раствора хлористого олова до исчезновения окраски и прибавляют избыток в 1—2 капли. Обмыв стенки колбы небольшим количеством воды, раствор быстро охлаждают. Затем прибавляют 10 *мл* раствора сулемы, перемешивают 1—2 мин., после чего разбавляют до объема 150 *мл* водой, прибавляют 5 *мл* фосфорной кислоты, три капли раствора дифениламина и титруют 0,05*N* раствором двухромовокислого калия до появления не исчезающей в течение 1—2 мин. синей окраски.

$$\% \ Fe = \frac{a \cdot T_{Fe} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора двухромовокислого калия, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Fe} — титр раствора двухромовокислого калия по железу;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. В том случае, когда не требуется очень большая точность, восстановления хлористым оловом не производят и раствор, полученный при растворении сплава в соляной кислоте, немедленно охлаждают, прибавляют 5 *мл* фосфорной кислоты и три капли раствора дифениламина и немедленно титруют.

2. Если сплав содержит медь, то определение производят следующим путем: 0,5 *г* стружек растворяют в 20 *мл* 20%-ного раствора едкого натра, прибавляя его небольшими порциями во избежание бурной реакции. Затем нагревают до полного разрушения сплава, не доводя, однако, раствор до кипения. Разбавляют раствор до объема 200 *мл* теплой водой, дают нерастворимому остатку отстояться. Затем фильтруют, промывают осадок горячей водой и растворяют его на фильтре в 25 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в стакан емкостью 200 *мл*.

Раствор, нагретый до 70°, нейтрализуют аммиаком и прибавляют небольшой избыток его. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют его в 20 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1). В дальнейшем поступают так же, как при определении железа в дуралюмине (стр. 13).

5. АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВО-БЕРИЛЛИЕВЫХ ЛИГАТУР

Определение бериллия

Определение проводят по методу, описанному при анализе алюминиевых сплавов типа 220 (см. стр. 27), с той лишь разницей, что в фильтрате от оксихинолата алюминия оксин не обязательно разрушать, и осадок бериллия, выделенный после прибавления в указанный фильтрат аммиака, не переосаждают. Кроме того, навеску стружки берут в 0,5 *г* при содержании бериллия больше 5% и 1 *г* при содержании бериллия меньше 5%.

6. АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВО-КРЕМНИСТЫХ ЛИГАТУР

Химический анализ алюминиево-кремнистых лигатур проводится по методу анализа сплавов типа силумин.

IV. АНАЛИЗ СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ[1]

1. ВЗЯТИЕ ПРОБЫ

Применяемые в технике стали и чугуны по их химическому составу делятся на три группы:

1) углеродистые, содержащие нормально лишь железо, углерод, кремний, марганец, фосфор и серу;

2) специальные тройные, содержащие кроме указанных для первой группы элементов еще один специально введенный элемент, как то: хром, никель, молибден, ванадий, вольфрам и др.;

3) специальные сложного состава, содержащие несколько специальных элементов.

Анализ обыкновенной углеродистой стали и чугуна сводится к определению пяти следующих элементов: углерода, кремния, марганца, серы и фосфора.

Обыкновенные углеродистые стали часто могут содержать хром и никель, попадающие туда из скрапа. Эти элементы также приходится определять.

В специальных сталях, кроме обычных пяти элементов, определяют еще специально введенные туда элементы: хром, вольфрам, никель, молибден, ванадий и др. В зависимости от состава специальных примесей и их процентного содержания устанавливается тот или иной путь химического анализа стали.

Вероятность и правильность результатов химического анализа исследуемого материала прежде всего зависит от правильно отобранной средней пробы. Отбор средней пробы является наиболее ответственной *операцией химического анализа. Даже наиболее тщательно выполненный* химический анализ дает неверные результаты при неправильно отобранной средней пробе. Последняя должна представлять собой общий состав всего анализируемого материала. Однако необходимо считаться с тем, что состав материала вообще не может быть совершенно однородным по всей своей массе. Неоднородность стали и особенно чугунов бывает значительна и химический состав даже одного и того же куска металла оказывается различным при анализе проб из разных мест слитка.

Причиной неоднородности является сложный процесс кристаллизации металла при остывании слитка: сначала выделяется более чистое железо, а потом железо с примесями. Углерод, сера, фосфор особенно склонны к такому неравномерному распределению, поэтому для уменьшения возможной ошибки в химическом анализе стружку необходимо

[1] В составлении разделов по определению углерода, серы, молибдена и ванадия принимала участие инж. Н. В. Золотарева.

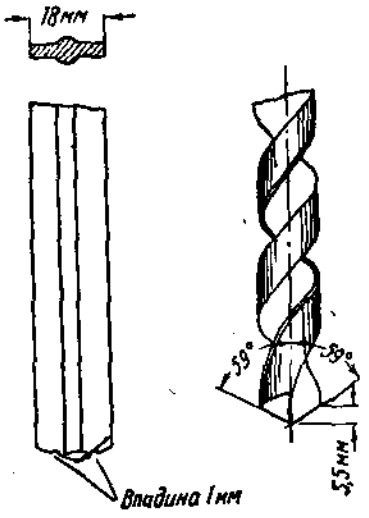
брать по возможности с большей поверхности исследуемого материала и тщательно смешивать при отборе средней пробы.

Отбор пробы металла в лаборатории производится в специальном помещении — пробоотборочной мастерской, находящейся в ведении центральной лаборатории.

Мастерская для отбора проб должна быть оборудована необходимыми станками — сверлильными, строгальными, токарными и фрезерными. Кроме станков, оборудование в пробоотборочной должно быть дополнено соответствующими комплектами необходимых измельчительных приспособлений, наждачными кругами, ступками, пневматическими молотками и различными режущими инструментами, а также муфельными печами для отжига образцов.

Обслуживающий персонал пробоотборочных мастерских должен в совершенстве знать свои станки и обеспечивать правильный уход за ними. Пробоотборочная мастерская выпускает инструкции по правилам отбора проб, согласованные с заведующим центральной лабораторией.

Образцы сталей до поступления в химическую лабораторию охлаждаются или отжигаются в зависимости от состава металла.



Фиг. 3. Типы сверла для получения мелких стружек чугуна или стали.

Стали после отжига или охлаждения поступают в химическую лабораторию на анализ. Поверхность образца очищается от окалины с двух противоположных концов на наждачном круге или металлическими щетками. При взятии стружки на сверлильном станке применяют сверла (фиг. 3) диаметром 18 *мм* из быстрорежущей стали при скорости вращения сверла не более 150 *об/мин*. Очищенная поверхность образца сверлится на расстоянии 2,5 *мм* от нижнего конца и не выше 40 *мм*. Если проба берется на строгальном станке, то стружку снимают по всему продольному и поперечному его сечению. Если испытуемый материал вообще неоднороден, то производят отдельные анализы средины и краев слитка. Во время строгания (сверления) стружка не должна подвергаться окислению вследствие нагревания; нельзя также допускать распыления (чугуны, шлаки, шлаковые включения в сплавах и т. д.). Следует избегать получения длинных извитых стружек. Предназначенные для анализа извитые стружки измельчают в ступке и тщательно отбирают крупные и мелкие кусочки. Для анализа отбирают стружку от двух фракций пропорционально их весам. Насверленную стружку собирают на железный совок или лист с загнутыми краями.

Собранную стружку помещают в чистые железные коробки или хорошо проклеенные пакеты. Перед анализом стружку для удаления смазочных веществ промывают эфиром и сушат. Особенно тщательно следует отмывать стружку перед определением углерода.

От проволоки и прутка стружку берут по всему сечению тщательно очищенного конца образца. При взятии стружки сверлением от труб их тщательно очищают от смазочных материалов наждачной бумагой и стенки сверлят насквозь. При фрезеровании для анализа сварных труб стружку берут, пропиловывая все сечение. От партии в 250 котельных труб или в 500 обыкновенных берут для опробывания не меньше двух

труб. Из листа стали вырезают для взятия пробы полоску *шириной около* 5 *см* во всю длину листа. Полоску складывают в несколько раз по длине и стружку отбирают строганием краев полоски. Для анализа *ленточной стали в мотках* берут две полоски из различных концов ленты.

В сборнике «Стандартные методы анализа» рекомендуется при взятии проб от листа, *полученного из слитка продольно-поперечной* прокаткой, брать для пробы полоску обреза от боковой стороны листа по всей его длине (параллельно направлению прокатки). Если лист получен прокаткой в одном направлении, то для пробы берут полоски обреза, отрезаемые от обоих концов (поперечных к оси) листа и по всей *ширине листа. В том и другом* случае полученные полоски тщательно очищают травлением или иным способом и складывают вдвое или более. Стружку берут фрезерованием по всему *сечению со стороны* отрезанного края [1].

Пробу от лома или крупного кускового металла, состав которого неоднороден, рекомендуется сначала расплавить. Предварительно составляют от разных кусков большую первичную пробу. Из расплавленного *металла после тщательного перемешивания* отливают тонкие плитки, слитки или прутки.

От небольших слитков пробу берут ручной пилой, *а от плит* большого размера и чушек — механической. Применение пилы особенно рекомендуется для чушек, болванок, прутков, труб и т. п. Полученные *опилки можно легко* перемешать и отобрать среднюю пробу.

Сверление ликвирующих металлов, чушек, плит, болванок следует производить по определенной, *заранее разработанной системе.*

Металлы, поддающиеся холодной прокатке, а также сплавы с благородными металлами, не изменяющиеся при прокаливании, могут быть прокатаны на небольших вальцах в полоски, затем от них нарезают небольшие кусочки ножницами. По опробованию цветных металлов и *сплавов имеются промстандарты Объединенного бюро стандартов* цветной металлопромышленности: ОСТ 3587, 2028, 267, 309, 311, 2985, 5234.

Подробное описание взятия пробы приведено в книге Лунге Берль, Химико-технические методы исследования, т. II, ч. II, вып. 1.

2. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАЛИЧИЯ *ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ*

Определение никеля в сталях по Чугаеву

Навеску стали в 0,5—1 *г* растворяют *при нагревании в соляной кислоте* и окисляют азотной кислотой уд. в. 1,4. По удалении кипячением окислов азота прибавляют 15 *мл* 50%-ной винной кислоты и аммиак до слабощелочной реакции. Раствор должен быть прозрачным. К подогретому до 70° раствору приливают 1%-ный спиртовый раствор диметилглиоксима. В *присутствии никеля появляется осадок диметилглиоксима* никеля, окрашенный в красный цвет.

Определение хрома

Наличие хрома устанавливают по желтому окрашиванию раствора от присутствия хромовокислого натрия, для чего навеску стали примерно в 1 *г* растворяют в 30 *мл* серной кислоты (1 : 5) и нагревают до на-

[1] Более подробное описание взятия пробы сталей, чугунов, разливки в изложницы и т. д. дано в сборнике «Стандартные методы анализа сталей», изд. Наркомчермета, 1941 г., журнал «Заводская лаборатория», 1932 г., № 7 и позднее в книге проф. В. Я. Мостович «Пробирное искусство», Цветметиздат, 1932 г., стр. 7—47.

чала кристаллизации солей. К охлажденному раствору прибавляют 150 *мл* воды и азотную кислоту уд. в. 1,4 по каплям до прекращения вспенивания жидкости. По удалении кипячением окислов азота осторожно приливают в охлажденный кислый раствор 20%-ный раствор перекиси натрия до выпадения осадка гидроокиси железа. В раствор добавляют 50 *мл* воды и нагревают в течение 10 мин. Осадок отфильтровывают, хром окисляется до шестивалентного и остается в фильтрате, окрашивая раствор в желтый цвет. При малых количествах хрома окраска может быть слабой. В таком случае 2—3 *мл* щелочного фильтрата отбирают в фарфоровую чашечку и приливают насыщенного раствора уксуснокислого бензидина до кислой реакции. В присутствии хрома раствор окрашивается в синий цвет.

Определение вольфрама

Присутствие вольфрама может быть установлено по желтому осадку вольфрамовой кислоты, выделяющейся при растворении стали в соляной кислоте и окислении азотной кислотой. Навеску стали в 2 *г* растворяют в 80 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и по растворении стружки добавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания жидкости. Раствор нагревают до удаления окислов азота, приливают 100 *мл* горячей воды и нагревают еще 30 мин. В присутствии вольфрама выпадает желтый осадок вольфрамовой кислоты, почти не растворимой в кислотах.

Определение ванадия

Присутствие ванадия в сталях устанавливают по желто-бурому окрашиванию, вызываемому образованием надванадиевой кислоты от действия перекиси водорода на окисленный персульфатом испытуемый сернокислый раствор. Навеску стали в 1 *г* растворяют в 25 *мл* серной кислоты (1 : 4). По растворении стружки добавляют 0,5 *г* персульфата аммония и кипятят раствор до разрушения надсернокислой соли. К охлажденному раствору прибавляют 5 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и 5 *мл* 3%-ной перекиси водорода. В месте соприкосновения слоев перекиси водорода и испытуемого раствора наблюдается ясное коричневое кольцо, вызванное образованием надванадиевой кислоты. При кипячении и взбалтывании раствора кольцо разрушается, если же в охлажденный раствор вновь прибавить перекиси водорода, кольцо снова появляется.

В присутствии хрома и ванадия сталь растворяют по вышеописанному способу и по окислении раствора 3 *г* персульфата аммония кипятят его 15 мин., затем охлаждают, добавляют перекись водорода и взбалтывают раствор с эфиром. Синяя окраска эфирного слоя указывает на присутствие хрома, желтая окраска водного раствора — на присутствие ванадия.

Определение титана

Наличие титана в сталях устанавливают по желтому окрашиванию испытуемого сернокислого раствора, появляющемуся от действия перекиси водорода (перекисного соединения титана).

Навеску стали в 0,5 *г* растворяют в 40 *мл* серной кислоты (1 : 3) и окисляют азотной кислотой. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении приливают 50 *мл* горячей воды и нагревают до растворения солей. Снова охлаждают раствор, отбирают от него 5—10 *мл*, добавляют 5 *мл* фосфорной кислоты и 5 *мл* 3%-ной перекиси водорода. В присутствии титана появляется соломенножелтое

окрашивание, исчезающее при приливании нескольких капель плавиковой кислоты.

В нержавеющих сталях, содержащих до 18% Cr и до 8—9% Ni, предварительно окисляют хром до шестивалентного и отделяют титан аммиаком в виде ортотитановой кислоты. Раствор нагревают до кипения, затем осадок ортотитановой кислоты отфильтровывают, промывают водой, растворяют в серной кислоте и в полученном растворе определяют титан с перекисью водорода [1].

При совместном присутствии в сталях титана и ванадия от действия перекиси водорода появляется окраска, соответствующая наличию двух элементов; добавлением плавиковой кислоты разрушается соломенно-желтая окраска, соответствующая перекисному соединению титана, и остается бурая окраска ванадиевых соединений. Прибавление избытка соли Мора разрушает окраску ванадиевых соединений и не влияет на окраску титановых.

Определение кобальта

Кобальт определяют по синему окрашиванию солянокислого раствора стали или по реакции Фогеля (см. колориметрический метод определения кобальта в сталях).

1 *г* стали растворяют в 50 *мл* соляной кислоты (1 : 1). В присутствии значительных количеств кобальта раствор сразу окрашивается в синий цвет. Иногда в сложнолегированных сталях, содержащих одновременно хром, никель и кобальт, такого окрашивания не наблюдается. Поэтому в солянокислый раствор добавляют азотную кислоту для окисления железа, нагревают, затем осаждают взмученной окисью цинка хром и железо. Никель и кобальт остаются в фильтрате.

Розовый цвет фильтрата указывает на присутствие кобальта, но при высоком содержании никеля розовая окраска кобальта маскируется. В подобном случае отбирают 50 *мл* фильтрата (полученного после осаждения железа и хрома окисью цинка) в колбу емкостью 250 *мл*. К раствору добавляют уксусной кислоты до слабокислой реакции и 20 *мл* 25%-ного раствора роданистого аммония и перемешивают; затем, добавив 20 *мл* смеси равных объемов эфира и амилового спирта, колбу закрывают пробкой и встряхивают. В присутствии кобальта эфирный слой окрашивается в синий цвет.

Определение циркония

Наличие циркония устанавливают при помощи фосфорнокислого аммония. В присутствии циркония выпадает белый осадок цирконфосфата $Zr(HPO_4)_2$. Навеску стали в 1 *г* растворяют в разбавленной серной кислоте; полученный раствор окисляют азотной кислотой и выпаривают до появления паров SO_3. По охлаждении добавляют 100 *мл* воды и нагревают до растворения солей. Выделившуюся вольфрамовую и кремневую кислоты отфильтровывают и промывают разбавленной серной кислотой (2 : 98). Фильтрат нагревают до кипения, добавляют 3 *г* сульфита натрия для восстановления железа; кипятят 10 мин., в горячий раствор добавляют 50 *мл* 10%-ного раствора фосфорнокислого натрия и помешивают 2—3 мин. В присутствии циркония появляется белый илистый осадок цирконфосфата.

Осадок после отстаивания отфильтровывают и промывают 3%-ным раствором азотнокислого аммония. Для проверки наличия циркония

[1] Для лучшего отделения хрома получаемый осадок растворяют в разбавленной серной кислоте, снова окисляют оставшийся хром персульфатом аммония и затем осаждают аммиаком титан и железо.

промытый осадок сжигают в платиновом тигле, сплавляют с шестикратным количеством соды, сплав растворяют в воде и отфильтровывают осадок. После промывания 1%-ным раствором соды осадок растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и погружают полоску куркумовой бумаги в раствор, а затем высушивают. В присутствии циркония появляется красно-бурое окрашивание.

Определение молибдена

Присутствие молибдена в сталях устанавливают по розовому окрашиванию, получаемому двумя способами:

1) добавлением к кислому раствору стали роданистого калия в присутствии хлористого олова и

2) ксантогеновой реакцией.

Первый способ. Навеску стали примерно в 0,3—0,5 *г* растворяют в 20 *мл* серной кислоты (1 : 5). Полученный раствор окисляют азотной кислотой и кипятят до удаления окислов азота. По охлаждении раствора добавляют 5 *мл* 5%-ного раствора роданистого калия и 10 *мл* хлористого олова (25 *г* $SnCl_2$ + 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и по растворении добавляют 80 *мл* воды). В присутствии молибдена получается розовое окрашивание раствора. При добавлении 20—30 *мл* эфира и взбалтывании раствора вся окраска переходит в эфирный слой.

Второй способ. Навеску стали в 1 *г* растворяют в 30 *мл* серной кислоты (1 : 5), окисляют азотной кислотой и кипятят до удаления окислов азота. Затем к испытуемому раствору прибавляют 20—30 *мл* ксантогенового реактива на молибден (к 25 *мл* разбавленной (1 : 1) уксусной кислоты прибавляют 2 *мл* ксантогеновокислого калия) и сильно взбалтывают. Получающуюся желтую эмульсию приливают к испытуемому раствору и снова взбалтывают.

Появление розового окрашивания указывает на присутствие молибдена. При незначительных количествах молибдена необходимо добавить к раствору 10—15 *мл* эфира и сильно его взболтать. Красное окрашивание полностью переходит в эфирный слой.

Взбалтывать растворы необходимо в цилиндрах или пробирках с притертой пробкой.

Приготовление ксантогенового реактива: 3 *г* едкого кали растворяют в 30 *мл* спирта и разбавляют до объема 100 *мл* водой; к этому раствору при взбалтывании добавляют сероуглерод до насыщения раствора.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

Сталь растворяют в соляной, хлорной или серной кислоте. Выпариванием солянокислого или хлорнокислого раствора досуха и сернокислого раствора до появления паров серной кислоты вся кремневая кислота обезвоживается и становится почти нерастворимой. Остаток смачивают соляной кислотой и водой. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают, промывают и прокаливают. Получают безводную двуокись кремния. Так как осадок SiO_2 всегда содержит примеси, то для получения точных результатов SiO_2 удаляют отгонкой с плавиковой кислотой.

Реакция протекает по уравнению

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Разность между взвешиваниями до и после обработки осадка плавиковой кислотой дает истинное содержание кремния.

Сернокислотный метод

Ход анализа

Для простых углеродистых сталей навеску стали в 3—5 *г* помещают в фарфоровую чашку или стакан емкостью 350 *мл* и растворяют в 125 *мл* серной кислоты (1 : 4). Когда стружка растворится, раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Для ускорения растворения некоторых хромистых сталей применяют соляную кислоту (1 : 1) [1].

С момента появления паров серной кислоты стакан или чашку выдерживают на плите 3 мин., следя за тем, чтобы не было разбрызгивания. После этого стакан снимают с плиты, охлаждают, добавляют сразу 100—150 *мл* теплой воды и слегка нагревают. Жидкость все время перемешивают до растворения солей, избегая кипения раствора.

Выделившийся осадок кремневой кислоты отфильтровывают, промывают 5%-ной (по объему) теплой соляной кислотой до тех пор, пока не будут отмыты соли железа (реакция с роданистым аммонием), а затем 8—10 раз теплой водой до удаления хлора.

Для проверки удаления всего хлора берут 1—2 *мл* фильтрата, подкисляют азотной кислотой и приливают несколько капель раствора азотнокислого серебра. Если хлор отмыт, то муть не образуется.

Осадок кремневой кислоты помещают во взвешенный платиновый тигель, нагревают сначала на слабом пламени до выгорания всего углерода, а затем прокаливают в муфеле или на горелке Меккера при 1050—1100° до постоянного веса.

Охлажденный тигель вместе с осадком SiO_2 взвешивают. Потом осадок смачивают одной-двумя каплями серной кислоты (1 : 1) и 3—5 *мл* плавиковой кислоты.

Содержимое тигля осторожно выпаривают досуха, затем прокаливают; охлажденный тигель снова взвешивают. Разность между первым и вторым взвешиванием тигля будет соответствовать количеству кремневой кислоты. Содержание кремния вычисляют по формуле

$$\% \, Si = \frac{(a - b) \, 0{,}4672 \cdot 100}{m},$$

где a — вес тигля с осадком двуокиси кремния до обработки плавиковой кислотой в *г*;

b — вес тигля после обработки SiO_2 плавиковой кислотой в *г*;

m — навеска в *г*;

0,4672 — фактор пересчета SiO_2 на кремний.

Солянокислый метод

(Рекомендуется для экспресс-анализа)

Ход анализа

Навеску стали в 5 *г*, если кремния меньше 0,5%, или 2 *г*, если кремния больше 0,5%, растворяют в стакане емкостью 500 *мл*, покрытом часовым стеклом, в 60—100 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и нагревают до прекращения реакции. Раствор кипятят на сильном пламени до начала выделения солей. После этого стекло снимают со стакана и выпаривание ведут более осторожно, пока остаток не станет почти сухим. По-

[1] В сталях, содержащих до 2% Cr, для определения кремния навеску в 2—3 *г* растворяют в 80 *мл* смеси азотной и серной кислот: 550 *мл* воды, 100 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и по охлаждении 150 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4.

крыв снова стакан часовым стеклом и охладив его, приливают через носик стакана 30 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, хорошо перемешивают жидкость стеклянной палочкой, снимают часовое стекло и вторично выпаривают досуха.

Сухой остаток нагревают в течение 15—20 мин. на песчаной бане при 130°, пока содержимое стакана не примет темнобурого цвета. К охлажденному сухому остатку приливают по 10 *мл* соляной кислоты (1 : 1) на каждый грамм навески и 100 *мл* горячей воды. Раствор выдерживают на плите до полного растворения солей (избегать кипячения). Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают, промывают, прокаливают и очищают таким же путем, как при сернокислотном методе.

Определение кремния с применением хлорной кислоты

(для арбитражных анализов)

Хлорная кислота при высокой температуре является энергичным окислителем. Она разлагается по уравнению

$$4HClO_4 = 2Cl_2 + 7O_2 + 2H_2O$$

с выделением хлора и кислорода. Высоколегированные стали быстро растворяются в хлорной кислоте. При этом хром окисляется до хромовой кислоты и кремний количественно выделяется в осадок в виде кремневой кислоты. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают, промывают и прокаливают, как обычно.

Необходимые растворы

1. Смесь соляной и азотной кислот: 300 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, 100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 400 *мл* воды.
2. Хлорная кислота.

Ход анализа

Навеску стали в 3—5 *г* помещают в стакан емкостью 350 *мл* и растворяют в 60—100 *мл* смеси соляной и азотной кислот. По окончании растворения приливают 40 *мл* хлорной кислоты и кипятят до появления белых паров и образования масляных капель на стенках (разложение хлорной кислоты). Нагревание продолжают 20 мин.

Остаток по охлаждении обливают 150 *мл* горячей воды и по растворении солей (не кипятить) отфильтровывают кремневую кислоту и промывают сначала 5%-ной теплой соляной кислотой до удаления солей железа (проба с роданистым аммонием), а затем холодной водой. Промытый осадок помещают в платиновый тигель, прокаливают и взвешивают.

Содержание кремния вычисляют по формуле, приведенной выше. В арбитражных анализах полученный осадок кремневой кислоты проверяют на чистоту обработкой его плавиковой кислотой.

Примечание. В экспресс-анализах для сталей с высоким содержанием кремния рекомендуется осадок кремневой кислоты, выделенной из солянокислого раствора, прокаливать в токе кислорода.

Для этого промытый осадок кремневой кислоты вместе с фильтром помещают в платиновый тигель, закрывают плотно платиновой крышкой и подвергают сильному прокаливанию. Пламя горящей бумаги, образующееся при этом, не вызывает потерь. Когда закончится горение под крышкой, последнюю снимают и закрывают тигель фарфоровой крышкой с отверстием в середине и отводной фарфоровой трубкой (крышка от тигля Розе) для пропускания кислорода и продолжают прокаливание 2 мин., пропуская кислород.

Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Без обработки плавиковой кислотой результаты анализа на кремний получаются выше примерно на 0,3—0,4%, чем после очистки осадка плавиковой кислотой.

Определение кремния в специальных сталях

Определение кремния в хромоникелевых, никеле-хромо-ванадиевых сталях, содержащих хрома менее 5% и не содержащих вольфрама, производят сернокислотным методом, как в углеродистых сталях.

Определение кремния в нержавеющих сталях, содержащих 18% Cr и 8% Ni

Навеску стали в 3—5 *г* растворяют сначала в равных частях соляной и азотной кислот, затем раствор выпаривают до малого объема, приливают 30—40 *мл* серной кислоты (1 : 1) и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. С момента появления паров серной кислоты раствор выдерживают на плите 2—3 мин. (в противном случае образуются нерастворимые сульфаты хрома). После этого стакан охлаждают и приливают 150 *мл* теплой воды.

Когда соли растворятся, отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту. В дальнейшем анализ ведут так же, как описано выше для углеродистых сталей.

Определение кремния в стали, содержащей большие количества ниобия (кремния менее 0,5%, ниобия более 1%)

Сталь растворяют в избытке серной кислоты и раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлажденный остаток растворяют в щавелевокислом аммонии или винной кислоте. Обезвоженная кремневая кислота остается в осадке, ниобиевая переходит в раствор. Определение кремния заканчивают обычным путем.

Ход анализа

Навеску стали в 2 *г* растворяют в 40 *мл* серной кислоты (1 : 5) и окисляют, приливая по каплям азотную кислоту. Затем, добавив 15 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, осторожно смешивают со 100—150 *мл* насыщенного раствора щавелевокислого аммония и слегка нагревают[1].

Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают, промывают водой и вместе с фильтром сжигают в платиновом тигле. По охлаждении тигель взвешивают.

Для проверки чистоты SiO_2 остаток обрабатывают плавиковой кислотой и одной-двумя каплями серной кислоты (1 : 1). Содержимое тигля выпаривают досуха и прокаливают. По охлаждении тигель взвешивают.

Содержание кремния вычисляют по формуле, приведенной на стр. 81.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА

Объемный метод

Сущность метода заключается в том, что образующийся при сгорании стали углекислый газ проходит через раствор щелочи, которая поглощает последний по реакции

$$CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

[1] При отсутствии щавелевокислого аммония применяют 3—5 *г* винной кислоты, предварительно растворенной в 40 *мл* воды. В арбитражных анализах кремневую и ниобиевую кислоту выпаривают с серной кислотой; затем, добавив воды, отфильтровывают, промывают подкисленной водой и сжигают. Осадок сплавляют с 3 *г* пиросернокислого калия. Затем сплав растворяют в растворе щавелевокислого аммония или винной кислоты.

По разности между наблюдаемым первоначальным объемом газов и объемом после поглощения определяют количество образовавшегося при сгорании и поглощенного щелочью углекислого газа. Путем пересчета объема последнего определяют содержание углерода в стали.

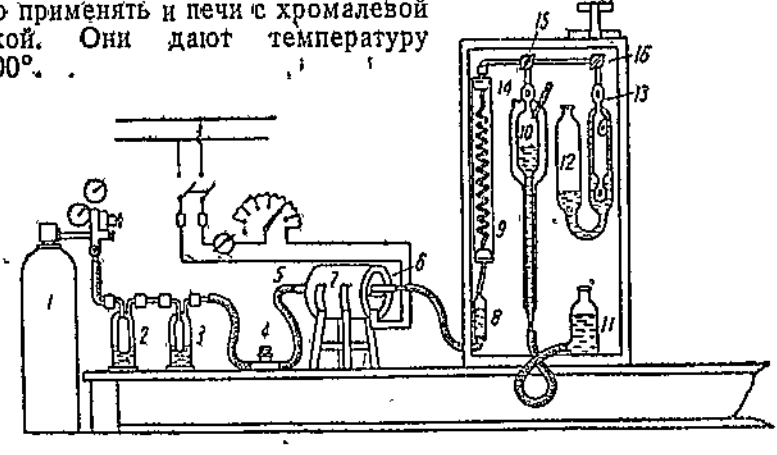
Аппаратура

Схема аппарата для определения углерода объемным методом показана на фиг. 4.

Основной частью цилиндрической печи Марса *7* с платиновой обмоткой, дающей температуру 1000—1200°, является огнеупорная трубка длиной 220 *мм* и диаметром 27 *мм*. С наружной стороны на трубку намотана лента из платиновой фольги, по которой проходит ток.

Для предохранения от теплоиспускания трубка обматывается асбестом или другим изолирующим материалом. Снаружи печь обтягивается металлическим листом. В трубку вставляется кварцевая или фарфоровая сожигательная трубка длиной 600 *мм* и диаметром 20 *мм*. В середину сожигательной трубки вводится фарфоровая лодочка с навеской испытуемого материала.

Еще лучше применять печи с силитовыми стержнями; такие печи дешевле платиновых и позволяют получать температуру 1350—1400°, необходимую для определения углерода и серы в легированных сталях. Можно применять и печи с хромалевой обмоткой. Они дают температуру до 1200°.



Фиг. 4. Схема аппарата для определения углерода в сталях объемным методом.
1—баллон с кислородом; *2* и *3* — склянки Дрекселя; *4* — кран; *5* — *6* — фарфоровая трубка; *7* — печь Марса; *8* — трубка стеклянная; *9* — змеевик; *10* — измерительная бюретка; *11* — нивелирующая склянка; *12* — поглотитель; *13*, *14* — поплавки; *15*, *16* — краны.

Платино-платинородиевая термопара вводится в середину печи Марса перпендикулярно к ее оси и присоединяется к милливольтметру для отсчета напряжений и соответствующих температур. Нагрев печи регулируется реостатом, который при включении тока должен быть включен полностью. По мере разогревания печи реостат постепенно выключается. Сила тока контролируется амперметром.

Кислород поступает из баллона *1* с редуктором и проходит через промывные склянки *2* и *3* с растворами щелочи и серной кислоты, где он очищается от углекислого газа и подсушивается.

Неглазированные фарфоровые или шамотовые лодочки имеют длину 70—130 *мм*, ширину 7—10 *мм* и высоту 4—8 *мм*.

Аппарат Штролейна для волюметрического определения углекислого газа состоит из холодильника *9*, представляющего собой змеевик, помещенный в муфту с водой, бюретки *10* объемом 250 *мл*, наполненной

водой, подкисленной серной кислотой с метилоранжем, нивелирующей склянки *11* емкостью 600 *мл* и поглотителя *12* из двух сообщающихся сосудов емкостью 380 мл каждый, наполненных 35%-ным раствором щелочи. Перед змеевиком помещается стеклянная трубка *8* длиной 10 *см* и диаметром 3 *см*, наполненная стеклянной ватой, для удержания окислов железа, образующихся при сгорании навески и уносимых кислородом. Все части собраны на одном штативе — ящике высотой 85—90 *см*.

Бюретка *10* в верхней части расширена и заключена в стеклянный футляр с двумя отверстиями, одно из которых сообщается с внутренней частью бюретки (в это отверстие вставляется термометр), а другое служит для наливания воды. Нижняя часть бюретки имеет шкалу с делениями, показывающими содержание углерода в процентах от 0 до 1,5 или до 2%.

На нижний стеклянный отвод бюретки надевается каучуковая трубка, соединяющая бюретку с нивелирующей склянкой *11*, наполненной водой, подкисленной серной кислотой.

Поглотитель *12* состоит из двух сообщающихся сосудов, соединенных стеклянной трубкой, причем в верхней части одного из них, соединяющегося с бюреткой *10*, находится автоматический поплавок *13*, как у бюретки *10*. Внутри поглотителя имеется резервуар с двумя автоматическими поплавками. При пропускании через поглотитель углекислого газа из резервуара выбрасывается вспененная жидкость, имеющая большую поверхность для поглощения газа.

Когда прибор бездействует, отверстие второго сосуда в поглотителе прикрывается пробкой или ватой во избежание поглощения углекислого газа из воздуха раствором едкого кали.

Перед определением углерода сожигательную трубку проверяют на герметичность, для чего ее закрывают пробкой с одного конца, а другой конец соединяют с баллоном кислорода и промывной склянкой со щелочью. Затем пропускают кислород. При хорошей герметичности ток пузырьков прекращается через 3—5 мин.

Перед началом работы все краны в приборе Вюрца должны быть закрыты и склянка *11* должна стоять на полке внизу футляра. Прежде чем вести сжигание, проверяют герметичность кранов и нулевую точку, т. е. такое положение, при котором жидкость, вытесненная из газовой бюретки *10* током кислорода, устанавливается с помощью нивелирующей склянки *11* на нулевом делении бюретки.

Для этого открывают кран *15*, не вводя пока в печь навески, и пропускают в бюретку *10* ток кислорода. Когда жидкость из бюретки вытеснится почти до нулевого деления, кран закрывают, прекращая подачу кислорода, и склянку *11* ставят на стол. Вновь открыв кран *15*, но не пуская кислорода, поднимая и опуская склянку, устанавливают одинаковый уровень жидкости в бюретке *10* и склянке *11*; при этом в бюретке *10* жидкость должна стоять на нулевом делении. После этого, не отводя склянки *11* от бюретки *10* (чтобы не переместить нулевого отсчета), открывают краны *15* и *16* в поглотитель и прогоняют газ через него два раза, поднимая и опуская склянку. Потом кран *16* закрывают и вновь делают отсчет по бюретке, держа склянку в руке. При этом уровень жидкости должен оставаться на нулевом делении, так как сжигания не было. Поставив склянку на полку внизу, кран закрывают. Аппарат готов для определения.

Ход анализа

Навеску промытой эфиром и высушенной стружки в 1—3 *г* (в зависимости от содержания углерода) помещают в заранее прокаленную лодочку и добавляют в качестве плавня несколько кусочков металличе-

ского свинца (мелко нарезанного). Лодочку с навеской вводят в середину сожигательной трубки, причем печь должна быть нагрета до 1000—1100°, а для специальных сталей — до 1200°.

Введя лодочку с навеской в середину сожигательной трубки, быстро соединяют печь с аппаратом, открывают кран и, пустив ток кислорода со скоростью трех пузырьков в секунду, дают жидкости опускаться.

Нельзя очень быстро пропускать кислород, так как бюретка может наполниться газом раньше, чем сгорит стружка. Усиленное понижение жидкости в бюретке *10* при той же скорости тока кислорода показывает, что сжигание окончилось.

Кислород пропускают в бюретку до тех пор, пока жидкость в бюретке не понизится почти до нулевого деления. В этот момент закрывают кран, вынимают лодочку из печи и приступают к определению объема образовавшегося углекислого газа.

Для этого, держа в правой руке склянку *11*, устанавливают уровень жидкости в бюретке на нуле и в то же время левой рукой поворачивают кран *16* так, чтобы соединить бюретку *10* с поглотителем *12*. Смесь углекислого газа и избыточного кислорода перегоняют в поглотительный аппарат, поднимая и опуская склянку. Эту операцию повторяют два раза. При этом необходимо следить за тем, чтобы поплавок *13* в поглотителе поднялся и закрыл отверстие, не оставив пузырьков.

Затем кран *16* закрывают, а кран *15* оставляют открытым. С помощью нивелирующей склянки устанавливают объемы жидкостей в бюретке *10* и самой склянке на одинаковом уровне. По уменьшению объема в газовой бюретке *10* заключают о количестве поглощенного углекислого газа.

Таблица 1

Поправки на давление и температуру при определении углерода в аппарате Вюрца

°С	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	°С
10	0,986	0,993	1,000	1,007	1,014	1,020	1,027	1,034	1,041	1,048	1,055	10
11	0,982	0,989	0,996	1,002	1 009	1,016	1,023	1,030	1,037	1,043	1,050	11
12	0,978	0,984	0,991	0,998	1,005	1,012	1,019	1,025	0,032	1,039	1,046	12
13	0,973	0,980	0,987	0,993	1,000	1,007	1,014	1,021	1,028	1,034	1,041	13
14	0,969	0,976	0,983	0,989	0,996	1,003	1,010	1,0'6	1,023	1,030	1,037	14
15	0,966	0,972	0,978	0,984	0,992	0,998	1,005	1,011	1,018	1,025	1,032	15
16	0,965	0,968	0,974	0,980	0,987	0,993	1,000	1,007	1,014	1,021	1,027	16
17	0,950	0,963	0,969	0,976	0,982	0,989	0,995	1,002	1,009	1,016	1,022	17
18	0,951	0,958	0,964	0,971	0,978	0,985	0,991	0,997	1,004	1,011	1,018	18
19	0,946	0,954	0,960	0,966	0,973	0,980	0,986	0,993	1,000	1,007	1,013	19
20	0,942	0,949	0,955	0,961	0,968	0,975	0,982	0,988	0,995	1,002	1,008	20
21	0,937	0,944	0,950	0,957	0,964	0,971	0,977	0,983	0,990	0,997	1,003	21
22	0,932	0,940	0,946	0,953	0,959	0,965	0,972	0,978	0,985	0,992	0,998	22
23	0,928	0,935	0,941	0,948	0,95'	0,961	0,967	0,973	0,980	0,987	0,995	23
24	0,923	0,930	0,936	0,943	0,949	0,956	0,962	0,968	0,975	0,982	0,988	24
25	0,918	0,925	0,931	0,937	0,944	0,951	0,957	0,963	0,970	0,977	0,983	25
26	0,913	0,920	0,926	0,933	0,939	0,945	0,952	0,958	0,965	0,97'	0,978	26
27	0 908	0,915	0,921	0 927	0,934	0,940	0,947	0,9'3	0,960	0,966	0,973	27
28	0,903	0,909	0,916	0,9'2	0,929	0,935	0,942	0,948	0,955	0,961	0,9 7	28
29	0,898	0,904	0,911	0,917	0,924	0,930	0,936	0,943	0,949	0,956	0 962	29
30	0,893	0,899	0,905	0,911	0,918	0,924	0 931	0,937	0,944	0,950	0,957	30
31	0,887	0,894	0 900	0,906	0,913	0,919	0,926	0,932	0,937	0,945	0,951	31
32	0,882	0,888	0,895	0,9 1	0,9 7	0,914	0,920	0,926	0,933	0,939	0,945	32
33	0,876	0,883	0 889	0 89'	0,902	0,908	0,914	0,921	0,927	0,934	0,940	33
34	0,871	0,877	0,883	0,890	0,896	0,902	0,90	0,916	0,921	0,928	0,934	34
35	0,865	0 872	0,878	0,884	0,890	0,897	0,903	0,909	0,916	0,922	0,9 8	35
°С	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	°С

Благодаря калибровке бюретки *10* (1 деление — 0,05% С при 1 *г* навески) можно сразу отметить процент содержания углерода, внеся поправку на температуру и барометрическое давление при помощи табл. 1, помещенной выше.

Содержание углерода вычисляют по формуле

$$\% \text{ C} = \frac{a \cdot K}{m},$$

где a — показание бюретки в %;

K — поправочный коэфициент на давление и температуру по таблице;

m — навеска в *г*.

Примечание. При определении углерода в сталях с содержанием серы выше 0,1% следует включить между трубкой для сожжения и аппаратом Вюрца склянку Дрекселя, содержащую поглотительную смесь для SO_2 и SO_3. Последняя готовится следующим образом: 36 *г* хромового ангидрида растворяют в 120 *мл* воды, затем к полученному раствору приливают 600 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84.

Весовой метод

Сущность метода основана на сжигании образца стали в токе кислорода, причем углекислый газ, образующийся при сгорании углерода, находящегося в образце, поглощается в трубках, наполненных натронной известью.

Привес поглотительных трубок определяет содержание углерода в образце стали.

Необходимая аппаратура и растворы

1. Печь Марса и сожигательная трубка.
2. Система очистителей для кислорода:

а) склянка Дрекселя с раствором щелочи или V-образная трубка с натронной известью;

б) склянка Дрекселя с концентрированной серной кислотой.

3. Система очистителей углекислого газа:

а) трубка со стеклянной ватой для улавливания пылеобразных частиц окислов железа;

б) склянка Дрекселя со смесью для улавливания SO_2;

в) склянка Дрекселя с серной кислотой для поглощения влаги.

4. Система поглотителей для углекислого газа: две V-образные трубки с пришлифованными кранами, наполненные до половины натронной известью или, что еще лучше, натронным асбестом-аскаритом; с обеих сторон, т. е. в каждом колене трубок, должны быть положены асбестовые прокладки или же комочки стеклянной ваты.

Натронная известь состоит из двух частей окиси кальция и одной части едкого натра; негашеную известь обрабатывают раствором едкого натра; полученную смесь выпаривают досуха и прокаливают докрасна; после остывания массу дробят до величины зерен, приблизительно 1,5—2 *мм* в диаметре, и сохраняют в банке с пришлифованной пробкой.

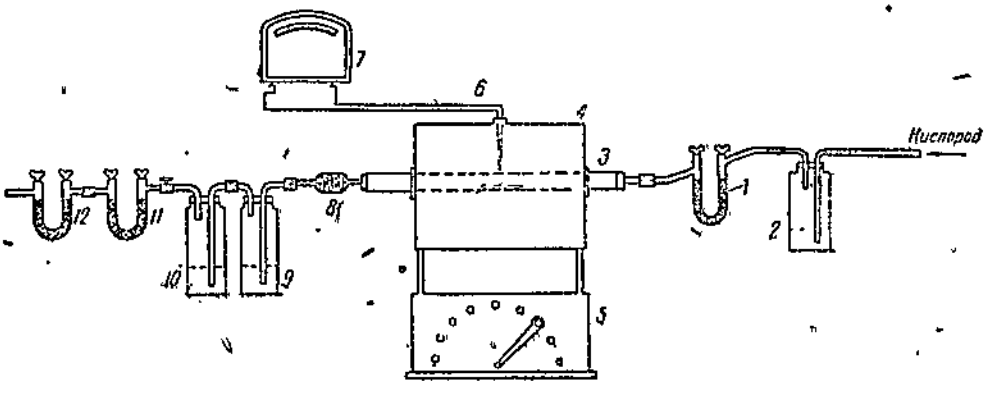
Натронный асбест-аскарит готовится так: 1 *кг* едкого натра растворяют в 1 *л* воды; на 500 *мл* этого раствора прибавляют 1 *кг* измельченного в порошок едкого натра; дав порошку пропитаться жидкостью, добавляют волокнистый асбест до тех пор, пока прибавляемый асбест перестанет пропитываться смесью; полученную массу хорошо перемешивают и сушат в сушильном шкафу при 150—180° в течение 4 час.

При нагревании время от времени добавляют асбест, пока смесь не будет иметь тот же вид, что в начале нагревания. После охлаждения массу измельчают и просеивают через крупное сито (с диаметром отверстий от 1 до 2 *мм*).

Ход анализа

Собирают аппарат из указанных выше частей согласно схеме на фиг. 5. Затем проверяют герметичность системы следующим образом: оставляют все краны открытыми, закрывают лишь краны склянки Дрекселя с серной кислотой, находящейся в конце установки (перед двумя поглотительными трубками с натронным асбестом и фосфорным ангидридом), присоединяют всю установку к баллону с кислородом и пускают слабый ток кислорода, наблюдая прохождение пузырьков в склянке Дрекселя с серной кислотой. Прекращение пузырьков спустя несколько минут указывает на герметичность системы.

После проверки системы на герметичность к ней присоединяют поглотители для углекислого газа и 10 мин. пропускают ток кислорода; затем их взвешивают.



Фиг. 5. Схема аппарата для определения углерода в сталях весовым методом.

1 — трубка с натронной известью; *2* и *10* — склянки Дрекселя с концентрированной серной кислотой; *3* — трубка для сжигания; *4* — печь для сжигания; *5* — реостат; *6* — пирометр; *7* — гальванометр; *8* — трубка со стеклянной ватой; *9* — склянка Дрекселя с хромовой смесью; *11*, *12* — поглотители с натронной известью и фосфорным ангидридом.

В трубку печи, нагретой до 1000—1100°, помещают лодочку с навеской стали 1 *г*. В качестве плавня добавляют кусочки металлического свинца или окиси меди. Закрывают свободный конец трубки каучуковой пробкой со стеклянной трубкой, соединенной последовательно с очистителями углекислого газа и двумя поглотителями.

Пропускаемый при этом ток кислорода должен проходить со скоростью три-четыре пузырька в секунду. По наступившему через некоторое время замедлению пузырьков кислорода заключают о процессе сгорания навески, последующее же ускорение пузырьков указывает на окончание сожжения. Лодочку выдерживают при той же скорости тока кислорода еще 10—15 мин., после чего закрывают краны поглотителей, отъединяют их от системы, переносят в эксикатор и оставляют стоять у весов 10—15 мин., затем взвешивают. Перед взвешиванием кран у поглотителя для уравнивания давления на мгновение приоткрывают и снова закрывают.

Содержание углерода вычисляют по формуле

$$\% \text{ C} = \frac{a \cdot 0{,}2727 \cdot 100}{m},$$

где a — привес поглотителей в *г*;

0,2727 — фактор пересчета углекислого газа на углерод;

m — навеска в *г*.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Персульфатный метод

Соль двухвалентного марганца в присутствии азотнокислого серебра в горячем растворе окисляется персульфатом аммония до марганцевой кислоты:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

Полученную марганцевую кислоту титруют мышьяковистой кислотой, содержащей нитрит натрия. По количеству мышьяковистой кислоты, затраченной на титрование, определяют содержание марганца в испытуемом материале.

Реакция восстановления перманганата арсенитом натрия протекает по уравнению

$$2HMnO_4 + 5H_3AsO_3 + 4HNO_3 = 5H_3AsO_4 + 2Mn(NO_3)_2 + 3H_2O$$

Добавление нитрита натрия к раствору арсенита способствует почти количественному восстановлению семивалентного марганца до двухвалентного с более отчетливым переходом окраски раствора в конечной точке.

Если при растворении стали добавляют фосфорную кислоту, то в присутствии последней можно окислить количественно до 10% Mn; фосфорная кислота препятствует выделению марганца в виде гидрата двуокиси.

Необходимые растворы

1. Смесь кислот для растворения: 3200 *мл* серной кислоты (1 : 5), 1000 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 500 *мл* 85%-ной фосфорной кислоты.
2. Раствор азотнокислого серебра: 1,7 *г* на 1 *л* дестиллированной воды.
3. 25%-ный раствор надсернокислого аммония (раствор должен быть свежеприготовленным).
4. 2%-ный раствор хлористых натрия, калия или аммония.
5. Разбавленная серная кислота (1 : 2).
6. Раствор смеси арсенита и нитрита (приготовление его и установку титра см. титрованные растворы).

Ход анализа

Навеску стали в 0,5—1 *г* помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл* и растворяют в 30 *мл* смеси кислот. По растворении пробы и удалении окислов азота к раствору прибавляют 50 *мл* воды, 5 *мл* раствора азотнокислого серебра и 10 *мл* персульфата аммония.

Раствор кипятят 1—2 мин. и затем быстро охлаждают в проточной воде. После этого прибавляют 5 *мл* раствора хлористого натрия и 10 *мл* разбавленной серной кислоты (1 : 2). Раствор немедленно титруют раствором смеси нитрита и арсенита, прибавляя его по каплям под конец титрования с выдержкой в 10 сек. до исчезновения розового окрашивания.

Содержание марганца вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Mn} = \frac{a \cdot T_{Mn} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора смеси арсенита и нитрита, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Mn} — титр раствора смеси арсенита и нитрита, выраженный в граммах марганца;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Данным методом возможно провести определение марганца при содержании его в сталях до 10%.

2. Содержание хрома в сталях должно быть не выше 1,5—2%.

3. При анализе чугунов необходимо отфильтровать графит перед окислением марганца.

4. В целях экономии фосфорной кислоты и азотнокислого серебра углеродистые стали могут быть растворены в одной азотной кислоте; фосфорная кислота может быть заменена фосфорнокислым натрием с уменьшением количества азотнокислого серебра, а именно: 60 *г* фосфорнокислого натрия растворяют в литре серной кислоты (1 : 9) и добавляют 5 *мл* 1%-ного раствора азотнокислого серебра; 1 *г* стали растворяют в 40 *мл* указанного раствора.

5 При титровании марганцевой кислоты арсенитом (общеизвестный метод Смита) получают ступенчатое восстановление с образованием двух-, трех- и четырехвалентных соединений марганца, что часто приводит к ошибкам. Обычно параллельно с испытуемым образцом проводят определение марганца в сталях-нормалях в условиях опыта. При титровании по методу Кольтгофа применяют смесь растворов мышьяковистой кислоты и нитрита натрия. Нитрит натрия восстанавливает марганцевую кислоту до двухвалентного марганца, но реакция протекает медленно. Мышьяковистая кислота ускоряет реакцию. Комбинированное действие двух реагентов производит быстрое количественное восстановление марганцевой кислоты до двухвалентного соединения марганца, так что можно пользоваться теоретическим титром.

Персульфатный комбинированный метод (для хромистых сталей, содержащих свыше 1,5% Cr)

При содержании хрома в сталях свыше 1,5% определение марганца персульфатным методом производят после предварительного отделения хрома с помощью окиси цинка. Для этого сталь растворяют в серной кислоте и после окисления раствора осаждают хром, железо, вольфрам и др. взмученной окисью цинка. Затем отбирают часть фильтрата, подкисляют его азотной или серной кислотой и определяют марганец обычным персульфатным методом.

Ход анализа

Навеску стали в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 35 *мл* серной кислоты (1 : 4) при умеренном нагревании на песчаной плите. После полного растворения навески в стакан приливают по каплям 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и нагревают до удаления бурых паров окислов азота. Затем раствор переливают в мерную колбу емкостью 500 *мл*, нейтрализуют избыток кислоты 20%-ным раствором соды или аммиаком по слабокислой реакции[1], нагревают, прибавляют взмученную в горячей воде окись цинка и содержимое колбы тщательно встряхивают. Окись цинка прибавляют до выпадения бурого осадка гидроокисей железа и хрома и появления белого осадка — избытка окиси цинка на дне колбы (избыток окиси цинка собирается на дне колбы в виде небольшого кружка диаметром около 3 *см*). В растворе помимо марганца остаются кобальт и никель.

Колбу доливают водой до метки, охлаждают, перемешивают содержимое и через сухой фильтр фильтруют часть раствора, отвечающую навеске в 0,5 *г* (250 *мл*).

Отмеренную часть раствора переливают в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*, добавляют 20—30 *мл* смеси кислот (см. персульфат-

[1] Если выпадает осадок гидроокиси железа, то прибавляют серную кислоту (1 : 5) до получения прозрачного раствора.

ный метод) и 15 *мл* персульфата аммония. Анализ заканчивают персульфатным методом обычным путем.

Для определения марганца комбинированным методом применяют те же растворы и реактивы, как и при персульфатном методе.

Метод Кнорре для сталей с повышенным содержанием марганца

Сталь растворяют в серной кислоте. В полученном сернокислом растворе двухвалентный марганец окисляется персульфатом аммония до четырехвалентного.

Реакция окисления протекает при нагревании и может быть выражена следующим уравнением:

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = (NH_4)_2SO_4 + H_2MnO_3 + 2H_2SO_4$$

Осадок гидрата двуокиси марганца отфильтровывают и промывают водой. Промытый осадок переносят в колбу, в которой растворялась сталь, и обрабатывают титрованным раствором щавелевой кислоты или соли Мора. Марганец при этом снова восстанавливается до двухвалентного. Избыток щавелевой кислоты (или соли Мора) оттитровывают марганцевокислым калием. Содержание марганца вычисляют по количеству щавелевой кислоты (соли Мора), затраченной на восстанавливание соли четырехвалентного марганца:

$$H_2O \cdot MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 3H_2O$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 10).
2. 20%-ный раствор персульфата аммония.
3. 0,1 *N* раствор щавелевой кислоты.
4. 0,1 *N* раствор соли Мора или сернокислого закисного железа.
5. 0,1 *N* раствор перманганата.

Ход анализа

Навеску стали в 0,5 *г* помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500—750 *мл*, растворяют в 30—40 *мл* серной кислоты (1 : 10) и нагревают. Колбу накрывают воронкой. По растворении металла прибавляют около 0,5 *г* твердого персульфата аммония для разложения карбидов и снова нагревают. Раствор разбавляют водой до объема 300 *мл*, приливают до 50 *мл* 20%-ного раствора персульфата аммония и кипятят 15—20 мин.

Двухвалентный марганец окисляется и выпадает в осадок в виде бурого гидрата двуокиси марганца. Этот осадок отфильтровывают через двойной фильтр (с белой лентой) и промывают 8 раз холодной водой. Фильтр с осадком переносят в колбу, в которой проводилось выделение марганца, и прибавляют 50—70 *мл* титрованного раствора щавелевой кислоты (или соли Мора) [1]. Если осадок не растворится целиком, то добавляют еще 10—20 *мл* раствора щавелевой кислоты и разбавляют горячей водой до объема 100 *мл*. Температура раствора должна быть 70—80°. Затем избыток щавелевой кислоты оттитровывают марганцевокислым калием.

При употреблении раствора соли Мора титрование производят на холоду. Одновременно с выполнением анализа устанавливают соотно-

[1] При титровании щавелевой кислотой добавляют еще 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), а затем воду.

шение растворов щавелевой кислоты и марганцевокислого калия или соли Мора и марганцевокислого калия.

Фильтрат проверяют на полноту выделения марганца следующим образом: приливают к фильтрату 10 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7, 5 *мл* 1%-ного раствора азотнокислого серебра, 15 *мл* 20%-ного раствора персульфата аммония и нагревают до кипения. Появление малинового окрашивания раствора свидетельствует о наличии марганца.

Содержание марганца вычисляют по формуле:

$$\%\,Mn = \frac{(c \cdot b - a) \cdot 100 \cdot T_{Mn}}{m},$$

где a — количество перманганата, затраченного на титрование избытка щавелевой кислоты (или соли Мора), в *мл*;

b — количество щавелевой кислоты (соли Мора), введенной для растворения осадка двуокиси марганца, в *мл*;

c — соотношение концентраций растворов перманганата и щавелевой кислоты (соли Мора);

T_{Mn} — титр перманганата, выраженный в граммах марганца;

m — навеска в *г*.

Хлоратный метод

Сущность метода состоит в том, что в азотнокислом растворе марганец окисляется бертолетовой солью и отделяется от других элементов в виде гидрата двуокиси марганца.

Реакция окисления марганца может быть выражена уравнением:

$$Mn(NO_3)_2 + 2KClO_3 + H_2O = H_2O \cdot MnO_2 + 2KNO_3 + 2ClO_2$$

Осадок гидрата двуокиси марганца растворяют в отмеренном количестве щавелевой кислоты, приливаемой в избытке. Избыток щавелевой кислоты, не вошедший в реакцию, оттитровывают перманганатом:

$$H_2O \cdot MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 3H_2O + 2CO_2$$

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$

$$= 5H_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Содержание марганца вычисляют по количеству щавелевой кислоты, затраченной на восстановление марганца.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,2: 500 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 500 *мл* воды.

2. Хлорноватокислый калий.

3. Раствор щавелевой кислоты: 4,5 *г* щавелевой кислоты растворяют в 800 *мл* воды, затем доливают 200 *мл* серной кислоты (1 : 1) и тщательно перемешивают.

4. $^1/_{30}N$ раствор перманганата калия (примерно): 1 *г* перманганата растворяют в 1 *л* воды.

Титр перманганата на марганец устанавливают по щавелевокислому натрию и по стали-нормали.

Перед анализом устанавливают соотношение между растворами щавелевой кислоты и перманганата калия, для чего отмеривают бюреткой 20 *мл* щавелевой кислоты в три колбы Эрленмейера емкостью по 250 *мл*, разбавляют щавелевую кислоту 100 *мл* горячей воды, прибавляют 10 *мл* серной кислоты (1 : 3) и горячий раствор титруют пер-

манганатом до появления розовой устойчивой окраски. Так как бумага фильтра, обработанная горячей водой, может титроваться перманганатом и поэтому влиять на результаты анализа, то при установке соотношения между растворами добавляют столько же фильтров в раствор, сколько употребляют для фильтрования осадка двуокиси марганца.

Ход анализа

Навеску стали в 3—5 *г* растворяют в колбе Эрленмейера емкостью 500 *мл* в 70—100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2.

Нагревание ведут сначала осторожно до кипения и кипятят до тех пор, пока совершенно не прекратится выделение бурых паров. Когда окислы азота будут удалены и объем жидкости в колбе уменьшится до 25—30 *мл*, колбу снимают с плиты, приливают в нее 5 *мл* азотной кислоты и всыпают 3 *г* хлорноватокислого калия. Раствор кипятят 5 мин., затем прибавляют еще 2 *г* хлорноватокислого калия и продолжают нагревание 5 мин. Под конец прибавляют еще 1 *г* хлорноватокислого калия и снова нагревают [1].

Колбу оставляют охладиться, приливают 200 *мл* холодной воды и фильтруют через двойной слабый фильтр (9 *см*). Осадок промывают 1%-ной серной кислотой до тех пор, пока капли фильтрата из воронки не будут больше давать синего окрашивания с иодокрахмальной бумагой.

[1] На стенках колбы остается часто осадок — следы гидрата двуокиси марганца; его оставляют в колбе, но при этом тщательно промывают колбу.

Промытый осадок переносят вместе с фильтром в колбу, в которой велось растворение стали, приливают 40—50 *мл* щавелевой кислоты и 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), нагревают слегка до растворения осадка, приливают 100 *мл* горячей воды и оттитровывают избыток щавелевой кислоты перманганатом до появления устойчивой розовой окраски раствора.

Содержание марганца вычисляют по формуле, приведенной на стр. 92.

Примечания. 1. Легированные стали, содержащие вольфрам и значительные количества хрома (выше 5%), не растворяются в азотной кислоте. В таких случаях сталь растворяют в равных объемах соляной и азотной кислот. Раствор выпаривают до малого объема, прибавляют 100 *мл* горячей воды, кипятят и оставляют отстаиваться на 1 час.

После этого осадок вольфрамовой и кремневой кислот отфильтровывают и промывают 10 раз соляной кислотой (1 : 20). Фильтрат выпаривают до небольшого объема и в случае выделения вновь осадка вольфрамовой кислоты его вновь отфильтровывают. Раствор сгущают до малого объема, прибавляют 20 *мл* азотной кислоты (уд. в. 1,4) и выпаривают до густой консистенции. Выпаривание с азотной кислотой лучше повторять до трех раз. В дальнейшем анализ проводят так же, как описано выше.

2. При анализе чугунов навеску растворяют в азотной кислоте и, не выпаривая раствора, разбавляют горячей водой. Осадок кремневой кислоты и графита отфильтровывают и промывают горячей азотной кислотой (1 : 10). После этого фильтрат выпаривают до объема 20—30 *мл*. Если снова выпадет осадок кремневой кислоты, то его можно не отфильтровывать. В дальнейшем анализ проводят так же, как описано выше.

Висмутатный метод

Сущность метода заключается в том, что висмутат натрия в азотнокислом или сернокислом растворе окисляет марганец до марганцевой кислоты, которую восстанавливают солью Мора, вводимой с избытком. Избыток соли Мора оттитровывают раствором перманганата.

[1] Рекомендуется избегать образования корки сухого вещества, так как при этом образуется основная соль железа, мешающая последующему титрованию.

Основные реакции выражаются следующими уравнениями:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 =$$
$$= 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$
$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 16HNO_3 =$$
$$= 2Mn(NO_3)_2 + K_2SO_4 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe(NO_3)_3 + 8H_2O$$

Необходимые растворы

1. Висмутат натрия: реактив должен содержать по крайней мере 75% активного кислорода и не должен быть загрязнен хлоридами и марганцем.

Висмутат натрия предварительно проверяют на его окислительную способность. Для этого отвешивают 0,5 *г* реактива, помещают в стакан с притертой пробкой, добавляют 4 *г* иодистого калия и немного воды и взбалтывают. Прибавив затем 15 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, оставляют склянку в темном месте, изредка взбалтывая до разложения всего висмутата. Потом раствор разбавляют водой до объема 300 *мл* и титруют выделившийся иод 0,1*N* раствором гипосульфита, пользуясь крахмалом как индикатором; 1 *мл* 0,1*N* раствора гипосульфита соответствует 0,014 *г* висмутата натрия.

2. Азотная кислота (1 : 30) для промывания: азотную кислоту уд. в. 1,4 предварительно кипятят для удаления из нее азотистой кислоты и потом разбавляют водой.

3. $^1/_{30}N$ раствор соли Мора: 12 *г* соли Мора — $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в 1 *л* серной кислоты (1 : 20).

4. $^1/_{30}N$ раствор марганцевокислого калия (примерно): 1 *г* перманганата растворяют в 1 *л* воды.

Титр раствора марганцевокислого калия устанавливают по стали-нормали, для чего навеску последней растворяют в азотной кислоте уд. в. 1,2 и полученный раствор подвергают анализу по нижеизложенному методу.

Титр раствора перманганата по стали-нормали вычисляют по формуле

$$T_{Mn} = \frac{a \cdot m}{(cb - n) \cdot 100},$$

где a — процентное содержание марганца в стали-нормали;

b — количество соли Мора, введенной при титровании, в *мл*;

n — количество раствора перманганата, затраченного на титрование избытка соли Мора, в *мл*;

c — соотношение растворов марганцевокислого калия и соли Мора;

m — навеска стали-нормали в *г*.

При установке титра раствора перманганата калия подбирают сталь-нормаль, в которой содержание марганца и специальных элементов приблизительно соответствует содержанию их в анализируемой стали.

При отсутствии стали-нормали титр марганцевокислого калия устанавливают по щавелевокислому натру.

5. Насыщенный раствор сульфита натрия.

Ход анализа

Навеску стали в 1 *г* помещают в стакан емкостью 250 *мл* и растворяют в 50 *мл* азотной кислоты (1 : 3). Раствор кипятят несколько минут,

затем добавляют 0,5 *г* висмутата натрия и снова кипятят несколько минут. Если через несколько минут не наблюдается ни появления малинового окрашивания раствора (MnO'_4), ни выделения осадка гидрата двуокиси марганца, к раствору прибавляют еще висмутат натрия и снова нагревают. После этого к раствору с выпавшим осадком гидрата двуокиси марганца (или окрашенному от MnO'_4) прибавляют по каплям насыщенный раствор сульфита натрия до исчезновения осадка MnO_2 или окраски MnO'_4.

Раствор кипятят 5 мин., охлаждают и прибавляют 1 *г* висмутата натрия. Смесь перемешивают 2 мин., приливают к ней 50 *мл* холодной разбавленной (1 : 30) азотной кислоты и фильтруют через тигель Шотта или Гуча, следя за тем, чтобы осадок висмутата не проходил через фильтр. Вместо тиглей Гуча можно применять небольшие стеклянные воронки с сетчатыми фарфоровыми пластинками, которые покрываются слоем асбеста и стеклянной ваты.

Осадок тщательно промывают в тигле азотной кислотой (1 : 30). К фильтрату вместе с промывными водами добавляют 5 *мл* фосфорной кислоты и избыток соли Мора до обесцвечивания раствора.

Полученный бесцветный раствор титруют перманганатом до появления неисчезающего слаборозового окрашивания.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\%\,Mn = \frac{(b \cdot c - a)\, T_{Mn} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора марганцевокислого калия, затраченного на титрование избытка соли Мора, в *мл*;

b — количество раствора соли Мора, введенного в испытуемый раствор, в *мл*;

c — соотношение растворов марганцевокислого калия и соли Мора;

T_{Mn} — титр раствора марганцевокислого калия, выраженный в граммах марганца;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Раствор пробы подвергается предварительному окислению висмутатом натрия для разрушения органических веществ, образовавшихся из углерода при растворении пробы, которые иначе вступили бы затем в реакцию с ионами MnO_4, полученными при действии висмутата натрия.

2. В 100 *мл* анализируемого раствора может содержаться 100 *мг* марганца. Для окисления 10 *мг* марганца требуется 0,25 *г* 80%-ного висмутата натрия.

3. Концентрация азотной кислоты во время окисления должна быть (по объему) не более 20%.

4. Остаток висмутата натрия рекомендуется тщательно промывать разбавленной азотной кислотой, особенно при высоком содержании марганца.

5. После отфильтровывания осадка образовавшуюся марганцевую кислоту немедленно титруют.

Влияние специальных элементов на висмутатный метод определения марганца в сталях

Висмутатному методу определения марганца в сталях мешают кобальт, хром, ванадий (отчасти), а также азотистая, соляная и плавиковая кислоты. Названные кислоты обычно стараются не вводить в ходе анализа.

При анализе кобальтовых сталей или сплавов с содержанием кобальта определение марганца производят методом Гампе. В ванадиевых сталях ванадий восстанавливается солью Мора и окисляется эквивалентным количеством марганцевокислого калия. Вследствие окисле-

ния ванадия на холоду конец титрования марганца в присутствии ванадия делается менее отчетливым. Метод не рекомендуется применять.

Хром мешает определению марганца, потому что частично окисляется висмутатом натрия, а также марганцевой кислотой. Однако при содержании хрома до 1% определение марганца висмутатным методом возможно, так как ошибка получается незначительной. При более высоком содержании хрома в сталях определение марганца висмутатным методом проводят после предварительного отделения хрома при помощи двууглекислого натрия.

Анализ проводят следующим образом: 1 *г* испытуемой стали помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл* и растворяют в 15 *мл* 10%-ной серной кислоты. Колбу покрывают воронкой и нагревают раствор до прекращения выделения водорода. По окончании реакции раствор разбавляют 100 *мл* горячей воды, нагревают до кипения и осаждают хром 8%-ным раствором двууглекислого натрия, приливаемым до появления осадка, и затем добавляют его избыток 4—5 *мл*.

Раствор кипятят одну минуту и дают осадку отстояться. Потом раствор быстро фильтруют через фильтр 9 *см*; на помутнение фильтрата не обращают внимания. Осадок промывают 4—5 раз теплой водой. Фильтрат подкисляют азотной кислотой и в дальнейшем анализ проводят по висмутатному методу, как описано выше.

Персульфатный метод при отсутствии мышьяковистой кислоты

При отсутствии мышьяковистой кислоты определение марганца персульфатным методом может быть закончено:

а) титрованием гипосульфитом,

б) колориметрически — сравнением окраски испытуемого раствора со стандартным.

а) **Титрование гипосульфитом.** Сущность метода заключается в том, что марганец окисляют персульфатом аммония обычным путем; затем охлажденный окрашенный раствор титруют гипосульфитом. Разбавленная серная кислота разлагает гипосульфит с образованием осадка и выделением сернистого газа.

Марганцевая кислота в кислом растворе при действии на нее SO_2 восстанавливается в соль закиси марганца, причем образуется смесь солей серной и дитионовой кислот:

$$2KMnO_4 + 6SO_2 + 2H_2O = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + H_2S_2O_6$$

Ход анализа

Навеску стали в 0,2 *г* растворяют в 20 *мл* серной кислоты (1 : 5). После окисления азотной кислотой добавляют 150 *мл* воды, 10 *мл* 15%-ного персульфата аммония и 10 *мл* 10%-ного раствора фосфорнокислого аммония. Полученный окрашенный раствор охлаждают и титруют 0,01*N* раствором гипосульфита. Титр раствора гипосульфита устанавливают по стали-нормали.

б) **Колориметрический способ.** 0,1 *г* стали растворяют в градуированной пробирке в 3 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и нагревают на водяной бане. По растворении металла добавляют 0,5 *мл* 0,1%-ного раствора азотнокислого серебра и 2 *мл* 10%-ного персульфата аммония. Раствор в пробирке разбавляют до 15—17 *мл*, встряхивают и оставляют на водяной бане на 10—12 мин.

Для количественного определения 0,1 *г* стали-нормали растворяют в тех же условиях, как испытуемый образец. При этом для измерения

удобнее пользоваться стандартным раствором, окрашенным слабее, чем испытуемый раствор; стандартный раствор разбавляют водой так, чтобы при расчете умножить только данные на целое число.

Пример. Сталь-нормаль содержит 0,49% Mn, раствор разбавлен в пробирке до 16,33 *мл*, т. е. 1 *мл* соответствует 0,03% Mn. После сравнения испытуемый раствор оказался разбавленным до 18 *мл*. В испытуемом растворе, следовательно, содержится 0,54% Mn.

Примечание. При отсутствии градуированных пробирок в лаборатории растворение приводят в простых пробирках, а для измерения испытуемый раствор переливают в цилиндр Эггерца.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Сущность метода заключается в том, что находящийся в сталях фосфор в виде фосфидов при растворении стали в азотной кислоте и дополнительном окислении перманганатом калия весь окисляется до ортофосфорной кислоты.

После добавления молибдата аммония выпадает осадок фосфорномолибдата аммония

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$$

Реакция осаждения фосфорномолибдата аммония протекает по следующему уравнению:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 =$$
$$= [(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3] + 21\,NH_4NO_3 + 12H_2O$$

Дальнейшие операции по определению содержания фосфора производят весовым и объемным способами.

1. Весовые способы:

а) высушивание осадка фосфорномолибдата аммония при 110° и взвешивание его в виде $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$;

б) прокаливание осадка при 450° и взвешивание его в виде $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$;

в) растворение осадка в аммиаке и повторное осаждение фосфора магнезиальной смесью. Выпавший осадок фосфата магния после промывания прокаливают и взвешивают в виде $Mg_2P_2O_7$.

Реакция протекает по следующим уравнениям:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 24NH_4OH = (NH_4)_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 12H_2O$$

$$(NH_4)_3PO_4 + MgCl_2 + 6H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + 2NH_4Cl$$

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ при прокаливании разлагается по уравнению

$$2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 7H_2O$$

2. Объемный способ — растворение осадка фосфорномолибдата аммония в титрованном растворе щелочи и оттитровывание избытка его раствором кислоты:

$$2(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 46NaOH =$$
$$= 2Na_2HPO_4 + 3(NH_4)_2MoO_4 + 21\,Na_2MoO_4 + 22H_2O$$

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,2.

2. 2%-ная азотная кислота: 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 разбавляют до объема 1 *л* водой.

3. 2%-ный раствор марганцевокислого калия: 20 *г* марганцевокислого калия растворяют в 1 *л* воды.

4. Молибденовая жидкость:

а) 50 *г* молибденовокислого аммония растворяют в 200 *мл* воды и 40 *мл* концентрированного аммиака;

б) 200 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 разбавляют 300 *мл* воды.

Перед осаждением фосфора берут один объем первого раствора (а) и медленно вливают в двухкратный объем второго раствора (б).

Раствор молибденовокислого аммония может быть также приготовлен из молибденового ангидрида (MoO_3), для чего растворяют 75 *г* молибденового ангидрида при умеренном нагревании в 300 *мл* разбавленного аммиака (1 : 1). После полного растворения и охлаждения приливают 90 *мл* воды, 30 *мл* азотной кислоты и тщательно перемешивают. Раствор оставляют стоять 6—8 дней. После этого его фильтруют и считают вполне готовым к употреблению.

5. 10%-ный раствор нитрита или сульфита натрия: 10 *г* нитрита или сульфита натрия растворяют в 100 *мл* воды.

6. 2%-ный раствор азотнокислого калия: 20 *г* азотнокислого калия растворяют в 1 *л* воды.

Вместо азотнокислого калия для промывания осадка молибденовокислого аммония применяют 3%-ный раствор азотнокислого аммония.

Раствор азотнокислого аммония должен быть нейтральным. Нейтральность раствора проверяют перед употреблением, для чего отбирают 25 *мл* раствора и добавляют три капли 0,1%-ного раствора фенолфталеина. Раствор при этом не должен окрашиваться в розоватый цвет. От прибавления одной-двух капель титрованного раствора едкого натра должна появляться устойчивая розовая окраска.

Если раствор окрашивается от прибавления фенолфталеина, то рекомендуется прибавить по каплям титрованный раствор азотной кислоты, помешивая раствор до момента исчезновения розовой окраски.

7. Титрованный раствор едкого натра (для объемного определения фосфора): 33 *г* едкого натра растворяют в 10 *мл* воды (см. титрованные растворы).

8. Раствор азотной кислоты: на 5 *л* воды, прокипяченной для удаления углекислоты и охлажденной, точно отмеривают 25 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4. Раствор хранится в склянке, снабженной хлоркальциевой трубкой с натронной известью; 1 *мл* азотной кислоты должен соответствовать 1 *мл* титрованного раствора едкого натра или 0,0001 *г* фосфора.

Установка титра раствора едкого натра. Для проверки концентрации едкого натра устанавливают титр раствора на фосфор:

а) по стали-нормали (см. титрованные растворы);

б) по щавелевой кислоте — в случае отсутствия стали-нормали (см. титрованные растворы).

Установка соотношения растворов азотной кислоты и едкого натра. Отбирают 25—30 *мл* азотной кислоты в эрленмейеровскую колбу емкостью 200 *мл*, прибавляют две капли фенолфталеина и титруют раствором едкого натра до момента появления устойчивой розовой окраски. Если при проверке соотношения этих растворов обнаруживается неточное соотношение 1 : 1, то более концентрированный раствор разбавляют водой, свободной от углекислоты. Количество воды рассчитывается из полученного соотношения и объема приготовленного раствора.

10. 0,1%-ный раствор фенолфталеина: 0,1 *г* фенолфталеина растворяют в 100 *мл* этилового спирта.

11. 5%-ный раствор роданистого аммония: 5 *г* роданистого аммония растворяют в 100 *мл* воды.

12. 1%-ный раствор азотнокислого аммония готовится на свежепрокипяченной в продолжение 1 часа и охлажденной воде.

Растворы для магнезиального метода

1. 5%-ный раствор азотнокислого аммония: 5 *г* азотнокислого аммония растворяют в 100 *мл* воды.

2. Магнезиальная смесь: растворяют 50 *г* хлористого магния и 100 *г* хлористого аммония в 500 *мл* воды, добавляют аммиак в небольшом избытке (до появления запаха) и оставляют отстояться на 12 час.; смесь фильтруют, нейтрализуют соляной кислотой до слабокислой реакции (метилрот), разбавляют до 1 *л* и хранят в склянке с притертой пробкой.

3. Аммиачный раствор лимонной кислоты: смешивают 100 *мл* аммиака, 200 *мл* воды и 9 *г* лимонной кислоты.

4. Аммиак (1 : 1): смешивают 250 *мл* аммиака и 250 *мл* воды.

5. Аммиак (1 : 10): смешивают 100 *мл* аммиака и 1000 *мл* воды.

Молибдатный метод

Ход анализа

Навеску стали в 2—3 *г* помещают в колбу Эрленмейера емкостью 350 *мл* и растворяют в 75 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 при нагревании. По растворении всей навески приливают 10 *мл* 2%-ного раствора перманганата и кипятят до побурения всего раствора, вызванного выделением гидрата двуокиси марганца.

Если осадок не появится, прибавляют еще раствор перманганата. Выпавший осадок гидрата двуокиси марганца растворяют, прибавляя по каплям раствор нитрита натрия или сульфита натрия, и кипятят для удаления сернистого газа и окислов азота. Раствор нейтрализуют аммиаком до образования осадка гидроокиси железа, который растворяют затем в небольшом количестве крепкой азотной кислоты и приливают избыток ее в 15 *мл*.

Раствор нагревают до 50°, приливают 40 *мл* молибденовой жидкости и встряхивают содержимое колбы в течение 5 мин. Раствор оставляют отстаиваться на 20 мин. (при арбитражных анализах отстаивание осадка производят в течение 3 час.). Осадок отфильтровывают через плотный фильтр диаметром 9 *см* и промывают азотной кислотой (2 : 100) для удаления железа (проба с роданистым аммонием), а потом 2%-ным раствором нитрата калия до исчезновения кислой реакции промывных вод (проба с метилоранжем). Определение фосфора заканчивают объемным или весовым путем. При окончании анализа весовым путем необходимо осадок фосфорномолибдата аммония после отмывания кислотой промыть 2—3 раза 1%-ным раствором азотнокислого аммония.

Весовой метод

(для арбитражных анализов)

Взвешивание фосфора в виде $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Отфильтрованный и промытый осадок фосфорномолибдата аммония растворяют непосредственно на фильтре в 40 *мл* теплого аммиака (1 : 1). Раствор собирают во взвешенную фарфоровую чашечку диаметром 5—7 *см* и промывают 3—4 раза небольшим количеством воды, присоединяя ее к основному раствору.

Раствор вместе с промывными водами выпаривают осторожно досуха на песчаной бане. Сухой остаток смачивают двумя-тремя каплями азотной кислоты уд. в. 1,4 и снова осторожно выпаривают. После этого

чашечку помещают в сушильный шкаф и выдерживают при 110° в течение 1 часа (избегать посинения осадка).

Высушенный осадок $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Осадок гигроскопичен и при проведении анализа это свойство его необходимо иметь в виду.

Содержание фосфора вычисляют по формуле

$$\%P = \frac{a \cdot 0{,}0165 \cdot 100}{m},$$

где a — найденный вес фосфорномолибденовокислого аммония в *г*;
m — навеска в *г*;
0,0165 — фактор пересчета $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ на фосфор.

Взвешивание фосфора в виде $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Определение производят, как указано в предыдущем методе. Сухой остаток в чашечке прокаливают в течение 1 часа в муфельной печи при 400—450°, охлаждают и взвешивают в виде $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.

Весь осадок должен быть окрашен в одинаковый темносиний цвет. Осадок гигроскопичен, и потому взвешивание следует производить с надлежащими предосторожностями.

Содержание фосфора вычисляют по формуле

$$\%P = \frac{a \cdot 0{,}01725 \cdot 100}{m},$$

где a — найденный вес $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ в *г*;
m — навеска в *г*;
0,01725 — фактор пересчета $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ на фосфор.

Результаты определения фосфора, полученные по первому методу, могут быть проверены по второму методу. Для этого желтый осадок $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, высушенный при 110° до постоянного веса, помещают в муфель и прокаливают при 450°.

Объемный метод

(для экспресс- и маркировочных анализов)

Промытый осадок фосфорномолибдата аммония переносят вместе с фильтром в колбу, где производилось осаждение, прибавляют примерно 30 *мл* 0,1 *N* раствора едкого натра и взбалтывают для растворения осадка. При этом фильтр распадается на мелкие куски и желтый осадок должен полностью раствориться. Если осадок полностью не растворится, добавляют еще едкого натра и продолжают взбалтывание, пока все не перейдет в раствор и желтая окраска осадка исчезнет.

После этого смывают стенки колбы водой, не содержащей углекислоты, приливают еще 50 *мл* воды, 5 капель 0,1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1*N* раствором азотной кислоты. Раствор азотной кислоты добавляют с избытком в несколько капель и заканчивают титрование прибавлением раствора едкого натра до появления слаборозового окрашивания.

Содержание фосфора вычисляют по формуле

$$\%P = \frac{(a - cb)Tp \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора едкого натра, затраченного на растворение осадка, в *мл*;
b — количество раствора азотной кислоты, затраченного на титрование, в *мл*;

c — соотношение растворов едкого натра и азотной кислоты;
m — навеска в $г$;
$T_р$ — титр раствора едкого натра, выраженный в граммах фосфора.

Магнезиальный метод

Навеску стали в 2—3 $г$ помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 $мл$, растворяют в азотной кислоте и затем выделяют фосфор при помощи молибдата аммония, проводя над раствором все вышеописанные операции молибдатного метода. Раствор с осадком фосфорномолибдата аммония оставляют отстаиваться в течение нескольких часов или лучше в течение ночи.

Осадок отфильтровывают через плотный беззольный фильтр и промывают его сначала 3—4 раза разбавленной (2 : 100) азотной кислотой, а потом 6 раз 5%-ным раствором азотнокислого аммония.

Фильтрат и промывные воды соединяют вместе и сохраняют для проверки полноты выделения осадка фосфорномолибдата аммония. Промытый осадок растворяют на фильтре в 20—30 $мл$ раствора аммиака, содержащего лимонную кислоту (раствор 3).

Раствор собирают в стакан емкостью 250 $мл$, фильтр промывают еще 3—4 раза разбавленным (1 : 20) аммиаком, а затем столько же раз горячей водой и, наконец, несколько раз разбавленной (1 : 20) соляной кислотой. Если раствор непрозрачен, фильтруют его еще раз через тот же фильтр. После этого фильтр снова промывают так же, как указано выше, озоляют его в платиновом тигле и остаток сплавляют с 0,5 $г$ безводного углекислого натрия.

Сплав выщелачивают горячей водой и присоединяют к главному фильтрату. Объем раствора доводят водой до 100 $мл$. К полученному раствору прибавляют несколько капель метилрота и подкисляют соляной кислотой. Затем приливают 20 $мл$ магнезиальной смеси, охлаждают раствор в ледяной воде и подщелачивают его аммиаком. Смесь перемешивают 5 мин. Если осадок не выпадает, дают раствору постоять 1 час, затем приливают 10 $мл$ концентрированного аммиака и оставляют в холодном месте на ночь.

Выпавший осадок отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают его 3 раза разбавленным (1 : 20) раствором аммиака. Растворяют осадок на фильтре в 30 $мл$ теплой соляной кислоты (1 : 1), собирая фильтрат в стакан, в котором растворялась сталь. Фильтр тщательно промывают горячей соляной кислотой (1 : 20), приливают 2 $мл$ магнезиальной смеси и доводят объем до 100 $мл$. Затем, медленно помешивая, прибавляют раствор аммиака. Когда раствор станет щелочным, приливают еще 10 $мл$ избытка аммиака. Раствор оставляют стоять 2 часа или лучше на ночь.

После этого раствор фильтруют через фильтр (7 $см$), промывают осадок на фильтре разбавленным аммиаком (1 : 20) до удаления хлоридов. Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый тигель, сушат, озоляют, а затем прокаливают в муфеле при 1000—1050° до постоянного веса. По охлаждении взвешивают полученный осадок $Mg_2P_2O_7$.

Осадок очищают от кремневой кислоты следующим образом. Прокаленный и взвешенный осадок растворяют в том же тигле в 10 $мл$ серной кислоты (1 : 4) и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. По охлаждении приливают 100 $мл$ воды и фильтруют через плотный беззольный фильтр 7 $см$. Осадок промывают горячей водой до удаления кислоты, озоляют, прокаливают и взвешивают. Взвешенный осадок обрабатывают тремя каплями плавиковой кислоты, выпаривают

досуха, слегка прокаливают и взвешивают. Разницу между первым и вторым взвешиванием вычитают из первоначального веса пирофосфорнокислого магния.

Содержание фосфора вычисляют по формуле

$$\%P = \frac{(a - a_1)\,0{,}2787 \cdot 100}{m},$$

где a — вес полученного осадка пирофосфорнокислого магния в *г*;
a_1 — разница между первым и вторым взвешиванием, полученная при очистке осадка от кремневой кислоты;
m — навеска в *г*;
0,2787 — фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на фосфор.

Определение фосфора в присутствии специальных элементов

В присутствии вольфрама и кремния. 1) В сталях, содержащих вольфрам, предварительно отделяют вольфрамовую и кремневую кислоты (вольфрамовая кислота осаждается с фосфором), для чего навеску растворяют в соляной кислоте (1 : 4), окисляют азотной кислотой и выпаривают 2 раза с соляной кислотой. По удалении названных элементов фильтрат упаривают 2—3 раза с азотной кислотой уд. в. 1,4 до консистенции сиропа. Упаренный раствор разбавляют водой и отфильтровывают вольфрамовую и кремневую кислоты. В дальнейшем анализ проводят молибдатным методом обычным путем.

2) Если в сталях содержится кремния более 1% (или графит в чугунах), необходимо произвести предварительное отделение, потому что образующийся силикомолибден мешает количественному осаждению фосфора.

В присутствии ванадия. Пятивалентный ванадий осаждается молибденовокислым аммонием вместе с фосфором; четырехвалентный ванадий определению фосфора не мешает, поэтому необходимо перед осаждением фосфора восстановить ванадий до четырехвалентного.

Сталь, содержащую ванадий, растворяют в азотной кислоте и проводят через все операции молибдатного метода анализа. Перед добавлением молибденовокислого аммония в охлажденный раствор прибавляют 5 *г* азотнокислого аммония, 15 *мл* 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина [$NH_2OH \cdot HCl$], нагревают до 35° и снова добавляют 5 *мл* солянокислого гидроксиламина, а затем вводят 60 *мл* молибденовокислого аммония. Раствор оставляют отстаиваться 2 часа[1].

Осадок фосфорномолибдата аммония отфильтровывают и промывают, как описано выше в ходе анализа молибдатного метода. Определение заканчивают весовым или объемным методом.

В присутствии титана и циркония при содержании титана и циркония свыше 0,10% (метод для арбитражных анализов). В присутствии титана и циркония фосфор определяют обычным молибдатным методом, но титан и цирконий задерживают осаждение фосфорномолибденовокислого аммония и образуют нерастворимые фосфорнокислые соли титана и циркония. Обычно эти фосфорнокислые соли окрашены в белый цвет и могут остаться на фильтре необнаруженными при растворении аммиаком желтого осадка фосфорномолибденовокислого аммония (весовой метод). Если при растворении фосфорномолибденовокислого осадка в аммиаке появляется муть, то аммиачный раствор кипятят и вторично фильтруют. Осадок сжигают и сплавляют с содой. Сплав выщелачивают в горячей воде. Титан и цирконий отделяются в осадок, фосфор остается в щелочном фильтрате.

[1] Гидроксиламин может быть заменен также 5 *мл* 5%-ного раствора $FeSO_4$.

Ход анализа

Навеску стали в 2 *г* растворяют в стакане, покрытом часовым стеклом, емкостью 300 *мл*, в 80 *мл* смеси соляной и азотной кислот (3 части соляной кислоты уд. в. 1,19, 1 часть азотной кислоты уд. в. 1,4 и 4 части воды) при нагревании. По растворении стружки часовое стекло снимают и раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в 50 *мл* соляной кислоты (1 : 1) при нагревании. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают. Осадок промывают теплой соляной кислотой (1 : 10). Фильтрат выпаривают до малого объема. Осадок вместе с фильтром сжигают в платиновом тигле.

Для удаления кремневой кислоты добавляют в тигель две капли серной кислоты (1 : 1) и 3 *мл* плавиковой кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха и слегка прокаливают. Остаток в тигле сплавляют с 3 *г* соды. Полученный сплав растворяют 50 *мл* горячей воды. Тигель вынимают и споласкивают водой. Щелочный раствор нагревают 10—15 мин. при 80—90°. Нерастворимый остаток отфильтровывают.

Осадок окислов титана и циркония промывают на фильтре горячей водой. Щелочной фильтрат присоединяют к основному фильтрату и выпаривают до объема 10—15 *мл*. По охлаждении добавляют 30 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и повторяют выпаривание до объема в 15 *мл*. Добавив затем 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2, раствор окисляют 5 *мл* 2%-ного раствора перманганата при нагревании. Выделившийся осадок гидрата двуокиси марганца растворяют добавлением по каплям 10%-ного нитрита калия или натрия до получения прозрачного раствора.

По охлаждении раствор нейтрализуют аммиаком до начала выпадения осадка гидроокиси железа; последний растворяют в 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4. В полученном растворе осаждают фосфор с помощью молибденовокислого аммония обычным путем. Раствор с выпавшим осадком оставляют отстаиваться до следующего дня. Осадок фосфорномолибденовокислого аммония отфильтровывают, и промывают, как обычно в сталях (см. выше).

Определение фосфора заканчивают весовым методом для арбитражных анализов или объемным методом для рядовых анализов.

При весовом окончании анализа промытый осадок фосфорномолибденовокислого аммония растворяют на фильтре в теплом аммиаке (1:1) и фильтр промывают горячей водой. Раствор собирают в чашечку и выпаривают. Если аммиачный фильтрат окажется мутным от солей титана и циркония, то его нагревают и кипятят в течение 10 мин., вторично фильтруют через тот же фильтр и заканчивают определение обычным путем.

При объемном окончании анализа выделенный первоначально осадок фосфорномолибденовокислого аммония растворяют в горячем аммиаке и вторично осаждают фосфор следующим образом.

Аммиачный раствор нейтрализуют азотной кислотой до кислой реакции, потом приливают 5 *мл* избытка ее и туда же добавляют 5—7 *г* азотнокислого аммония. Раствор подогревают до 50° и осаждают фосфор 20—25 *мл* молибденовой жидкости, тщательно перемешивают 2 мин. и оставляют стоять на 1—2 часа. После этого вновь перемешивают 1—2 мин. и спустя 10 мин. осадок фосфорномолибденового аммония отфильтровывают и заканчивают определение фосфора объемным способом.

Проверка чистоты осадка фосфорномолибденового аммония. Если при растворении фосфорномолибденовокислого осадка в аммиаке появляется муть, то аммиачный раствор кипятят в течение 5 мин. и вторично фильтруют через тот же фильтр. Затем фильтр промывают 5—

6 раз водой. Промытый фильтр сжигают в платиновом тигле. Если осадок в тигле окажется белый (наличие фосфорнокислого титана или циркония), то его сплавляют с небольшим количеством чистого углекислого натрия. Сплав растворяют в 40 *мл* горячей воды; раствор кипятят 2 мин., нерастворимый осадок отфильтровывают через фильтр с бумажной кашей и промывают 5 раз горячей водой.

В прозрачном фильтрате осаждают фосфор следующим образом. К щелочному фильтрату прибавляют азотную кислоту уд. в. 1,4 по каплям до кислой реакции, добавляют еще 5 *мл* ее избытка, потом прибавляют 5 *г* азотнокислого аммония, нагревают до 50° и осаждают фосфор 25—30 *мл* молибденовой жидкости. После тщательного перемешивания оставляют раствор стоять на 2 часа или более (при арбитражных методах) и, если появится желтый осадок фосфорномолибденовой соли, его отфильтровывают и определяют содержание в нем фосфора весовым или объемным способом. Полученный результат прибавляют к найденному основному количеству фосфора.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Метод сжигания по Касслеру

Сущность метода заключается в том, что при сжигании образца стали в струе кислорода находящаяся в стали сера сгорает до сернистого ангидрида SO_2, который титруется раствором иода в присутствии крахмала по реакции

$$SO_2 + 2H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2HJ$$

Необходимые растворы

1. Раствор иода: 0,7918 *г* иода и 2,5 *г* иодистого калия в 1 *л* воды; 1 *мл* такого раствора соответствует 0,01% серы при навеске 1 *г*.
2. Раствор гипосульфита: 1,548 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 1 *л* воды; 1 *мл* такого раствора соответствует 0,01% серы при навеске 1 *г*.
3. Раствор крахмала: 0,5 *г* крахмала взболтать в 10—15 *мл* воды и долить до 100 *мл* горячей водой при помешивании.

Ход анализа

После тщательной проверки системы на герметичность 1 *г* стали помещают в лодочку и вводят в трубку печи, нагретой до 1200—1300°. Струю кислорода пропускают с большой быстротой (через склянку Дрекселя должны проходить приблизительно два-три пузырька в секунду).

Ток кислорода, пропускаемый в фарфоровую трубку для сожжения, должен предварительно осушаться, проходя через склянку Дрекселя с концентрированной серной кислотой и склянку с гранулированным хлористым кальцием.

В поглотительный сосуд, представляющий собой стеклянный цилиндр, наливают около 100 *мл* воды и 1—2 *мл* раствора крахмала и добавляют несколько капель раствора иода из бюретки до появления голубого окрашивания; соединяют поглотительный сосуд с трубкой для сожжения. Продукты сжигания вместе с током кислорода поступают в поглотительный сосуд, проходят через трубку, наполненную стеклянной ватой для улавливания окислов железа. По мере сгорания стали и поступления образовавшегося сернистого газа в поглотитель синее окрашивание исчезает, после чего добавляют раствор иода по каплям

до тех пор, пока не останется не исчезающее в течение 1—1½ мин. голубое окрашивание, какое было в начале сжигания.

Раствор иода из бюретки следует добавлять только после полного обесцвечивания раствора в поглотителе. Некоторое выжидание при этом является безвредным, так как сернистый ангидрид остается в воде растворенным и в такое короткое время кислородом не удаляется.

Содержание серы вычисляется по формуле

$$\%S = \frac{a \cdot Ts \cdot 100}{m},$$

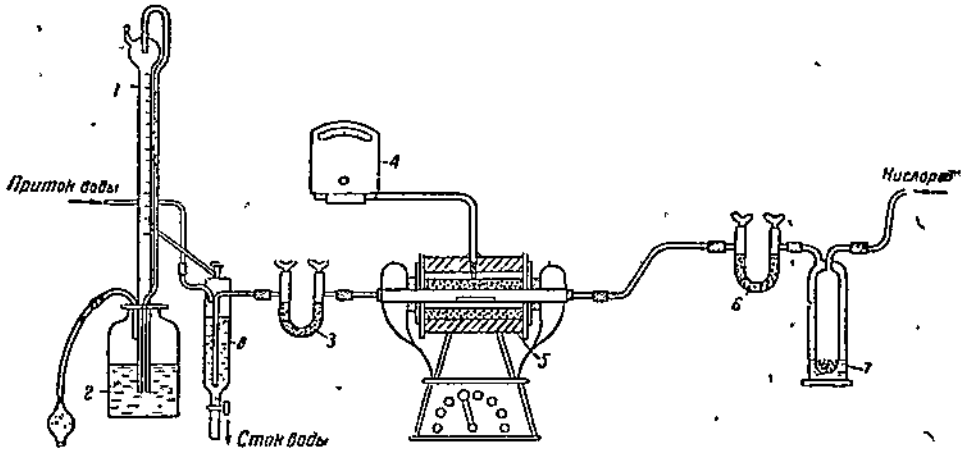
где a — количество раствора иода, затраченного на титрование, в *мл*;
Ts — титр раствора иода по стали-нормали, выраженный в граммах серы;
m — навеска в *г*.

В случае перетитровывания раствора избыток иода оттитровывают эквивалентным раствором гипосульфита и в расчет вводят соответствующую поправку по следующей формуле:

$$\%S = \frac{(a - b) \cdot Ts \cdot 100}{m},$$

где b — количество раствора гипосульфита, эквивалентного раствору иода, в *мл*.

Аппаратура изображена на фиг. 6.



Фиг. 6. Схема аппарата для определения серы.

1 — микробюретка; *2* — сосуд с раствором гипосульфита; *3* — трубка для улавливания пылеобразных окислов железа; *4* — милливольтметр; *5* — печь с трубкой для сжигания; *6* — трубка с хлористым кальцием; *7* — склянка Дрекселя с концентрированной серной кислотой; *8* — поглотительный сосуд.

Примечания. 1. При анализе сталей с содержанием серы в 0,05% и выше пользуются обычной бюреткой. В случае же анализа сталей с более низким содержанием серы следует применять микробюретку.

2. Для высоколегированных сталей и твердых сплавов к испытуемой пробе добавляют в качестве плавня литое железо с определенным содержанием серы, а в особо трудносжигаемых образцах следует, кроме того, добавлять окись меди.

3. Процент содержания серы в добавляемых материалах должен быть учтен при расчете процента серы в испытуемом образце.

4. Концы стеклянных трубок для улавливания окислов железа и трубки, соединяющей их с сожигательной трубкой при помощи резиновых трубок, должны подходить встык.

Метод Шульте

Сущность метода основывается на том, что при обработке сплавов железа соляной кислотой находящаяся в них сульфидная сера выделяется в виде сероводорода, который затем поглощается раствором уксуснокислого кадмия с образованием сернистого кадмия.

Определение может быть закончено либо весовым, либо объемным методом.

Основные реакции

$$FeS(MnS) + 2HCl = FeCl_2(MnCl_2) + H_2S$$
$$H_2S + (CH_3COO)_2Cd = 2CH_3COOH + CdS$$
$$CdS + CuSO_4 = CuS + CdSO_4$$
$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$$
$$CdS + 2HCl = CdCl_2 + H_2S$$
$$H_2S + J_2 = 2HJ + S$$
$$J_2 + Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Необходимые растворы

1. Соляная кислота уд. в. 1,19 и 1 : 1.

2. Растворы: а) уксусный кадмий: 25 *г* соли уксуснокислого кадмия растворяют в 250 *мл* дестиллированной воды и 250 *мл* уксусной кислоты, нагревают до просветления, охлаждают, доливают до 1 *л* и, если нужно, фильтруют;

б) сернокислый кадмий: 10 *г* сернокислого кадмия растворяют в 700 *мл* воды и добавляют 300 *мл* 25%-ного раствора аммиака;

в) сернокислый цинк: 200 *г* сернокислого цинка растворяют в 1000 *мл* воды, прибавляют 1000 *мл* 25%-ного раствора аммиака; дают постоять 24 часа и фильтруют.

3. Раствор сульфата меди: 60 *г* сульфата меди растворяют в смеси 400 *мл* дестиллированной воды и 60 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84.

4. Раствор иода: 8 *г* кристаллического иода и 15 *г* иодистого калия растворяют в небольшом количестве воды и разбавляют до 1 *л* дестиллированной водой.

5. Раствор гипосульфита: 12,5 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют с добавлением 0,1 *г* соды в 1 *л* дестиллированной воды, предварительно прокипяченной для удаления углекислого газа и охлажденной.

Титр раствора гипосульфита устанавливается по титрованному раствору бихромата или перманганата или по точной навеске чистого иода.

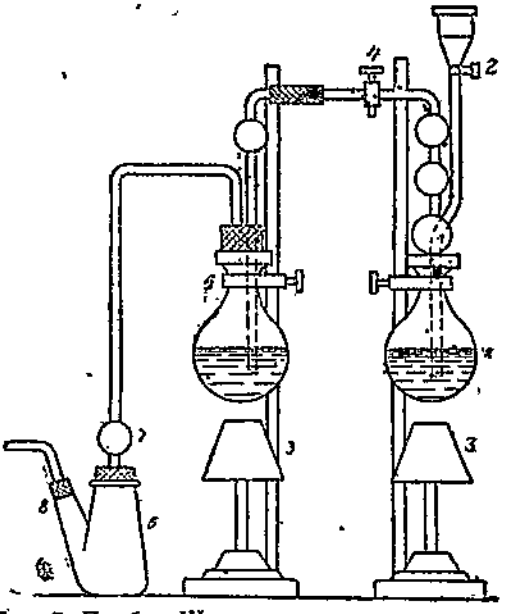
Ход анализа

Навеску стали в 5—10 *г* (в зависимости от процента содержания серы) в виде мелкой стружки вводят в колбу *1* (фиг. *7*), вставляют пробку с воронкой и отводной трубкой и при закрытом кране *2* наливают 70—80 *мл* соляной кислоты. В колбу *5* наливают 160 *мл* дестиллированной воды, в колбу *6* — 50—60 *мл* раствора кадмиевой соли. Открывают оба крана и выливают кислоту из воронки в колбу *1*.

При прохождении через кран *2* последних капель соляной кислоты его закрывают. Растворение стружки в колбе *1* ведут при постепенно

увеличивающемся нагревании. Если растворение пойдет очень бурно, то временно прекращают нагревание.

По окончании растворения открывают кран *2* и кипятят раствор в колбе *1* при открытом кране 1—2 мин., затем закрывают кран *4* и немедленно начинают нагревать промывную колбу *5*, чтобы вытеснить поглощенный водой сероводород. Кипячение продолжают 2—3 мин., следя, чтобы из поглотительной колбы *6* раствор не перелился в колбу *5*. Как только раствор в поглотительной колбе прогреется паром, поступающим из промывной колбы *5*, кипячение прекращают и немедленно разъединяют каучуковую трубку, соединяющую промывную колбу *1* с поглотительной колбой *6*.



Фиг. 7. Прибор Шульте для определения серы.
1—колба с навеской стали и кислотой; *2*—воронка с краном для наливания кислоты; *3* — горелки; *4* — кран, приводящий выделяющийся газ из колбы *1* в колбу *5*; *6* — сосуд с уксуснокислым кадмием; *7* — предохранительный шар соединительной трубки между колбой *5* и сосудом *6*; *8* — отводная трубка сосуда *6*.

В дальнейшем определение серы может быть закончено двумя способами: весовым или объемным.

Весовой метод. Снимают поглотительную колбу *6*, промывают водой соединительную трубочку, а приставший к ней осадок снимают кусочком беззольного фильтра, который бросают в колбу *6*. Приливают 5 *мл* раствора медного купороса. В результате реакции замещения образуется осадок сернистой меди. Дают осадку отстояться некоторое время и фильтруют через маленький беззольный фильтр, затем промывают горячей водой, предварительно хорошо прокипяченной для удаления растворенного кислорода. Промывание продолжают до исчезновения реакции на медь с каплей раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Переносят осадок с фильтром в фарфоровый тигель, предварительно прокаленный и взвешенный, осадок сжигают и прокаливают.

Расчет производится по формуле

$$\%S = \frac{a \cdot 0{,}4030 \cdot 100}{m},$$

где a — привес CuO в *г*;
m — навеска в *г*;
0,4030 — фактор пересчета с CuO на серу.

Объемный метод. К охлажденному раствору с осадком сернистого кадмия приливают из бюретки точно 10 или 20 *мл* титрованного раствора иода. Добавление иода производят постепенно по 5 *мл*, пока не окажется значительный избыток иода, обнаруживаемый по бурой окраске раствора.

Затем добавляют 5 *мл* соляной кислоты 1 : 1 и оттитровывают избыток иода раствором гипосульфита сначала до слабожелтой окраски, а затем после добавления 2—3 *мл* раствора крахмала продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Содержание серы вычисляют по формуле

$$\%S = \frac{Ts\,(a-b)\cdot 100}{m},$$

где Ts — титр раствора гипосульфита, выраженный в граммах серы;
a — количество раствора гипосульфита в *мл*, соответствующее числу *мл* раствора иода, введенного в титруемую пробу;
b — количество раствора гипосульфита, израсходованного на титрование избыточного раствора иода, введенного в пробу с сернистым кадмием, в *мл*;
m — навеска в *г*.

Весовое определение серы при помощи осаждения хлористым барием (для арбитражных анализов)

Сущность метода заключается в окислении серы, содержащейся в стали, до серной кислоты и осаждении последней при помощи хлористого бария в виде сульфата бария.

Основные реакции

$$3FeS + 12HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 9NO + 6H_2O$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl + Zn = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + ZnCl_2$$
$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 3BaCl_2 = 3BaSO_4 + 2FeCl_2 + 2HCl$$

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,4.
2. Соляная кислота уд. в. 1,19.
3. Соляная кислота 1 : 50.
4. 10%-ный раствор хлористого бария.
5. Смесь для промывания: 10 *мл* 10%-ного раствора хлористого бария и 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 в 1000 *мл* дистиллированной воды.
6. 5%-ный раствор азотнокислого серебра.
7. Серная кислота 1 : 1.
8. Плавиковая кислота (40%-ный раствор).
9. Металлический цинк или алюминий.
10. Углекислый натрий безводный.

Ход анализа

Навеску стали в 5 *г* растворяют в стакане, покрытом часовым стеклом, в 50 *мл* азотной кислоты (1 : 1). При труднорастворимой стали следует добавлять по каплям соляную кислоту уд. в. 1,19 для ускорения растворения. По окончании растворения добавляют 0,5 *г* углекислого натрия, выпаривают раствор досуха и сухой остаток выдерживают на плите минут 15. После охлаждения добавляют 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и снова упаривают досуха; после охлаждения добавляют 5—7 *мл* соляной кислоты, 30—40 *мл* дистиллированной воды, 5 *г* металлического алюминия или цинка, не содержащего серы, и умеренно нагревают, пока не восстановится все железо до закиси, а выделение водорода почти прекратится (часть алюминия или цинка останется нерастворенной).

Раствор фильтруют через маленький фильтр, промывают 4—5 раз соляной кислотой (1 : 50), употребив при этом около 75 *мл* из расчета, чтобы в растворе перед осаждением серы на каждые 100 *мл* было не более 2 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Раствор нагревают приблизительно до 70° и тонкой струей при помешивании приливают 10 *мл* 10%-ного раствора хлористого бария. Дают осадку осесть; на следующий день отфильтровывают через небольшой плотный фильтр и промывают смесью раствора хлористого бария и соляной кислоты до отрицательной реакции на железо, а затем несколько раз небольшими количествами горячей воды до отрицательной реакции на хлор-ион.

Фильтр с осадком оставляют, фильтрат же упаривают досуха, смачивают несколькими каплями соляной кислоты, добавляют 50 *мл* горячей воды для растворения остатка и 1 *мл* 10%-ного раствора хлористого бария, нагревают около 1 часа при температуре около 80°, избегая большого упаривания.

Фильтруют через маленький плотный фильтр, промывают, как и первый осадок, сначала промывной жидкостью до отрицательной пробы на железо, затем горячей водой до отрицательной пробы на хлор-ион. Оба фильтра с осадками сжигают вместе в прокаленном взвешенном платиновом тигле, затем обрабатывают одной каплей серной кислоты (1 : 1) и несколькими каплями плавиковой кислоты, упаривают досуха, прокаливают и взвешивают.

Глухой опыт должен быть одновременно проведен с теми же реактивами, таким же их количеством и через те же стадии, как и при определении серы в анализируемом образце. Найденное в глухом опыте количество сернокислого бария должно быть вычтено из полученного при анализе стали.

Содержание серы вычисляют по формуле

$$\%S = \frac{a \cdot 0{,}1373 \cdot 100}{m},$$

где a — привес осадка сернокислого бария в *г*;
m — навеска в *г*;
0,1373 — фактор пересчета с сернокислого бария на серу.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА

Персульфатный метод

Сущность метода заключается в окислении хрома в кислой среде персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра как катализатора до хромовой кислоты по реакции

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2H_2CrO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6H_2SO_4$$

Присутствующий в стали марганец окисляется при этом до марганцевой кислоты, окрашивающей раствор в малиновый цвет:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

Малиновое окрашивание раствора указывает на полноту окисления хрома, так как марганец окисляется последним. После этого марганцевую кислоту восстанавливают кипячением раствора с хлористым натрием. По охлаждении к раствору добавляют избыток титрованного раствора соли Мора. Хром при этом восстанавливается до трехвалентного. Избыток закисного железа оттитровывают перманганатом:

$$2H_2CrO_4 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Содержание хрома вычисляют по количеству соли Мора, затраченной на восстановление шестивалентного хрома.

Необходимые растворы

1. Смесь серной и фосфорной кислот: 320 *мл* серной кислоты (1 : 1), 80 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и 600 *мл* воды[1].
2. Азотная кислота 1 : 1.
3. 1%-ный раствор азотнокислого серебра.
4. 15%-ный раствор надсернокислого аммония.
5. 8%-ный раствор двууглекислого натрия.
6. Раствор соли Мора (см. титрованные растворы).
7. 5%-ный раствор хлористого натрия.
8. 0,1*N* раствор марганцевокислого калия: 3,2 *г* перманганата растворяют в 200 *мл* горячей воды, раствор переливают в склянку из темного стекла и доливают водой до 1 *л*. Раствор тщательно перемешивают и оставляют стоять 10—15 дней. Спустя указанный срок раствор сливают через прокаленный асбест в другую темную склянку.

Титр раствора марганцевокислого калия на хром устанавливают:

а) по стали-нормали,

б) по щавелевокислому натрию, при отсутствии стали-нормали (см. титрованные растворы).

9. 15%-ный раствор сернокислого марганца.

Ход анализа

Навеску стали в 2 *г* (при содержании $< 2\%$ Cr) помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл* и растворяют в 60 *мл* смеси серной и фосфорной кислот. Фосфорную кислоту вводят для уничтожения желтого окрашивания солей железа. При анализе вольфрамовой стали фосфорная кислота служит для удержания в растворе вольфрамовой кислоты, которая образует с ней растворимую комплексную фосфорно-вольфрамовую кислоту.

Колбу накрывают воронкой и нагревают до полного растворения стружки. После этого добавляют 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и продолжают нагревание до удаления окислов азота. По удалении окислов азота раствор разбавляют горячей водой до 300 *мл*, приливают 10 *мл* 1%-ного раствора азотнокислого серебра (3 *мл* на 1% Cr) и 20 *мл* 15%-ного раствора персульфата аммония. Раствор кипятят 10 мин. Если не появляется малиновой окраски перманганата, снова добавляют раствор и персульфат аммония. Кипячение снова продолжают в течение 10 мин.

После этого колбу снимают с плиты, приливают раствор хлористого натрия до перехода окраски от розовой в желтую и кипятят 10 мин. для удаления образовавшегося хлора. Раствор разбавляют водой до 400 *мл* и охлаждают. Затем прибавляют точно фиксируемый избыток соли Мора до перехода желтого цвета раствора в зеленый.

Избыток соли Мора оттитровывают марганцевокислым калием до появления устойчивой, слаборозовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. после перемешивания.

Содержание хрома вычисляют по формуле

$$\%\,\mathrm{Cr} = \frac{(a \cdot c - b)\, T_{\mathrm{Cr}} \cdot 100}{m},$$

[1] При отсутствии фосфорной кислоты применяют соли фосфорной кислоты. Смесь для растворения составляют из 2500 *мл* воды, 500 *мл* серной кислоты и 200 *г* фосфорнокислого натрия. На 2 *г* стали берут 70 *мл* указанной смеси.

где a — количество раствора соли Мора, прибавленного к испытуемому раствору, в *мл*;

b — количество раствора марганцевокислого калия, затраченного на титрование избытка соли Мора, в *мл*;

c — соотношение концентрации раствора марганцевокислого калия к раствору соли Мора[1];

T_{Cr} — титр марганцевокислого калия, выраженный в граммах хрома;

m — навеска в *г*.

Пример расчета. При титровании было прилито 40 *мл* раствора соли Мора. На обратное титрование избытка соли Мора было израсходовано 12 *мл* марганцевокислого калия. Соотношение концентрации раствора марганцевокислого калия к раствору соли Мора равно 0,98; T_{Cr} — 0,00169; навеска испытуемого материала 2 *г*.

Подставляя в вышеприведенную формулу цифровые величины, получаем:

$$\%Cr = \frac{(40 \cdot 0{,}98 - 12)\ 0{,}00169 \cdot 100}{2} = 2{,}30\%.$$

Определение хрома в высокохромистых сталях

При большом содержании хрома (> 3%) навеску стали уменьшают до 0,3 *г*.

Навеску стали в 0,3—0,5 *г* растворяют в колбе Эрленмейера емкостью 500—750 *мл* в 80 *мл* серной кислоты (1 : 4). Нагревание производят до первого появления паров серной кислоты, затем добавляют 80 *мл* воды, 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и снова повторяют нагревание до первого появления паров серной кислоты. После этого в охлажденную колбу добавляют 300 *мл* горячей воды, 10 *мл* азотнокислого серебра и 15 *мл* персульфата аммония.

В дальнейшем анализ ведут обычно, как описано выше, при определении хрома персульфатным методом.

Определение хрома в сталях, не растворимых в кислотах

2 *г* стали растворяют в 60 *мл* смеси серной и фосфорной кислот, нагревают до появления паров серной кислоты, добавляют 50 *мл* воды, 15 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и кипятят раствор до удаления окислов азота. Нерастворимый остаток отфильтровывают и фильтр тщательно промывают водой. Осадок вместе с фильтром сжигают в платиновом тигле, прокаливают и затем сплавляют с содой. Сжигание и прокаливание нерастворимого остатка можно произвести также в железном тигле и затем сплавить его перекисью натрия.

Сплав выщелачивают в воде и полученный раствор присоединяют к основному фильтрату. В дальнейшем анализ проводят персульфатным методом.

Определение хрома в углеродистых сталях, в чугунах

(для арбитражных анализов)

Содержащийся в сталях или чугунах хром осаждают двууглекислым натрием из сернокислого раствора; осадок отфильтровывают, сжигают и сплавляют с перекисью натрия и образующуюся хромовую кислоту

[1] Соотношение концентрации раствора марганцевокислого калия к раствору соли Мора устанавливают в испытуемом растворе после оттитровывания хрома, для чего в колбу приливают точно отмеренный объем раствора соли Мора и оттитровывают перманганатом до появления слаборозового окрашивания раствора.

восстанавливают в кислом растворе солью Мора, избыток которой оттитровывают перманганатом. Для полноты окисления перед прибавлением соли Мора раствор обрабатывают надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра.

Ход анализа

Навеску стали или чугуна в 10 *г* помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл* и растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты. Колбу покрывают воронкой и нагревают до полного прекращения выделения водорода. Нерастворившийся осадок отфильтровывают через фильтр с белой лентой и промывают 5 раз водой. Фильтр с осадком помещают в железный или никелевый тигель. Фильтрат с промывными водами нагревают до кипения и вливают в него из бюретки 50 *мл* 8%-ного двууглекислого натрия и затем продолжают приливать этот раствор до появления неисчезающего осадка, после чего добавляют избыток 4—5 *мл* двууглекислого натрия.

Раствор кипятят 1 мин. и, дав ему отстояться, быстро фильтруют через слабый фильтр (11 *см*) с белой лентой. Осадок промывают 4 раза горячей водой. Фильтрат слегка мутится вследствие окисления и гидролиза сернокислого железа, но это не влияет на результаты анализа. Фильтр с осадком помещают в тот же тигель, куда был положен нерастворимый осадок. Оба осадка озоляют, прокаливают и прибавляют к ним десятикратное количество перекиси натрия. Тигель накрывают крышкой и осторожно сплавляют содержимое тигля с перекисью натрия.

По охлаждении тигель со сплавом помещают в стакан емкостью 500 *мл*, куда приливают 100—200 *мл* воды. По растворении сплава тигель вынимают из стакана, тщательно смывают водой и раствор осторожно нагревают не менее 30 мин. для разрушения перекиси.

Раствор над осадком гидрата окиси железа должен быть желтого цвета (цвет шестивалентного хрома). Если он зеленоватого цвета, то прибавляют небольшое количество перекиси натрия и снова нагревают до разрушения перекиси. Щелочной раствор разбавляют до 300 *мл* водой и фильтруют через слабый фильтр. Если осадок гидроокиси железа в небольшом количестве проходит через фильтр, на результатах анализа это не сказывается. Фильтрат нейтрализуют разбавленной серной кислотой (1 : 1) и прибавляют еще избыток ее в 20 *мл*.

Для полноты окисления хрома добавляют 10 *мл* 1%-ного раствора азотнокислого серебра, 20 *мл* 15%-ного надсернокислого аммония и 2 *мл* 15%-ного раствора сернокислого марганца; раствор кипятят 15 мин. После кипячения приливают 5 *мл* 5%-ного раствора хлористого натрия и кипятят 10 мин. для удаления свободного хлора и исчезновения розового окрашивания. Раствор охлаждают до комнатной температуры и приливают избыток соли Мора до изменения цвета раствора от желтого в зеленый. Затем избыток соли Мора титруют раствором марганцевокислого калия до появления неисчезающего по крайней мере в течение 1 мин. слаборозового окрашивания.

Соотношение растворов перманганата и соли Мора устанавливают после анализа в оттитрованном испытуемом растворе.

Расчет содержания хрома производят, как обычно (см. персульфатный метод определения хрома).

Примечание. Хром может быть определен без применения азотнокислого серебра. Навеску стали в 0,5—1 *г* растворяют в 50 *мл* смеси кислот (1500 *мл* воды, 250 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и 220 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7). По растворении металла добавляют азотную кислоту для окисления, нагревают до удаления окислов азота, разбавляют водой до 350 *мл*, добавляют 20 *мл* 10%-ного раствора

персульфата аммония, нагревают до появления малинового окрашивания жидкости. Если окраска не появляется, добавляют еще персульфат аммония. После кипячения окраску перманганата разрушают добавлением нескольких капель соляной кислоты (1 : 1) и кипятят раствор 2—3 мин. Определение хрома заканчивают титрованием солью Мора с дифениламином или же обычным добавлением избытка соли Мора и оттитровыванием перманганатом.

Перманганатный метод

Сталь растворяют в разбавленной серной кислоте. В слабосернокислом растворе окисляют хром марганцевокислым калием при нагревании. При этом трехвалентный хром окисляется до шестивалентного. Выделяющийся гидрат двуокиси марганца тоже окисляет хром до шестивалентного.

Реакции окисления хрома выражаются следующими уравнениями:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 3H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2MnO_2 + 3H_2SO_4$$

$$3MnO_2 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7 + 3MnSO_4$$

Избыток перманганата разрушают кипячением раствора с сернокислым марганцем.

После отфильтровывания осадка гидрата двуокиси марганца в полученном растворе хром определяют оксидиметрически, восстанавливая солью Мора и оттитровывая избыток ее перманганатом.

Необходимые растворы

1. Серная кислота 1 : 5.
2. Азотная кислота уд. в. 1,2.
3. 2%-ный раствор марганцевокислого калия.
4. Сернокислый марганец в кристаллах.
5. Соль Мора (раствор приготовляют той же концентрации, как при персульфатном методе).
6. 0,1*N* раствор перманганата.

Ход анализа

2 *г* стали растворяют в колбе Эрленмейера на 500 *мл* в 70 *мл* серной кислоты (1 : 5) при нагревании. Когда стружка растворится, добавляют 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и продолжают нагревание раствора до полного удаления окислов азота и образования корки солей.

Колбу снимают с плиты, охлаждают, затем приливают 250 *мл* горячей воды и по растворении солей добавляют 2%-ный раствор перманганата до образования осадка гидрата двуокиси марганца и окрашивания жидкости. Раствор кипятят 10—15 мин. После этого добавляют несколько кристаллов сернокислого марганца и снова кипятят раствор в течение 10 мин, для разложения избытка перманганата. Выпавший осадок гидрата двуокиси марганца отфильтровывают (лучше через асбестовый фильтр) и промывают теплой водой для удаления солей железа.

Первую порцию фильтрата рекомендуется перефильтровать, так как в ней могут содержаться мелкие частицы гидрата двуокиси марганца, прошедшие через фильтр.

Фильтр с осадком промывают 5 раз холодной водой, затем колбу с фильтратом охлаждают струей воды, вводят определенный объем соли Мора и титруют перманганатом (см. персульфатный метод).

Содержание хрома вычисляют по формуле, приведенной при описании персульфатного метода.

Примечания. 1. В практике экспресс-лабораторий анализ проводят без отделения осадка гидрата двуокиси марганца. В этом случае раствор вместе с осадком переливают в мерную колбу емкостью 500 *мл*, дополняют водой до метки, тщательно перемешивают содержимое колбы и затем через сухой фильтр отбирают половину раствора. Титрование проводят, как указано выше.

2. В сталях, содержащих до 2% Cr, навеску в 2 *г* растворяют в смеси кислот: 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2, 20 *мл* серной кислоты (1 : 1) и 150 *мл* воды; в полученном растворе окисляют хром перманганатом и заканчивают анализ, как описано выше.

Колориметрический метод

Сущность метода заключается в том, что шестивалентный хром в кислой среде образует с дифенилкарбазидом комплексное соединение, окрашенное в фиолетовый цвет. Полученный окрашенный раствор сравнивают со стандартным раствором.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 3).
2. Азотная кислота уд. в. 1,2.
3. 2%-ный раствор марганцевокислого калия.
4. 25%-ный раствор едкого натра.
5. Перекись натрия.
6. Раствор дифенилкарбазида: 0,1 *г* реактива растворяют в 90 *мл* 90%-ного этилового спирта и 10 *мл* уксусной кислоты (ледяной без гомологов).
7. Раствор бихромата калия: 0,1132 *г* $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 200 *мл* воды и доливают водой до 2 *л*; 1 *мл* такого раствора соответствует 0,00002 *г* хрома.

Ход анализа

Навеску стали в 0,5—1 *г* растворяют в стакане емкостью 250 *мл* в 15 *мл* серной кислоты (1 : 3). По растворении стружки добавляют 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и кипятят раствор в течение 5 мин. Затем добавляют 10 *мл* горячей воды и раствор перманганата калия до явно красного цвета. Раствор охлаждают, приливают 25 *мл* 25%-ного едкого натра и 1 *г* перекиси натрия и снова кипятят раствор в течение 5—10 мин.[1].

По охлаждении раствор переливают в мерную колбу на 250 *мл*, доливают водой до метки и, тщательно перемешав, отбирают, после отстаивания жидкости, через сухой складчатый фильтр порцию в 50 *мл*.

Отобранный раствор переливают в колориметрический цилиндр, подкисляют серной кислотой до кислой реакции на лакмус и прибавляют избыток последней — несколько капель. Затем добавляют в этот же цилиндр 2 *мл* раствора дифенилкарбазида и 20 *мл* серной кислоты (1 : 3). Во второй цилиндр для сравнения наливают 50 *мл* воды, 20 *мл* серной кислоты (1 : 3) и 2 *мл* раствора дифенилкарбазида.

Стандартный раствор бихромата калия приливают из микробюретки

---

[1] Окислять хром можно перманганатом калия, для чего 0,2 *г* стали растворяют в 10 *мл* серной кислоты (1 : 3) и окисляют азотной кислотой. По удалении окислов азота добавляют при нагревании 3 *мл* 4%-ного раствора перманганата калия и продолжают кипятить до исчезновения розового оттенка. Раствор быстро охлаждают, приливают 20 *мл* холодной воды и осторожно 40 *мл* 10%-ного раствора углекислого натрия для полного осаждения железа. Раствор с осадком переносят в мерную колбу емкостью 100—200 *мл* и по охлаждении доливают водой до метки. В дальнейшем анализ выполняют, как указано ниже.

до получения фиолетовой окраски, одинаковой с окраской испытуемого раствора.

Содержание хрома вычисляют по формуле

$$\%\,Cr = \frac{a \cdot b \cdot T_{Cr} \cdot 100}{m \cdot n},$$

где a — количество стандартного раствора, введенного в колориметрический цилиндр для уравнивания окраски, в *мл*;

m — навеска, соответствующая взятой аликвотной части раствора для колориметрирования, в *г*;

b — объем исследуемого раствора в колориметрическом цилиндре, в *мл*;

T_{Cr} — титр раствора бихромата калия, выраженный в граммах хрома;

n — объем стандартного раствора (после выравнивания окраски) в *мл*.

Пример расчета. Навеска стали в 1 *г*. Раствор после окисления переведен в мерную колбу на 250 *мл*. Для колориметрирования взято 50 *мл* (0,2 *г*). Объем испытуемого раствора после добавления дифенилкарбазида равен 74 *мл*. На уравнение окраски затрачено 7 *мл* стандартного раствора. Объем стандартного раствора после выравнивания окраски равен 78 *мл*.

Подставляя данные величины в вышеприведенную формулу, получаем

$$\%\,Cr = \frac{7 \cdot 74 \cdot 0{,}00002 \cdot 100}{0{,}2 \cdot 78} = 0{,}066.$$

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Весовой метод

Сущность метода заключается в свойстве соли никеля образовывать двойное соединение с диметилглиоксимом, не растворимое в нейтральной или слабоаммиачной среде, причем соли железа удерживаются в растворе добавлением винной кислоты:

$$NiCl_2 + 2(CH_3)_2C_2(NOH)_2 + 2NH_4OH = (CH_3)_2C_2(NO)_2Ni(CH_3)_2C_2(NOH)_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

Необходимые растворы

1. Соляная кислота 1 : 1.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. 1%-ный спиртовый раствор диметилглиоксима.
4. Раствор аммиака 25%-ный.
5. 25%-ный раствор виннокаменной кислоты.

Ход анализа

1 *г* навески стали вносят в стакан емкостью 500 *мл* и растворяют при нагревании в 50 *мл* соляной кислоты 1 : 1. По окончании растворения окисляют железо и карбиды добавлением по каплям азотной кислоты уд. в. 1,4 до прекращения вспенивания и кипятят для удаления окислов азота. Добавляют 150—200 *мл* холодной воды, 20 *мл* 25%-ного раствора виннокаменной кислоты, около 15 *мл* аммиака для создания слабокислой среды и необходимое количество 1%-ного раствора диметилглиоксима из расчета около 10 *мл* раствора диметилглиоксима на 1% никеля, затем добавляют еще аммиака до слабоаммиачного запаха.

Дают осадку с раствором постоять 20—30 мин. при умеренном

нагревании. При малом проценте содержания никеля желательно более продолжительное нагревание и отстаивание раствора в течение не менее 1 часа.

Осадок фильтруют через слабый беззольный фильтр и промывают водой. Фильтрат после испытания на полноту осаждения и промывные воды отбрасывают. Затем растворяют осадок на фильтре горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 1) с добавлением небольшого количества азотной кислоты (5 — 10 *мл*).

После растворения фильтр промывают несколько раз горячей водой, собирают раствор и промывные воды в стакан, в котором производилось первое осаждение, и снова осаждают никель диметилглиоксимом.

При повторном осаждении никеля раствор виннокаменной кислоты следует добавлять в меньшем количестве — 5 *мл* 25%-ного раствора.

Затем осадок никеля фильтруют через слабый беззольный фильтр, тщательно промывают теплой водой, завертывают влажный фильтр с осадком еще в один беззольный фильтр и осторожно сжигают в заранее прокаленном и взвешенном фарфоровом тигле при температуре не выше 700° до NiO.

Содержание никеля вычисляют по формуле

$$\%\,Ni = \frac{a \cdot 0{,}7858 \cdot 100}{m},$$

где a — привес NiO в *г*;

m — навеска стали в *г*;

0,7858 — фактор для пересчета NiO на никель.

Примечания. 1. В случае присутствия в стали наряду с никелем значительного количества кобальта следует добавлять двойное против теоретического количество диметилглиоксима. Если осадок NiO, полученный после прокаливания, все же окажется загрязненным окислами кобальта, что можно заметить по темному цвету осадка, то его следует растворить в смеси соляной и азотной кислот при нагревании и повторить осаждение никеля, причем после создания слабоаммиачной среды, до прибавления диметилглиоксима, кобальт следует окислить до трехвалентного добавлением 1—2 *г* надсернокислого аммония.

В случае отсутствия в лаборатории спирта раствор диметилглиоксима может быть приготовлен следующим образом: 2 *г* диметилглиоксима растворяют в 200 *мл* разбавленного аммиака (130 *мл* аммиака + 70 *мл* воды) или 1 *г* диметилглиоксима растворяют в 100 *мл* 3%-ной щелочи.

Применение аммиачного раствора можно рекомендовать только в случае отсутствия спиртового раствора; аммиачный раствор менее устойчив, кроме того, раствор аммиака иногда содержит примеси, которые мешают полноте осаждения никеля.

2. Никель осаждают диметилглиоксимом в нейтральном и аммиачном растворе. Для удержания в растворе железа, хрома, алюминия добавляют винную кислоту, или ее соли, сегнетову соль, виннокислый аммоний, лимонную кислоту, а также пирофосфат натрия.

Пирофосфат натрия приготовляют из двуосновного фосфорнокислого натрия прокаливанием при 800°.

Определение никеля с применением пирофосфата натрия

Навеску стали 0,5—1 *г* растворяют в 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1), окисляют азотной кислотой уд. в. 1,4 и по удалении окислов азота кипячением добавляют 6—12 *г* пирофосфата натрия, при этом выпадает осадок фосфорнокислых солей железа и хрома, который исчезает при последующем добавлении аммиака.

К полученному прозрачному раствору в объеме 400 *мл* прибавляют аммиачный или щелочный раствор диметилглиоксима из расчета по 10 *мл* раствора диметилглиоксима на 1% никеля. Раствор с выпавшим осадком нагревают для удаления избыточного аммиака. Отфильтровывают осадок, промывают теплой водой 8—10 раз. Для полного отделения хрома и железа осадок на фильтре растворяют в 20—25 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), добавляют 1 *г* пирофосфата натрия, 50 *мл* воды, аммиака по каплям и затем 5—10 *мл* диметилглиоксима.

Вторично выделенный осадок отфильтровывают, промывают 10 раз теплой водой, фильтр вместе с осадком высушивают, прокаливают и взвешивают, как обычно.

Объемный метод

Сущность метода основана на реакции образования комплексной соли никеля с цианистым калием:

$$NiSO_4 + 4KCN = K_2SO_4 + K_2[Ni(CN)_4].$$

Анализ проводят в аммиачном растворе.

Для установления момента конца реакции используют свойство цианистого калия растворять иодистое серебро, не растворимое в аммиаке. Последнее вводится в раствор в виде иодистого калия и определенного количества титрованного раствора азотнокислого серебра:

$$KJ + AgNO_3 = \underset{\text{индикатор}}{\underset{\uparrow}{AgJ}} + KNO_3,$$

$$\underset{\text{нерастворимый}}{\underset{\uparrow}{AgJ}} + 2KCN = \underset{\text{растворимый}}{\underset{\uparrow}{KAg(CN)_2}} + KJ$$

Некоторое количество цианистого калия затрачивается на растворение осадка иодистого серебра — индикатора, поэтому точно измеряют это количество иодида и вводят соответствующую поправку при расчете.

Содержание никеля вычисляют по количеству цианистого калия, затраченного на титрование. Хром, вольфрам, ванадий, молибден, марганец и железо не мешают титрованию, так как от действия аммиака и винной кислоты они переходят в растворимые комплексные соединения, не реагирующие с цианистым калием.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. 20%-ный раствор иодистого калия: 20 *г* иодистого калия в 100 *мл* воды.
4. Раствор азотнокислого серебра: 5,8 *г* азотнокислого серебра растворяют в 1 *л* воды.
5. Раствор цианистого калия: 45 *г* цианистого калия и 10 *г* едкого натра растворяют в 10 *л* воды.

Титр раствора цианистого калия устанавливают:

а) по стали-нормали,

б) по стандартному раствору никеля.

Опыт со сталью-нормалью проводят так же, как с испытуемым образцом (см. ход анализа).

Титр раствора цианистого калия вычисляют по формуле

$$T_{Ni} = \frac{m \cdot n}{100(a - b \cdot c)},$$

где m — навеска стали в *г*;

n — процентное содержание никеля в стали-нормали;

a — количество цианистого калия, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество азотнокислого серебра, введенного в раствор, в *мл*;

c — соотношение растворов цианистого калия и азотнокислого серебра.

Приготовление стандартного раствора никеля. 0,5 *г* химически чистого металлического никеля растворяют в колбе емкостью 250 *мл*

в 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1) при осторожном нагревании. Раствор кипятят до удаления окислов азота, затем охлаждают, переливают в полулитровую мерную колбу, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

1 *мл* полученного раствора соответствует 0,001 *г* никеля.

Титр полученного раствора никеля проверяют:

а) осаждением никеля диметилглиоксимом;

б) выделением никеля электролизом (описание метода см. в этой же главе).

Установка титра раствора цианистого калия по стандартному раствору никеля. Отбирают пипеткой из мерной колбы 10 *мл* стандартного раствора никеля в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл*, разбавляют 50 *мл* холодной воды, добавляют 2 *мл* соляной кислоты (1 : 1), затем приливают из бюретки точно 2 *мл* раствора азотнокислого серебра, нейтрализуют аммиаком до исчезновения осадка и прибавляют еще 1,5 *мл* аммиака.

К слабоаммиачному раствору приливают затем 2 *мл* раствора иодистого калия и титруют раствором цианистого калия до исчезновения мути.

Титр раствора цианистого калия вычисляют по формуле

$$T_{Ni} = \frac{n \cdot m}{(a - b \cdot c)},$$

где n — титр стандартного раствора в граммах никеля;

m — количество стандартного раствора никеля, взятого для титрования, в *мл*;

a — количество раствора цианистого калия, израсходованного на титрование, в *мл*;

b — количество раствора азотнокислого серебра в *мл*;

c — соотношение растворов цианистого калия и азотнокислого серебра.

Для установки соотношения растворов цианистого калия к раствору азотнокислого серебра отмеривают из бюретки 30—40 *мл* раствора цианистого калия, разбавляют его водой до объема 150 *мл*, прибавляют 1—2 *мл* аммиака и 5 *мл* раствора иодистого калия и титруют раствором азотнокислого серебра до появления слабой, не исчезающей при взбалтывании мути.

6. 50%-ный раствор винной или лимонной кислоты: 500 *г* винной кислоты растворяют в 500 *мл* воды; к полученному раствору прибавляют 400 *мл* серной кислоты (1 : 1). Серную кислоту добавляют для получения при нейтрализации сернокислого аммония, при наличии которого конец титрования цианистым калием получается более отчетливым. При отсутствии винной или лимонной кислоты добавляют в кислый раствор пирофосфорнокислый натрий в количестве 12 *г* на 1 *г* навески стали. После добавления пирофосфата натрия нейтрализуют раствор аммиаком до полного исчезновения осадка, затем добавляют 1 *мл* избытка аммиака.

7. Аммиак.

Ход анализа

Навеску стали в 1—3 *г* (в зависимости от содержания никеля) [1] растворяют в стакане, покрытом часовым стеклом, емкостью 500 *мл*, в 30—60 *мл* соляной кислоты (1 : 1) при умеренном нагревании.

[1] При содержании никеля от 0,3 до 2% навеску стали берут в 3 *г*; от 2 до 4%—2 *г*; от 4 до 10%—1 *г*; от 4 до 25%—0,5 *г*; от 25 до 30%—0,3 *г*.

По растворении стружки добавляют по каплям 3—5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 до прекращения вспенивания жидкости. В случае присутствия в стали вольфрама раствор нагревают до полного пожелтения осадка окиси вольфрама.

В раствор добавляют 100 *мл* воды и выпавший осадок вольфрамовой и кремневой кислот отфильтровывают. Фильтрат собирают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*. В раствор приливают 15—20 *мл* винной или лимонной кислоты (из расчета на 1 *г* стали 7 *г* винной кислоты) и аммиак до щелочной реакции (по лакмусу).

В прозрачный раствор в объеме 200 *мл* доливают 2 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 2 *мл* раствора азотнокислого серебра. Образовавшуюся муть растворяют осторожным прибавлением аммиака. После исчезновения мути добавляют избыток аммиака в 2 *мл* и охлаждают раствор.

После добавления 5 *мл* раствора иодистого калия появляется муть от иодистого серебра, не растворимого в аммиаке. Титрование производят раствором цианистого калия до полного исчезновения опалесценции от осадка серебра.

В темном растворе иногда бывает неясен конец титрования, поэтому делают проверку: добавляют вновь 2 *мл* или больше раствора азотнокислого серебра до появления мути и повторяют титрование цианистым калием. В этом случае при расчете содержания никеля число миллилитров азотнокислого серебра и цианистого калия, взятых на дополнительное титрование, складывается с числом миллилитров азотнокислого серебра и цианистого калия, взятых на первое титрование.

Содержание никеля вычисляют по формуле

$$\%\,\mathrm{Ni} = \frac{(a - b \cdot c)\, T_{\mathrm{Ni}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора цианистого калия, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество раствора азотнокислого серебра, введенного в испытуемый раствор, в *мл*;

c — соотношение растворов цианистого калия и азотнокислого серебра;

T_{Ni} — титр раствора цианистого калия, выраженный в граммах никеля,

m — навеска в *г*.

Влияние специальных элементов

Определение никеля в присутствии кобальта. Кобальт, как и никель, титруется цианистым калием. При одновременном присутствии двух элементов (никеля и кобальта) рекомендуется никель осадить сначала диметилглиоксимом. Отфильтрованный и промытый осадок диметилглиоксима никеля растворяют на фильтре в 30—40 *мл* смеси кислот (3 части соляной кислоты и 1 часть азотной). Полученный раствор кипятят до удаления окислов азота, разбавляют 150 *мл* воды, прибавляют 5—10 *мл* раствора винной кислоты, нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции (по лакмусу) и заканчивают определение никеля цианометрическим титрованием, как описано выше.

Определение никеля в присутствии меди. В присутствии меди более 0,05% последнюю отделяют сероводородом или гипосульфитом из сернокислого раствора или выделяют медь в виде металла из серно-

кислого раствора с помощью алюминиевой стружки. Медь отфильтровывают и промывают водой. Описание этих способов см. определение меди.

При удалении меди одним из указанных способов никель в полученном фильтрате титруют обычным путем.

Электролитический метод. Определение проводится так же, как и определение кобальта в стали. Применение его гораздо реже ввиду того, что существуют точные методы определения никеля с диметилглиоксимом (весовой) и цианометрический (объемный).

Электролитический метод целесообразно применять в случаях очень большого содержания никеля или же при одновременном присутствии больших количеств никеля и кобальта. В последнем случае электролитическим методом определяют сумму никеля и кобальта, затем, растворив полученные на катоде металлы в азотной кислоте, определяют никель обычным весовым методом с диметилглиоксимом, а кобальт вычисляют по разности.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА

Сталь растворяют в соляной или серной кислоте. При последующем окислении раствора азотной кислотой вся вольфрамовая кислота выделяется в виде желтого осадка вольфрамовой кислоты, не растворимой в кислотах. При добавлении цинхонина выделяются в осадок последние малые количества вольфрама в виде вольфрамата цинхонина.

Определение вольфрама заканчивают:

а) весовым путем — взвешиванием осадка WO_3, получаемого прокаливанием вольфрамовой кислоты

$$H_2WO_4 = H_2O + WO_3$$

б) объемным путем — растворением осадка вольфрамовой кислоты в избытке титрованного раствора щелочи и оттитровыванием избытка непрореагировавшей щелочи кислотой

$$H_2WO_4 + 2NaOH = Na_2WO_4 + 2H_2O$$

$$NaOH + HNO_3 = H_2O + NaNO_3$$

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 4).
2. Азотная кислота уд. в. 1,2.
3. Соляная кислота (1 : 10) для промывания осадка вольфрамовой кислоты.
4. Сода для сплавления.
5. 10%-ный раствор цинхонина для осаждения вольфрама: 10 *г* цинхонина растворяют в 100 *мл* соляной кислоты (1 : 1).
6. Цинхониновая промывная жидкость: 3 *мл* 10%-ного раствора цинхонина (5) разбавляют 100 *мл* воды.
7. Серная кислота (1 : 1).
8. Плавиковая кислота.
9. 0,05*N* титрованный раствор едкого натра (для объемного определения вольфрама): 10 *г* едкого натра растворяют в 5 *л* воды. Предварительно едкий натр обмывают водой и добавляют едкий барий для удаления углекислых солей (см. титрованные растворы); 1 *мл* такого раствора соответствует примерно 0,0044 *г* вольфрама.

Установку титра раствора едкого натра на вольфрам производят

по стали-нормали [1], по фиксаналу серной или соляной кислоты (см. титрованные растворы — установка титра едкого натра).

10. Титрованный раствор азотной кислоты: 35 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 разбавляют водой до 10 *л*. Раствор тщательно перемешивают. Перед определением вольфрама объемным путем устанавливают соотношение между концентрациями растворов едкого натра и азотной кислоты, как и при определении фосфора.

11. Фенолфталеин.

12. 2%-ный раствор азотнокислого калия или натрия.

13. 1%-ный раствор азотнокислого аммония.

Ход анализа

Навеску стали в 2 *г* помещают в стакан емкостью 350—400 *мл*, покрытый часовым стеклом, и растворяют при слабом нагревании в 150 *мл* соляной кислоты (1 : 4) до полного растворения стружки.

В присутствии вольфрама на дне стакана остается черный порошкообразный осадок металлического вольфрама и его карбидов, а также карбидов других металлов. Стакан удаляют с плиты и, не снимая стекла, осторожно окисляют раствор 10 *мл* азотной кислоты, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания жидкости. Для полного окисления раствор с пожелтевшим осадком продолжают нагревать при помешивании еще 20—25 мин.

После этого добавляют 100 *мл* воды и нагревают раствор снова в течение 20—30 мин. Если осадок имеет зеленоватый оттенок вследствие наличия в нем низших окислов вольфрама, то для полного его окисления к раствору приливают еще 1—1,5 *мл* азотной кислоты и продолжают нагревание до пожелтения вольфрамовой кислоты. Нагревание раствора прекращают, когда выделившаяся вольфрамовая кислота окрасится в желтый цвет.

По охлаждении раствор фильтруют через плотный фильтр, предварительно покрытый небольшим слоем бумажной массы. Осадок промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 10) до исчезновения реакции на железо (проба фильтрата при помощи раствора роданистого аммония), а затем осадок промывают 4—5 раз 1%-ным раствором азотнокислого аммония.

Весовой метод

(для рядовых анализов)

Тонкий осадок вольфрамовой кислоты, остающийся на стенках стакана, снимают кусками фильтровальной бумаги, предварительно смоченной водой или, лучше, аммиаком. Все бумажки озоляют в предварительно взвешенном платиновом тигле, куда кладут главную массу осадка вместе с фильтром.

---

[1] Навеску стали-нормали в 2 *г*, в которой содержание вольфрама и других элементов приблизительно соответствует составу исследуемой стали, растворяют в соляной кислоте и проводят по всем операциям объемного метода анализа.

Пример расчета. Содержание вольфрама в стали-нормали равно 2,43%. На растворение осадка H_2WO_4 пошло 35,11 *мл* едкого натра; навеска стали — 2 *г*; на титрование избытка едкого натра затрачено 11,8 *мл* азотной кислоты. Соотношение между концентрациями растворов едкого натра и азотной кислоты равно 0,92, т. е. на титрование 0,92 *мл* едкого натра расходуется 1 *мл* азотной кислоты.

Отсюда получаем

$$T_W = \frac{2{,}43 \cdot 2}{(35{,}11 - 11{,}8 \cdot 0{,}92) \cdot 100} = 0{,}002 \text{ г W}.$$

Прокаливание осадка ведут при 800°, так как уже при 850° вольфрамовый ангидрид начинает улетучиваться. Прокаленный осадок трехокиси вольфрама смачивают тремя каплями серной кислоты (1 : 1) и 2—3 *мл* плавиковой кислоты. Содержимое тигля выпаривают осторожно, избегая разбрызгивания, досуха, затем остаток в тигле прокаливают при 800°, охлаждают и взвешивают.

Содержание вольфрама вычисляют по формуле

$$\%W = \frac{a \cdot 0{,}7931 \cdot 100}{m},$$

где a — привес трехокиси вольфрама в *г*;

m — навеска в *г*;

0,7931 — фактор пересчета трехокиси вольфрама на вольфрам.

Цинхониновый метод
(Для арбитражных анализов)

Ход анализа

Навеску стали в 2 *г* (если вольфрама < 5%, то берут 5 *г*) растворяют в соляной кислоте и окисляют азотной кислотой в тех же условиях, как указано выше для рядовых анализов. Раствор нагревают до тех пор, пока выделенная вольфрамовая кислота не станет яркожелтой и не останется темных частиц; после этого раствор разбавляют до 100 *мл* водой, приливают 5 *мл* раствора цинхонина (5) и жидкость снова нагревают при 90—95° в течение 40 мин.

Осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают через плотный бумажный фильтр, предварительно покрытый слоем бумажной массы, и тщательно промывают его цинхониновой промывной жидкостью (6).

Фильтр с промытым осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, высушивают, затем осторожно озоляют и прокаливают, не превышая температуры 800°.

По охлаждении осадок WO_3 смачивают серной и плавиковой кислотой и удаляют SiO_2 в тех же условиях, как описано выше для рядовых анализов. После прокаливания взвешивают осадок WO_3.

Очистка трехокиси вольфрама. Осадок трехокиси вольфрама обычно бывает загрязнен окислами Fe_2O_3; Cr_2O_3; V_2O_5; MoO_3 и другими. Для очистки прокаленный осадок окиси вольфрама сплавляют в платиновом тигле с 5 *г* безводного углекислого натрия и 0,1 *г* селитры. По охлаждении тигля сплав выщелачивают 50—70 *мл* горячей воды. Тигель вынимают, споласкивают и кипятят раствор 10—15 мин. Нерастворимый осадок отфильтровывают и промывают на фильтре горячим 3%-ным раствором соды.

Промытый осадок снова сжигают вместе с фильтром в платиновом тигле, прокаливают и сплавляют с 1 *г* соды. Сплав выщелачивают в горячей воде, тигель вынимают и споласкивают водой. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтраты первый и второй сливают вместе. Остаток прокаливают и взвешивают, как Fe_2O_3.

Примечание. Если нужно определить тантал и ниобий, то необходимо исследовать остаток, не растворимый в соде, так как в нем может содержаться часть этих элементов. В этом случае после сплавления с содой отмеренную часть раствора подкисляют, прибавляют небольшой избыток аммиака и кипятят, отделяя таким образом тантал и ниобий. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают теплой водой, прокаливают и взвешивают окиси ниобия и тантала. Титан и цирконий тоже остаются в осадке вместе с железом.

В соединенном щелочном фильтрате определяют хром, ванадий и

молибден. Предварительно удаляют вольфрам, для чего щелочной фильтрат подкисляют соляной кислотой (1 : 1), добавляя избыток ее 10 *мл*, и нагревают 20 мин. Затем добавляют 50 *мл* воды и кипятят 5 мин. Выделившийся осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают и промывают на фильтре горячей соляной кислотой (1 : 10). Солянокислый фильтрат выпаривают до объема 10 *мл*, добавляют 5 *мл* серной кислоты и снова нагревают до появления паров серной кислоты. По охлаждении к остатку добавляют 50 *мл* воды, и раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 *мл*.

Определение ванадия. Из мерной колбы емкостью 100 *мл* отбирают 25—30 *мл* сернокислого раствора в маленький стаканчик на 100—150 *мл*. К раствору приливают несколько капель 0,1*N* перманганата до розового окрашивания жидкости и 10 *мл* 6%-ного водного раствора купферрона. Осадок через 10 мин. отфильтровывают через фильтр с красной лентой, покрытый бумажной массой, и промывают 2%-ной серной кислотой, содержащей 25 *мл* 6%-ного раствора купферрона на 1 *л* этой кислоты.

Осадок прокаливают до пятиокиси ванадия и растворяют в 10—15 *мл* горячей серной кислоты; полученный раствор переливают в цилиндр Эггерца, в который добавляют 1 *мл* фосфорной кислоты и 3 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Во второй цилиндр Эггерца добавляют 25 *мл* серной кислоты, 1 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и 3 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Содержимое цилиндра перемешивают и осторожно прибавляют стандартный раствор ванадиевой соли до получения одинаковой окраски.

Полученное колориметрическим путем содержание ванадия пересчисляют на пятиокись ванадия умножением на фактор 1,79.

Определение молибдена. Молибден определяют колориметрическим путем. К аликвотной второй порции сернокислого раствора в объеме 25 *мл* приливают 10 *мл* 25%-ного раствора хлористого олова и 10 *мл* 5%-ного раствора роданистого аммония. Раствор тщательно взбалтывают, переливают в делительную воронку на 100 *мл* и встряхивают с 15—20 *мл* серного эфира.

Раствор оставляют отстаиваться. Сливают нижний кислый слой в стакан, а эфирный слой, окрашенный роданистым молибденом, переливают в цилиндр Эггерца емкостью 50 *мл*. Для более точного отделения молибдена кислый раствор снова переливают в делительную воронку и встряхивают с 10 *мл* эфира и повторяют ту же операцию отделения эфирного слоя от кислотного.

Эфирные вытяжки сливают вместе в цилиндр Эггерца с притертой пробкой. Интенсивность окраски эфирного раствора молибдена сравнивают с интенсивностью окраски эфирной вытяжки, полученной из стандартного раствора молибдена. Для этого в стаканчик на 150 *мл* приливают 5 *мл* серной кислоты (1 : 4), 25 *мл* воды, несколько миллилитров стандартного раствора молибдена (с титром 0,00002 *г* молибдена в 1 *мл*), 10 *мл* 5%-ного раствора роданистого калия и 10 *мл* хлористого олова.

Полученный окрашенный раствор от роданистого молибдена переливают в делительную воронку и 2 раза извлекают эфиром. Эфирные вытяжки сливают во второй колориметрический цилиндр и уравнивают окраску в обоих цилиндрах добавлением воды или стандартного раствора.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\%\,\mathrm{Mo} = \frac{a \cdot T_{\mathrm{Mo}} \cdot b \cdot 100}{m \cdot n},$$

где a — количество стандартного раствора, затраченного на титрование, в *мл*;

b — объем испытуемого раствора в *мл*;

T_{Mo} — титр стандартного раствора молибдена, выраженный в граммах молибдена;

m — навеска в *г*;

n — объем стандартного раствора в *мл*.

Для пересчета на трехокись молибдена найденную величину молибдена умножают на 1,50.

Определение хрома. Третью аликвотную порцию пробы сернокислого раствора в 25 *мл* употребляют для определения хрома. Хром окисляют до шестивалентного персульфатом аммония и к раствору добавляют дифенилкарбазид. Определение заканчивают колориметрическим путем.

К сернокислому раствору приливают 10 *мл* 12%-ного раствора персульфата калия и 3 *мл* 0,5%-ного раствора азотнокислого серебра. Раствор кипятят до разложения избытка персульфата. Охлажденный раствор переливают в цилиндр для колориметрирования емкостью 50 *мл*, затем добавляют 2 *мл* 0,1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида. При наличии хрома раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Во второй цилиндр наливают 5 *мл* серной кислоты (1 : 4), 20 *мл* воды, 2 капли 0,1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазида и стандартный раствор бихромата калия (0,001N) до получения окраски одинаковой интенсивности с испытуемым раствором.

Содержание хрома вычисляют по формуле

$$\%\,Cr = \frac{a \cdot k \cdot b \cdot 100}{m \cdot n},$$

где a — содержание хрома в 1 *мл* раствора;

k — количество стандартного раствора, затраченного на титрование, в *мл*;

n — объем стандартного раствора в колориметрическом цилиндре в *мл*;

b — объем исследуемого раствора в колориметрическом цилиндре в *мл*;

m — навеска в *г*.

Для пересчета хрома на окись хрома полученную величину умножают на 1,46.

Чистый вес трехокиси вольфрама получают, вычитая из веса нечистой трехокиси вольфрама сумму весов ($Cr_2O_3 + MoO_3 + V_2O_5$).

Объемный метод

(Экспрессный метод определения вольфрама при содержании его от 0,5% и выше)

При объемном способе окончания анализа вольфрамовую кислоту выделяют в тех же условиях, как описано в методе для рядовых анализов. Осадок вольфрамовой кислоты промывают разбавленной соляной кислотой, а затем 2%-ным раствором азотнокислого калия до нейтральной реакции. Стакан, из которого выделялся осадок вольфрамовой кислоты, тоже смывают 2%-ным раствором азотнокислого калия.

Промытый осадок вольфрамовой кислоты вместе с фильтром переносят в тот же стакан, в котором производилось растворение стали, приливают 30 *мл* холодной предварительно прокипяченной воды и разрывают фильтр при помощи стеклянной палочки на мелкие кусочки; после этого приливают титрованный раствор едкого натра до полного растворения осадка вольфрамовой кислоты и еще некоторый избыток его в 10 *мл*

и, добавив три капли фенолфталеина, оттитровывают избыток щелочи азотной кислотой до момента исчезновения красной окраски.

Содержание вольфрама вычисляют по формуле

$$\%\,W = \frac{(a - b \cdot c) \cdot T_W \cdot 100}{m},$$

где a — количество едкого натра, взятого для растворения осадка вольфрамовой кислоты, в *мл*;

b — количество азотной кислоты, затраченной на титрование избытка щелочи, в *мл*;

c — соотношение между растворами едкого натра и азотной кислоты;

m — навеска в *г*;

T_W — титр раствора едкого натра, выраженный в граммах вольфрама.

Метод определения вольфрама и кремния из одной навески

Сущность метода заключается в том, что из солянокислого раствора стали выделяют, при добавлении азотной кислоты, вольфрамовую кислоту, которую затем отфильтровывают. Фильтрат, содержащий кремневую кислоту, выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают соляной кислотой и горячей водой и отфильтровывают кремневую кислоту и остатки вольфрамовой кислоты. Затем оба фильтра с осадками вольфрамовой и кремневой кислот сжигают и прокаливают в платиновом тигле и взвешивают сумму окислов вольфрама и кремния ($WO_3 + SiO_2$).

Осадок обрабатывают плавиковой и серной кислотами, при этом кремний улетучивается в виде четырехфтористого кремния по реакции

$$SiO_2 + 4HF = 2H_2O + SiF_4.$$

Разность взвешиваний тигля до и после обработки осадка плавиковой кислотой соответствует количеству кремневой кислоты, присутствующей в испытуемом образце. Содержание вольфрама определяют по остатку, полученному после обработки суммы окислов плавиковой кислотой.

Ход анализа

Навеску стали в 2 *г* помещают в стакан емкостью 400 *мл* и растворяют в соляной кислоте, как описано выше в методике определения вольфрама для рядовых анализов. После промывания осадок вольфрамовой кислоты сохраняют, а фильтрат выпаривают досуха. Остаток высушивают в течение часа при 100°, затем, прибавив к охлажденному остатку 15 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, нагревают раствор, добавляют 100 *мл* горячей воды и по растворении солей отфильтровывают выделившийся остаток. Остаток промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 20).

Для определения в полученном осадке кремния оба фильтра сжигают во взвешенном платиновом тигле и прокаливают при температуре не выше 800°. Остаток взвешивают и смачивают 3 каплями серной кислоты (1 : 1) и 2—3 *мл* плавиковой кислоты. Содержимое тигля осторожно выпаривают досуха, затем снова прокаливают при температуре не выше 800° и взвешивают. Потеря в весе соответствует содержанию кремневой кислоты в испытуемом материале.

Содержание кремния рассчитывают по формуле, приведенной в главе «Определение содержания кремния».

Содержание вольфрама определяют по остатку, полученному после обработки суммы окислов вольфрама и кремния плавиковой кислотой. Загрязненный окислами железа, хрома и др. осадок трехокиси вольфрама надо очистить и ввести соответствующие поправки (см. арбитражный метод определения вольфрама).

Содержание вольфрама вычисляют по формуле, приведенной выше (см. определение вольфрама весовым путем).

Примечание. При содержании кремния в стали выше 1% этот метод неприменим для точных анализов, так как при удалении влаги из кремневой кислоты требуется температура выше 1000°, а окись вольфрама улетучивается уже при 850°.

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ

Объемный метод

Сущность метода заключается в окислении четырехвалентного ванадия на холоду раствором перманганата до пятивалентного и последующем титровании пятивалентного ванадия раствором закисного железа до четырехвалентного в присутствии дифениламина в качестве индикатора. Избыточный перманганат разрушают нитритом с последующим добавлением мочевины для разрушения избытка нитрита.

Основные реакции

$$5V_2O_2(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 22H_2O = 10H_3VO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 7H_2SO_4$$

$$2H_3VO_4 + 4FeSO_4 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4 + V_2O_2(SO_4)_2 + 6H_2O$$

$$(NH_2)_2CO + 2HNO_2 = CO_2 + N_2 + 3H_2O$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота 1 : 4.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.
4. 3%-ный раствор нитрита натрия.
5. 0,02*N* раствор сернокислого закисного железа: 5,7 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 100 *мл* серной кислоты (1 : 4) и доливают до 1 *л* водой.
6. Раствор дифениламина (см. титрованные растворы и индикаторы).

Ход анализа

2 *г* стали растворяют в 20—25 *мл* серной кислоты (1 : 4); после растворения окисляют несколькими каплями азотной кислоты уд. в. 1,4 и затем кипятят 5—10 мин. для удаления окислов азота.

Затем прибавляют 7—10 *мл* фосфорной кислоты, охлаждают, разбавляют 150 *мл* холодной воды, добавляют на холоду раствор перманганата приблизительно 0,1*N* по каплям до яснорозовой окраски, не исчезающей 2—3 мин.

Избыток перманганата разрушают несколькими каплями 3%-ного раствора нитрита натрия и тотчас же добавляют 3—4 *г* мочевины[1].

[1] При отсутствии мочевины анализ может быть выполнен с заменой дефицитного реактива щавелевой кислотой. В таком случае определение проводят следующим образом: сталь растворяют в кислотах, как описано выше, затем окисляют раствором перманганата до слаборозового окрашивания. Спустя 5 мин. окраску разрушают, добавляя по каплям насыщенного раствора щавелевой кислоты (до обесцвечивания перманганата, и титруют раствором закисного железа с дифениламином.

Через 12—15 мин. прибавляют три капли дифениламина. После появления синего окрашивания титруют 0,02N раствором сернокислого закисного железа до перехода окраски из яркосиней (или фиолетовой) в травянисто-зеленый цвет.

Содержание ванадия вычисляют по формуле

$$\%\,V = \frac{a \cdot T_V \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора сернокислого закисного железа в *мл*;
T_V — титр раствора $FeSO_4$ [для точно 0,02N T_V =0,00102], выраженный в граммах ванадия;
m — навеска в *г*.

Колориметрический метод

Сущность метода заключается в образовании цветной реакции пятивалентного ванадия с перекисью водорода (окраска надванадиевой кислоты), интенсивность которой пропорциональна содержанию ванадия.

Целый ряд других элементов (титан, молибден, церий) также дают окрашивание с перекисью водорода, кроме того, некоторые элементы вообще мешают определению своей окраской (никель, хром). Концентрация кислоты и содержание солей железа также влияют на окраску.

Вследствие этого колориметрический метод определения ванадия проводится в одинаковых условиях разбавления раствора, кислотности и т. д.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 4).
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. 3%-ный раствор перекиси водорода.
4. Персульфат аммония (кристаллический).
5. Фосфорная кислота, уд. в. 1,7.
6. Раствор соли никеля: 49,5 *г* азотнокислого никеля растворяют в 150—200 *мл* воды и разбавляют до 1 *л*; 1 *мл* такого раствора соответствует 0,01 *г* никеля.
7. Раствор соли хрома: 14,2 *г* двухромовокислого калия растворяют в 150—200 *мл* воды с добавлением 20—30 *мл* серной кислоты (1 : 1); добавляют по каплям перекись водорода для восстановления хрома (до перехода в изумрудно-зеленый цвет), нагревают для удаления избытка перекиси и разбавляют до 50 *мл* водой; 1 *мл* такого раствора соответствует 0,01 *г* хрома.
8. Стандартный раствор ванадия (см. рабочие растворы).

Ход анализа

Навески по 1 *г* испытуемой углеродистой стали растворяют каждую в 40 *мл* серной кислоты (1 : 4), осторожно добавляют 5 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и кипятят до удаления окислов азота, затем добавляют 0,5 *г* персульфата аммония, кипятят около 5 мин., охлаждают, переносят растворы испытуемой и углеродистой стали в градуированные колориметрические цилиндры и добавляют фосфорной кислоты по 5 *мл*.

В цилиндр с раствором углеродистой стали добавляют растворы соли никеля и хрома в количестве, соответствующем содержанию этих элементов в испытуемой стали (в случае их присутствия), перемешивают, затем добавляют по 5 *мл* 3%-ного раствора перекиси водорода,

а в цилиндр с углеродистой сталью добавляют из микробюретки раствор ванадиевой соли до уравнивания окрасок в обоих цилиндрах. Объемы растворов в обоих цилиндрах доводят до одинакового уровня добавлением небольших количеств воды.

Содержание ванадия вычисляют по формуле

$$\%V = \frac{a \cdot T_V \cdot 100}{m},$$

где a — количество стандартного раствора ванадия, затраченного при колориметрировании, в *мл*;

T_V — титр стандартного раствора ванадия, выраженный в граммах ванадия;

m — навеска стали в *г*.

Примечание. Если в испытуемой стали присутствует вольфрам, то он должен быть предварительно отделен, для чего после растворения 1 *г* навески стали в 40 *мл* серной кислоты (1 : 4) и окисления 5 *мл* азотной кислоты (1 : 1) добавляют 2 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и кипятят около 30 мин. до полного окисления вольфрама в вольфрамовую кислоту; затем раствор разбавляют приблизительно до 60—80 *мл*, фильтруют, промывают серной кислотой (1 : 100), фильтрат упаривают приблизительно до объема 50 *мл*, переносят в колориметрический градуированный цилиндр и проводят колориметрирование, как выше указано.

Персульфатно-серебряный метод

Сущность метода состоит в восстановлении пятивалентного ванадия раствором сернокислого закисного железа до четырехвалентного и последующем окислении его раствором перманганата.

Закисное железо вводится с избытком, который перед титрованием перманганатом окисляют персульфатом. Последний на холоду не действует на четырехвалентный ванадий.

Необходимые растворы

1. 15%-ный раствор персульфата аммония: 15 *г* соли персульфата аммония (надсернокислого аммония) растворяют в 100 *мл* дистиллированной воды.

2. Титрованный 0,1*N* раствор сернокислого закисного железа (см. определение хрома).

3. Титрованный 0,1 *N* раствор перманганата (см. определение хрома).

Ход анализа

В раствор, оставшийся после определения хрома по персульфатному методу, добавляют 10 *мл* приблизительно 0,1*N* раствора сернокислого закисного железа, если содержание ванадия менее 0,8%, или же 20 *мл* раствора закисного железа при более высоком содержании ванадия.

Раствор хорошо перемешивают и затем добавляют 8—10 *мл* 15%-ного свежеприготовленного раствора персульфата аммония. Перемешивают около 1 мин. и затем титруют на холоду 0,05*N* раствором перманганата до остающейся в течение 1 мин. отчетливо розовой окраски.

Содержание ванадия вычисляют по формуле

$$\%V = \frac{T_{Fe} \cdot 0{,}913 \cdot 100}{m},$$

где T_{Fe} — титр раствора перманганата, выраженный в граммах железа;

0,913 — фактор пересчета титра $KMnO_4$ с железа на ванадий;

m — навеска образца стали *г*

Примечание. Метод может служить для выполнения рядовых анализов. Рекомендуется проводить холостое определение для введения поправки, так как при титровании ванадия требуется некоторый избыток раствора перманганата против необходимого ввиду значительного разбавления раствора после титрования хрома и его окрашивания.

Определение вольфрама и ванадия из одной навески

(для быстрорежущих сталей)

Сущность метода заключается в том, что при растворении быстрорежущей стали в 5%-ной серной кислоте вольфрам и ванадий остаются в виде карбидов в нерастворимом осадке. При обработке осадка соляной и азотной кислотами вольфрам выделяется в виде вольфрамовой кислоты.

Оставшийся в фильтрате ванадий восстанавливают двукратным выпариванием с соляной кислотой и определяют титрованием раствором перманганата.

Необходимые растворы

1. 5%-ный и 1%-ный растворы серной кислоты.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Соляная кислота уд. в. 1,19 и 10%-ная соляная кислота.
4. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.
5. 0,05*N* раствор перманганата (см. титрованные растворы).

Ход анализа

2 *г* навески стали растворяют в стакане емкостью 400—500 *мл* в 50 *мл* 5%-ной серной кислоты при умеренном нагревании до полного разложения пробы. Раствор разбавляют 50 *мл* воды, фильтруют осадок через фильтр с добавлением слоя фильтровальной массы.

Осадок промывают 1%-ной серной кислотой, затем осадок с фильтром переносят в тот же стакан, где проводилось растворение, и обрабатывают 40 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, нагревают при постоянном помешивании до полного разложения карбидов — до исчезновения черных точек; после этого добавляют 100 *мл* горячей воды и отфильтровывают выделившуюся вольфрамовую кислоту.

Осадок промывают 10%-ной соляной кислотой до удаления солей железа (проба с роданистым аммонием), затем его подсушивают в сушильном шкафу при 105° и сжигают в фарфоровом или платиновом тигле при температуре не выше 850°.

Для определения содержания ванадия к фильтрату прибавляют 20 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, 10 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и 15 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2; раствор нагревают до появления паров серной кислоты. По охлаждении остаток вторично обрабатывают 25 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, добавляют 30 *мл* воды, нагревают до растворения солей и повторяют выпаривание по появления паров серной кислоты.

Затем колбу покрывают часовым стеклом, охлаждают, добавляют 300 *мл* воды, свободной от кислорода, и титруют при 60—70° 0,05*N* раствором перманганата до появления не исчезающей в течение 3 мин. розовой окраски.

Для пересчета на ванадий титр перманганата, выраженный в граммах железа, умножают на 0,913.

Содержание вольфрама вычисляют по формуле

$$\%W = \frac{a \cdot 0.7931 \cdot 100}{m},$$

где a — привес WO_3 в $г$;
m — навеска в $г$;
0,7931 — фактор пересчета WO_3 на вольфрам.

Содержание ванадия вычисляют по формуле

$$\%V = \frac{a \cdot T_{Fe} 0,913 \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора перманганата, затраченного на титрование ванадия, в $мл$;
T_{Fe} — титр раствора перманганата, выраженный в граммах железа;
m — навеска в $г$;
0,913 — фактор пересчета с титра перманганата по железу на титр по ванадию.

Примечания. 1. Результаты на ванадий могут быть несколько занижены, так как в осадке может содержаться некоторое количество ванадия (на 1% WO_3 — 0,001% V). Таким количеством ванадия при обычном анализе можно пренебречь. В случае же очень точного анализа определяют количество ванадия в осадке окиси вольфрама колориметрически.

2. В высокохромистых сталях, содержащих 20% Cr, 0,05—0,10% V, ванадий осаждают купферроном, хром остается при этом в растворе. Осадок комплексного соединения ванадия отфильтровывают, после промывания сжигают вместе с фильтром в фарфоровом тигле. Полученный осадок растворяют и определение ванадия заканчивают колориметрическим и объемным путем (условия осаждения ванадия купферроном см. анализ титана в высокохромистых сталях).

12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Медь может быть определена в сталях путем предварительного:
а) осаждения сероводородом в виде CuS;
б) выделения железной или алюминиевой проволокой в металлическом виде;
в) выделения гипосульфитом в виде Cu_2S;
Окончание анализа во всех случаях может быть:
а) весовое (прокаливание сернистой меди до окиси меди);
б) электролитическое;
в) иодометрическое.
При содержании меди менее 0,1% определение производят колориметрически.

С помощью сероводорода

(метод для арбитражных анализов)

Сталь растворяют в разбавленной серной кислоте и пропускают сероводород (наилучшие результаты получаются при концентрации серной кислоты 2%). Медь отделяется от других компонентов стали в виде сульфида.

Реакция осаждения меди протекает по уравнению

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$$

Осадок сернистой меди прокаливают до окиси меди.

Анализ, кроме того, может быть закончен электролитическим и иодометрическим методами.

Необходимые растворы

1. 10%-ная серная кислота.
2. Сероводород (добывается в аппарате Киппа).
3. Разбавленная серная кислота (1 : 99), насыщенная сероводородом.
4. 5%-ный раствор едкого натра.
5. 0,5%-ный раствор едкого натра.
6. Азотная кислота (1 : 3).
7. Серная кислота уд. в. 1,84.

Ход анализа

Навеску стали в 5—10 *г* помещают в стакан емкостью 800—1000 *мл* и растворяют в 100—150 *мл* 10%-ной серной кислоты при слабом нагревании до полного растворения стружки. Когда стружка полностью растворится, приливают 500—800 *мл* горячей воды так, чтобы концентрация серной кислоты составляла 2%, и раствор кипятят 5—10 мин. В охлажденный до 50° раствор пропускают сероводород в течение 25 мин. За 5 мин. до окончания пропускания сероводорода раствор подогревают, затем охлаждают, фильтруют через бумажный фильтр с белой лентой и промывают 8—10 раз 1%-ной серной кислотой, насыщенной сероводородом.

Фильтр с осадком помещают в хорошо прокаленный фарфоровый тигель и прокаливают при температуре не выше 525° во избежание улетучивания молибдена. Получают окись меди, «загрязненную» окислами железа хрома, а также весь молибден.

Загрязненную окись меди очищают следующим способом. Прокаленный осадок окиси меди сплавляют с 4 *г* пиросернокислого калия или натрия. Прокаленный осадок может быть растворен в смеси соляной и азотной кислот (3 части соляной кислоты уд. в. 1,19 + 1 часть азотной кислоты уд. в. 1,4). По охлаждении сплав растворяют в 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1) при нагревании и приливают затем 100 *мл* горячей воды. Солянокислый раствор нейтрализуют аммиаком и добавляют 10 *мл* 6%-ного раствора сернистого натрия. Раствор нагревают до 60° и оставляют на 30 мин. на водяной бане. Затем осадок отфильтровывают и промывают 6—8 раз холодным 0,5%-ным раствором едкого натра. Фильтрат сохраняют для определения молибдена (см. определение молибдена в сталях).

Осадок содержит медь и незначительные количества железа и хрома. Для отделения меди от указанных примесей осадок растворяют в 25 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 3) и фильтр промывают горячей водой, подкисленной 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84.

Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты; по охлаждении добавляют 50 *мл* воды, избыток аммиака и нагревают раствор до кипения. По охлаждении отфильтровывают выделившийся осадок гидроокиси железа и промывают 8—10 раз горячей водой.

В аммиачном фильтрате определяют медь повторным пропусканием сероводорода следующим путем: Аммиачный фильтрат нейтрализуют серной кислотой (1 : 1), прибавляют избыток ее 5 *мл*, разбавляют водой до 100—125 *мл*, нагревают до кипения и насыщают сероводородом в течение 20 мин.

После отстаивания раствора в течение 30 мин. осадок отфильтровывают и промывают разбавленной серной кислотой (1 : 99), насыщенной сероводородом. Фильтр с осадком переносят в маленький фарфоровый тигель и сначала осторожно нагревают до выгорания органических частиц, а затем прокаливают при 900—1000° до постоянного веса.

Содержание меди вычисляют по формуле

$$\%\,Cu = \frac{a \cdot 0{,}7989 \cdot 100}{m},$$

где a — привес окиси меди в *г*;
m — навеска в *г*;
0,7989 — фактор пересчета окиси меди на медь.

Электролитический способ

Аммиачный раствор переливают в стакан емкостью 300 *мл*, нейтрализуют разбавленной серной кислотой (1 : 1) и прибавляют избыток ее 4 *мл* и 8 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Раствор разбавляют водой до 200 *мл* и подвергают электролизу. Стакан покрывают двумя половинками часового стекла для предупреждения разбрызгивания. Электролиз ведут 30—40 мин. (в зависимости от количества меди) при силе тока 1 А и напряжении 2 V.

Полноту выделения меди проверяют погружением электродов на большую глубину или же добавлением 30 *мл* воды. Если на свежепогруженной поверхности катода не осаждается медь, выделение ее считают законченным (полноту выделения меди проверяют смешиванием капли электролита с сероводородной водой, при этом не должно образовываться коричневого окрашивания). Не выключая тока, стакан постепенно опускают, а катод тщательно смывают из промывалки водой. Затем катод отключают, опускают в стакан со спиртом, высушивают 1 мин. при 100°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание меди вычисляют по формуле

$$\%\,Cu = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — привес меди в *г*;
m — навеска в *г*.

Колориметрический метод

Сущность метода основана на сравнении окрашенных в синий цвет медноаммиачных комплексных соединений.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,4.
2. Аммиак.
3. Стандартный раствор медной соли: 0,5 *г* электролитической меди растворяют в 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и раствор переливают в мерную колбу емкостью 1 *л*; 1 *мл* этого раствора соответствует 0,0005 *г* меди.

При отсутствии электролитической меди стандартный раствор может быть приготовлен из сернокислой меди, для чего 1,965 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в воде, подкисленной серной кислотой. Полученный раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 *л* и разбавляют водой до метки; 1 *мл* этого раствора соответствует 0,0005 *г* меди.

Ход анализа

Осадок сернистой меди, полученный путем осаждения сероводородом или гипосульфитом, сжигают в фарфоровом тигле. Осадок сплав-

ляют с 1 *г* пиросернокислого калия. Сплав извлекают 80 *мл* воды и 2 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4. Когда соли растворятся, прибавляют 15 *мл* аммиака и фильтруют в колориметрический цилиндр через асбест или стеклянную вату.

Во второй цилиндр наливают 3 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, 15 *мл* аммиака, 80 *мл* воды, в которой предварительно растворен 1 *г* пиросернокислого калия, и затем по каплям добавляют из микробюретки стандартный раствор меди до получения одинаковой окраски с испытуемым раствором.

Расчет процентного содержания меди производят по формуле

$$\% \text{ Cu} = \frac{a \cdot T_{\text{Cu}} \cdot 100 \cdot d}{n \cdot m},$$

где a — количество стандартного раствора, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Cu} — титр стандартного раствора, выраженный в граммах меди;

d — объем испытуемого раствора в *мл*;

m — навеска в *г*;

n — объем стандартного раствора после выравнивания окраски с испытуемым образцом, в *мл*.

Если аммиачный раствор медной соли окажется бледносиним, то колориметрирование удобнее провести с помощью желтой кровяной соли, образующей в присутствии меди красновато-коричневое окрашивание раствора, интенсивность которого зависит от количества содержащейся меди.

Анализ проводят следующим путем. К аммиачному раствору, взятому в колориметрический цилиндр, прибавляют серную кислоту (1 : 5) до слабокислой реакции и несколько капель 10%-ного раствора желтой кровяной соли. В другой цилиндр приливают воду в объеме, равном взятому для испытания раствору, и несколько капель раствора желтой кровяной соли, затем приливают из бюретки стандартный раствор медной соли до получения окраски, одинаковой с окраской раствора испытуемого образца.

Содержание меди рассчитывают по формуле, приведенной выше.

Определение меди осаждением на алюминиевой проволоке

Благодаря своему положению в ряду напряжений медь, содержащаяся в стали, выделяется в виде металла на поверхности алюминиевой или железной проволоки, которую с выделившейся на ней медью опускают в разбавленную азотную кислоту. Определение меди может быть закончено иодометрическим или электролитическим путем.

Ход анализа

Навеску стали в 5—10 *г* помещают в колбу емкостью 500 *мл* и растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты. По окончании растворения навески в колбу опускают алюминиевую проволоку сечением 1 *мм*, нарезанную кусочками длиной 3—4 *мм*. Раствор нагревают в течение 25 мин. Колбу во время кипячения закрывают пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой опускают в водный раствор двууглекислого натрия.

Алюминиевая проволока частично растворяется. Металлическая медь собирается хлопьями. Раствор не должен концентрироваться менее объема 60—70 *мл*, так как в концентрированном растворе медь растворяется.

Для лучшего коагулирования осадка меди к раствору прибавляют 1—2 *г* сернокислого аммония.

Полноту осаждения меди проверяют пропусканием через раствор струи сероводорода. Если при этом не образуется мути, значит медь выделилась количественно. Медь, осевшую на алюминиевой проволоке, растворяют в 15 *мл* азотной кислоты. Осадок металлической меди возможно быстрее отфильтровывают через слабый фильтр, промывают холодной водой и переносят вместе с фильтром в стакан с азотной кислотой, в которой растворена медь, осевшая на алюминиевой проволоке.

Раствор кипятят вместе с фильтром до полного его разрушения. Колбу, в которой производилось осаждение меди, ополаскивают 3—5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2, присоединяя ее к основному раствору.

Раствор отфильтровывают от бумажной массы, нагревают до 80—90°, прибавляют 2 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и подвергают электролизу при силе тока 1 А и напряжении 2 V. Полноту выделения меди проверяют более глубоким погружением катода (на 2—3 *мм*) в электролит.

Промывание катода, высушивание и расчет содержания меди см. выше определение меди электролизом.

Определение меди осаждением гипосульфитом

(иодометрический метод)

Сущность метода заключается в выделении меди в виде полусернистой меди с последующим иодометрическим или электролитическим определением.

Основные реакции, протекающие при выделении полусернистой меди, следующие:

$$CuSO_4 + Na_2S_2O_3 = CuS_2O_3 + Na_2SO_4$$

$$2CuS_2O_3 + 2H_2O = Cu_2S + 2H_2SO_4 + S$$

При иодометрическом определении меди к испытуемому уксуснокислому раствору добавляют иодистый калий, отчего образуется иодистая медь и выделяется эквивалентное количество иода, которое титруется гипосульфитом:

$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + J_2 + 2K_2SO_4$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Содержание меди в исследуемой стали определяют по количеству гипосульфита, затраченного на титрование.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 9).
2. 50%-ный раствор гипосульфита: 500 *г* гипосульфита растворяют в 1000 *мл* воды.
3. Серная кислота для промывания осадка (1 : 99), насыщенная сероводородом.
4. Азотная кислота (1 : 1): 100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 смешивают с 100 *мл* воды.
5. Раствор крахмала: 0,5 *г* крахмала растворяют в 20 *мл* воды, добавляют 200 *мл* горячей воды и кипятят в течение 1 мин.

Ход анализа

Навеску стали в 5 *г* помещают в стакан на 500 *мл* и растворяют в 100 *мл* серной кислоты (1 : 9) при нагревании. Когда стружка рас-

творится, в кипящий раствор приливают 20 *мл* 50%-ного раствора гипосульфита и продолжают кипятить до выделения компактного осадка и полного просветления жидкости. Осадок полусернистой меди фильтруют через простой, быстрофильтрующий 10-сантиметровый фильтр и промывают 10 раз разбавленной серной кислотой. Осадок сжигают в фарфоровом тигле при 520—550°.

Прокаленный осадок из тигля переносят в колбу на 250 *мл* и растворяют в 6 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 при нагревании.

Раствор выпаривают до 2—3 *мл*, охлаждают, прибавляют 90 *мл* воды и 10 *мл* 2%-ного раствора фтористого аммония или фтористого натрия для связывания железа в комплексную соль, не мешающую определению меди. После этого приливают в раствор аммиак до слабощелочной реакции, подкисляют 80%-ной уксусной кислотой (последнюю добавляют в избытке 1—3 *мл*) и прибавляют 4 *г* иодистого калия[1], предварительно растворенного в воде. Спустя 5 мин. титруют выделившийся иод гипосульфитом до слабожелтого оттенка раствора. Затем, добавив 3 *мл* раствора крахмала, титруют до обесцвечивания раствора.

Процентное содержание меди вычисляют по формуле

$$\% \text{ Cu} = \frac{a \cdot T_{\text{Cu}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*;

T_{Cu} — титр раствора гипосульфита в граммах меди.

Примечания. 1. При иодометрическом определении меди гипосульфит прибавляют в избытке для восстановления железа и осаждения меди. Избыток гипосульфита определяется образованием белого осадка при кипячении раствора.

2. Азотная кислота мешает полноте осаждения меди.

3. Иодометрическому титрованию меди препятствует избыток уксуснокислого аммония, поэтому перед титрованием меди прибавляют к раствору аммиак и избыток последнего удаляют кипячением. Затем добавляют уксусную кислоту не более 3 *мл*.

4. Объём титруемого раствора после добавления иодистого калия должен быть не более 75 *мл*.

5. Раствор крахмала должен быть свежеприготовленный.

6. Титрование меди иодометрическим путем мешает железо, поэтому оно должно быть предварительно отделено аммиаком в виде гидроокиси железа или связано в комплексное соединение фтористым натрием или аммонием, а также пирофосфорнокислым натрием.

Определение меди в присутствии вольфрама. Навеску в 5 *г* специальной стали, содержащей вольфрам, растворяют в смеси 100 *мл* соляной кислоты (1 : 1), 25 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и 100 *мл* воды. Осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают и промывают соляной кислотой (1 : 9).

[1] Дорогостоящий иодистый калий может быть заменен смесью Брунса, состоящей из иодистого калия и роданистого калия. При добавлении смеси Брунса к раствору медной соли происходят следующие реакции:

$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + J_2 \quad (1)$$

$$Cu_2J_2 + 2KCNS = Cu_2(CNS)_2 + 2KJ \quad (2)$$

Образовавшийся по реакции (2) иодистый калий реагирует с новой порцией $CuSO_4$ по реакции (1), пока вся медь из $CuSO_4$ не вступит в реакцию с образованием нерастворимых $Cu_2(CNS)_2$ и Cu_2J_2 и выделением иода.

Осадок окиси меди растворяют в 10 *мл* смеси кислот [100 *мл* HNO_3, уд. в. 1,4; 600 *мл* H_2SO_4 (1 : 3)]. Раствор выпаривают до появления паров SO_3. Осадок смачивают 10 *мл* воды и повторяют выпаривание до нового появления паров SO_3. По охлаждении добавляют 20 *мл* воды, после перемешивания и растворения солей в холодный раствор добавляют 25 *мл* смеси Брунса (120 *г* KCNS и 25 *г* иодистого калия в 1 *л* воды). Выделившийся иод оттитровывают гипосульфитом.

Фильтрат выпаривают с серной кислотой до появления паров серной кислоты и разбавляют водой до 200 *мл*. Затем раствор нагревают до кипения, добавляют 50—70 *мл* гипосульфита и продолжают кипячение в течение 10 мин. В дальнейшем анализ проводят обычным способом. Незначительные количества меди, адсорбированные осадком вольфрамовой кислоты, могут быть определены колориметрически.

13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

Колориметрический метод

Сернокислые соли титана при действии перекиси водорода образуют соединения титана, окрашенные в оранжевый цвет

$$Ti(OH)_4 + H_2O_2 = TiO(OH)_2 + H_2O$$

Содержание титана в испытуемом растворе определяют путем сравнения окрашенного испытуемого раствора со стандартным раствором соли титана, полученного в тех же условиях, как и испытуемый раствор.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 3).
2. Азотная кислота уд. в. 1,2.
3. Серная кислота 1 : 2.
4. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.
5. Стандартный раствор сернокислого титана может быть приготовлен из: а) двуокиси титана или б) фторотитаната калия (приготовление стандартного раствора соли титана см. «Количественный анализ», Кольтгоф и Сендэл).
6. 3%-ный раствор перекиси водорода.
7. 5%-ный раствор серной кислоты.
8. Соляная кислота (1 : 4).
9. 6%-ный раствор купферрона: 6 *г* купферрона (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина) растворяют в 100 мл холодной воды.

Раствор купферрона применяют свежеприготовленный и предварительно отфильтрованный.

10. Соляная кислота (1 : 9).
11. Пиросернокислый калий: готовят сплавлением кислого сернокислого калия в фарфоровой чашке; сплав охлаждают, раскалывают на куски и помещают в банке с притертой пробкой.

Определение титана в углеродистой стали

Навеску стали в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 10 *мл* серной кислоты (1 : 3), окисляют 4—5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Для растворения выделившихся сульфатов прибавляют 10 *мл* серной кислоты (1 : 2), 60 *мл* воды и нагревают раствор. Осадок кремневой кислоты отфильтровывают и промывают 1%-ной серной кислотой. Осадок сжигают в платиновом тигле и обрабатывают плавиковой кислотой.

По удалении кремневой кислоты остаток сплавляют с 1 *г* пиросернокислого калия, сплав растворяют в воде и присоединяют к основному фильтрату. Испытуемый раствор переливают в мерную колбу на 200—250 *мл* и для колориметрирования отбирают 25—50 *мл*. К раствору прибавляют 3 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 (для обесцвечивания со-

лей железа) и затем 3 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Окрашенный раствор переливают в трубку Эггерца.

Для сравнения приготовляют раствор стали-нормали без титана, для чего навеску стали растворяют в серной кислоте и полученный раствор проводят через все операции хода анализа, как указано выше. Этот раствор также переливают в цилиндр Эггерца и из микробюретки добавляют постепенно стандартный раствор сернокислого титана, пока окраски в обоих цилиндрах станут одинаковыми.

Содержание титана в испытуемой стали вычисляют по формуле

$$\% \ \mathrm{Ti} = \frac{a \cdot b \cdot T_{\mathrm{Ti}} \cdot 100}{d \cdot m},$$

где a — количество *мл* стандартного раствора, взятого в колориметрический цилиндр для уравнения окраски;

m — навеска, соответствующая взятой части раствора для колориметрирования, в *г*;

b — объем исследуемого раствора в колориметрическом цилиндре в *мл*;

T_{Ti} — титр раствора сернокислого титана, выраженный в граммах титана;

d — объем стандартного раствора после выравнивания окраски в *мл*.

Данный метод непригоден для сталей, содержащих хром, никель, кобальт и другие элементы, окрашивающие раствор; в подобных случаях титан отделяют от вышеназванных легирующих элементов купферроном.

Определение титана в специальных сталях

Сталь растворяют в серной или соляной кислоте. Титан осаждают купферроном, при этом закисное железо, никель, кобальт, хром и другие элементы остаются в растворе. Полученный осадок комплексного соединения титана после фильтрования и промывания осторожно прокаливают и сплавляют с пиросернокислым калием.

Сплав извлекают разбавленной серной кислотой. В полученном растворе содержание титана определяют колориметрическим методом так же, как в углеродистых и низколегированных сталях.

Реакция осаждения титана с помощью купферрона протекает по уравнению

$$4C_6H_5N(NO)\cdot ONH_4 + Ti(SO_4)_2 = [C_6H_5N(NO)O]_4Ti + 2(NH_4)_2SO_4$$

Ход анализа

Навеску стали в 2 *г* переносят в стакан емкостью 350—500 *мл* и растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты.

Титан может быть также осажден купферроном из солянокислого раствора по растворении навески стали в соляной кислоте (1 : 4).

Стакан накрывают часовым стеклом и слабо нагревают до прекращения выделения водорода. При этом на дне стакана остается черный осадок карбидов. Раствор охлаждают до 10—15° и, не окисляя его, прибавляют 25—30 *мл* 6%-ного водного раствора купферрона. Спустя 30 мин. выпавший осадок отфильтровывают через слабый (11 *см*) фильтр, покрытый слоем бумажной массы. Не обращая внимания на помутнение фильтрата от солей трехвалентного железа, осадок промывают 15 раз 5%-ной серной кислотой, содержащей несколько капель купферрона,

и 8—10 раз 5%-ным раствором аммиака для удаления молибдена и вольфрама.

После этого фильтр вместе с осадком сжигают в фарфоровом тигле, осадок прокаливают и сплавляют с 5 *г* пиросернокислого калия. Сплав извлекают 100 *мл* холодной 10%-ной серной кислоты. Когда соли растворятся (можно подогреть), прозрачный раствор переливают в мерную колбу на 200 *мл* и добавляют водой до метки. После перемешивания жидкости отбирают 20—25 *мл* раствора в цилиндр Эггерца, приливают 5 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и 5 *мл* 3%-ной перекиси водорода.

Окрашенный раствор сравнивают со стандартным. Для создания одинаковых условий колориметрирования при приготовлении стандартного раствора сплавляют 5 *г* бисульфата калия в фарфоровом тигле, сплав растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты и полученный раствор переливают также в мерную колбу на 200 *мл*. От приготовленного раствора отбирают 20—25 *мл* в другой цилиндр и, прибавив 5 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и 5 *мл* 3%-ной перекиси водорода, уравнивают окраску с испытуемым раствором, добавляя из бюретки стандартный раствор сернокислого титана. Содержание титана вычисляют по формуле, приведенной выше.

Определение титана в присутствии ванадия

В сталях, содержащих ванадий, при осаждении титана купферроном осаждается также ванадий. В этом случае осадок, выделенный купферроном, после прокаливания состоит из двуокиси титана и пятиокиси ванадия. Для отделения титана от ванадия осадок сплавляют с пятикратным количеством соды в платиновом тигле. Полученный сплав для удаления растворимых солей ванадиевой кислоты выщелачивают водой. Раствор кипятят, осадок отфильтровывают и промывают на фильтре 2%-ным раствором едкого натра. Фильтр с осадком сжигают в платиновом тигле и снова сплавляют с 1 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 10%-ной серной кислоте. В полученном растворе содержание титана определяют колориметрически, как описано выше.

Определение титана с применением ртутного катода и купферрона

(Метод для особо точных анализов)

Сталь растворяют в серной кислоте и после окисления раствора отделяют сопутствующие элементы — хром, железо, вольфрам, никель, медь и др. электролизом с ртутным катодом. В полученном растворе титан определяют осаждением с помощью купферрона и прокаливанием полученного осадка до двуокиси титана. Определение может быть также закончено колориметрическим путем.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Пиросернокислый калий.
4. Аммиак.
5. Насыщенный раствор соды.
6. 6%-ный водный раствор купферрона.
7. Разбавленная серная кислота (2 : 98).
8. 5%-ный раствор роданистого аммония.
9. 2%-ный раствор красной кровяной соли.

Ход анализа

Навеску стали в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 40 *мл* серной кислоты (1 : 5) и по растворении стружки окисляют азотной кислотой, приливая последнюю до прекращения вспенивания жидкости. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты (с момента появления паров SO_3 раствор выдерживают на плите 3 мин.). По охлаждении стакана добавляют 60—70 *мл* воды и по растворении солей отфильтровывают выделившиеся кремневую и вольфрамовую кислоты. Осадок на фильтре промывают 6 раз серной кислотой (2 : 98) и пять раз горячей водой.

Промытый осадок вместе с фильтром помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, озоляют фильтр и, наконец, прокаливают. Остаток в тигле смачивают 2—3 *мл* плавиковой кислотой и двумя каплями серной кислоты (1 : 1). Содержимое тигля осторожно выпаривают досуха и прокаливают. После этого в тигель добавляют 1—2 *г* пиросернокислого калия и сплавляют.

Сплав растворяют в воде и присоединяют к основному фильтрату, полученному от кремневой кислоты. Общий объем раствора должен быть не более 100 *мл*. Раствор нейтрализуют аммиаком или насыщенным раствором соды. При выпадении осадка гидроокиси железа, добавляют серную кислоту до растворения гидроокиси и слабокислый раствор переливают в прибор для электролиза с ртутным катодом (описание прибора см. определение алюминия в БАЖН).

Электролиз протекает при силе тока 4—5 А. Напряжение в цепи должно быть около 5—6 V.

Во время электролиза воронку покрывают двумя половинками часового стекла во избежание разбрызгивания электролита. Окончание выделения железа проверяют капельной реакцией с 2%-ным раствором красной кровяной соли и 5%-ным раствором роданистого аммония. Для этого на чистую фарфоровую крышку с помощью стеклянной палочки наносят каплю 2%-ного раствора красной кровяной соли, а потом другой стеклянной палочкой наносят на это же место каплю электролита.

В присутствии двухвалентного железа появляется синее окрашивание. Таким же путем проводят реакцию с роданистым аммонием на присутствие трехвалентного железа. По окончании электролиза, не прерывая тока, сливают испытуемый раствор и промывают стенки воронки несколько раз водой.

В случае попадания в стакан частиц амальгамы раствор фильтруют, добавляют 40 *мл* серной кислоты (1 : 1) и на холоду (при 5—10°) осаждают титан холодным водным раствором купферрона. Купферрон приливают до появления белого быстро исчезающего осадка. Раствор с желтым осадком оставляют стоять 30—40 *мин.*, потом фильтруют через фильтр, покрытый бумажной массой (кашей), и тщательно промывают серной кислотой (2 : 98), содержащей купферрон, и 2 раза холодной водой. Осадок вместе с фильтром помещают в платиновый или фарфоровый тигель, осторожно подсушивают на плите или в сушильном шкафу, озоляют и, наконец, прокаливают при 1100° до постоянного веса.

По охлаждении тигель взвешивают и находят вес двуокиси титана. Содержание титана вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ti} = \frac{a \cdot 0{,}5995 \cdot 100}{m},$$

где a — найденный привес двуокиси титана в *г*;

m — навеска в *г*;

0,5995 — фактор пересчета двуокиси титана на титан.

При отсутствии купферрона определение титана может быть закончено колориметрическим методом, описанным выше.

Определение титана в легированных сталях

(Метод для рядовых анализов)

Сталь растворяют в серной кислоте. Хром окисляют кипячением раствора с персульфатом аммония и отделяют титан от ванадия, хрома и молибдена действием едкой щелочи. Осадок гидроокиси железа и ортотитановой кислоты отфильтровывают и промывают водой. Для лучшего отделения хрома, а также и никеля, полученный осадок растворяют в разбавленной серной кислоте, окисляют хром персульфатом аммония и снова повторяют обработку раствора аммиаком. Повторно переосажденную гидроокись железа и ортотитановой кислоты растворяют в разбавленной серной кислоте. Определение заканчивают колориметрическим путем.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. 25%-ный раствор надсернокислого аммония.
4. 10%-ный раствор щелочи.

Ход анализа

Навеску стали в 0,25 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в 30 *мл* серной кислоты (1 : 5). По растворении навески добавляют азотную кислоту и кипятят раствор до удаления окислов азота и разложения карбидов. Раствор разбавляют 100 *мл* воды, прибавляют 30 *мл* 25%-ного раствора персульфата аммония и кипятят 10 мин.

Хром окисляется до шестивалентного. Для отделения титана в горячий раствор приливают 10%-ный раствор щелочи. При этом титан и железо выпадают в осадок, а хром и молибден остаются в растворе.

Раствор с выпавшим осадком нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют и промывают 1%-ным горячим раствором щелочи. Для лучшего отделения хрома, никеля и молибдена осадок гидроокисей растворяют в горячей 10%-ной серной кислоте, кипятят раствор 15 мин. с персульфатом аммония в аммиачной среде. По охлаждении отфильтровывают осадок гидроокиси железа и ортотитановой кислоты и промывают 1%-ным горячим раствором соды. Промытый осадок растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты и определение титана заканчивают колориметрическим методом.

14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА

Электролитический метод

Сущность метода заключается в отделении железа от кобальта с помощью эфира и последующем выделении кобальта из аммиачного раствора электролизом.

Необходимые растворы

1. Солянная кислота уд. в. 1,19.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.

3. Солянокислый раствор эфира I: к соляной кислоте уд. в. 1,19 прибавляют небольшими порциями эфир, взбалтывая при охлаждении; прибавление эфира продолжается до насыщения, т. е. пока на поверхности не останется небольшой слой эфира.

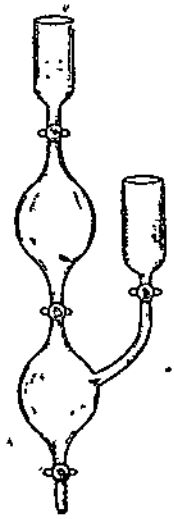
4. Солянокислый раствор эфира II готовится так же, как и раствор I из соляной кислоты (1 : 1).

5. Разбавленная соляная кислота (1 : 10).

Ход анализа

Навеску стали в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1), по окончании растворения окисляют 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, кипятят и, если присутствует вольфрам, нагревание продолжают, пока вольфрамовая кислота не станет чисто желтой. Разбавляют до объема 150 *мл* горячей водой, снова кипятят 5 мин. и затем отфильтровывают осадок вольфрамовой кислоты.

Фильтрат дважды упаривают до сиропообразного состояния; перед каждым упариванием прибавляют 15—20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Остаток растворяют в 10 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и извлекают железо эфиром в обыкновенной делительной воронке или же в приборе Роте (фиг. 8). Извлекать железо надо дальше от огня ввиду легкой воспламеняемости паров эфира.



Фиг. 8.
Прибор Роте.

Отделение в делительной воронке. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 200—300 *мл*, смывая стенки стакана небольшим количеством соляной кислоты (1 : 10) и следя за тем, чтобы общий объем не был более 50 *мл*; охлаждают, прибавляют 6 *мл* солянокислого раствора эфира I на 1 *г* железа, охлаждают в струе воды, и осторожно встряхивают несколько раз.

При разогревании охлаждают, затем добавляют 30 *мл* эфира, встряхивают, охлаждают, дают отстояться, сливают нижний слой в стакан; затем в воронку наливают 10 *мл* солянокислого эфира II, охлаждают, взбалтывают и спускают после отстаивания нижний слой в стакан, где находится первая порция раствора. Последнее промывание повторяют еще раз. Стакан с объединенными кислыми растворами нагревают на плите до удаления эфира, оберегая от огня.

Отделение в приборе Роте. Раствор переносят в верхний шар прибора, смывая стенки стакана по возможности небольшими порциями соляной кислоты (1 : 10), охлаждают, прибавляют солянокислого раствора эфира I из расчета не менее 6 *мл* на 1 *г* железа; время от времени перемешивают, охлаждают, доливают эфиром, заполняя почти весь шар, снова встряхивают при охлаждении. После отстаивания солянокислый нижний слой сливают в нижний шар, следя за тем, чтобы не увлекались части эфирного слоя.

Собравшиеся через некоторый промежуток времени в верхнем шаре остатки солянокислого раствора дополнительно сливают в нижний шар, затем приливают в верхний шар 10 *мл* солянокислого эфира II, проводя дополнительное извлечение, а через боковую воронку в нижний шар приливают 50 *мл* эфира.

После охлаждения взбалтывают, дают отстояться и сливают кислый раствор из нижнего шара в стакан. Прибавляют через боковую воронку

в нижний шар еще 5 *мл* солянокислого раствора эфира I, взбалтывают, дают отстояться и снова спускают кислый раствор в стакан.

Затем кислый раствор из верхнего шара спускают в нижний, в верхний шар снова приливают 10 *мл* солянокислого раствора эфира II и после расслоения сливают кислоту из нижнего шара в стакан, а кислоту из верхнего шара спускают в нижний; взбалтывают, дают раствору отстояться и снова спускают кислоту в стакан. Извлечение может быть повторено в зависимости от требуемой точности. Из собранных кислых растворов эфир удаляется нагреванием (вдали от огня). К раствору после отделения железа и удаления эфира прибавляют 8 *мл* серной кислоты (1 : 1) и упаривают до появления паров SO_3.

После охлаждения раствор разбавляют до 200 *мл* водой, прибавляют около 5—7 *г* надсернокислого калия, кипятят 10 мин., отфильтровывают выделившийся осадок двуокиси марганца. Горячий раствор приливают к 200 *мл* нагретого 5%-ного раствора едкого натра; дав осесть, фильтруют, промывают 2%-ным раствором едкого натра; фильтр с осадком переносят в стакан, где производилось осаждение, прибавляют 100 *мл* воды, 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и кристаллик бисульфита натрия, нагревают до растворения осадка, фильтруют и повторяют осаждение в присутствии надсернокислого калия, как в первый раз.

Фильтруют и осадок растворяют в горячей серной кислоте (1 : 4), полученный раствор нейтрализуют аммиаком и прибавляют избыток его около 40 *мл*. Затем вводят около 1 *г* бисульфита натрия и 5 *г* сульфата аммония, доводят объем приблизительно до 200 *мл* и подвергают его электролизу с сетчатым платиновым электродом при силе тока от 3—5 А и напряжении около 4 V в течение 1—2 час.; полноту выделения кобальта можно проверить испытанием нескольких капель электролита с раствором сернистого натрия (должен отсутствовать черный осадок).

По окончании электролиза, не выключая тока, катод промывают в стакане с холодной водой, а затем катод снимают, промывают спиртом, сушат короткое время при 100° в сушильном шкафу и по охлаждении в эксикаторе взвешивают.

Содержание кобальта в стали вычисляют по формуле

$$\% \ Co = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — привес катода в *г*;
m — навеска стали в *г*.

Примечание. Электролитический метод применяется также при определении никеля в стали.

Определение кобальта путем осаждения нитрозобетанафтолом

Сущность метода заключается в отделении кобальта от железа, хрома и других компонентов стали (кроме никеля и марганца), посредством окиси цинка и в последующем осаждении его нитрозобетанафтолом в солянокислой среде:

$$3C_{10}H_6O(NOH) + CoCl_3 = (C_{10}H_6ONO)_3Co + 3HCl$$

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1) и (1 : 4).
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.

3. 2%-ный уксуснокислый раствор нитрозобетанафтола: 2 *г* нитрозобетанафтола растворяют при нагревании в 50 *мл* 80%-ной уксусной кислоты и полученный раствор разбавляют до 100 *мл* водой.

4. Окись цинка (прокаленная).

Ход анализа

Навеску стали в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в 40 *мл* соляной кислоты (1 : 1), окисляют несколькими каплями азотной кислоты уд. в. 1,4 и выпаривают до объема в 5 *мл*. Прибавив 50 *мл* горячей воды, нагревают раствор, разбавляют до 250 *мл*, прибавляют небольшими порциями по 5 *мл* свежеприготовленной суспензии из окиси цинка до тех пор, пока не будет осаждено железо.

Осаждение считается законченным, когда железо выпадет в осадок в виде гидроокиси и на дне колбы останется небольшой избыток окиси цинка. Следует избегать большого избытка окиси цинка, так как при этом часть кобальта может быть увлечена в осадок.

По охлаждении раствора колбу доливают до метки водой, тщательно перемешивают, фильтруют через сухой фильтр в сухую мерную колбу на 250 *мл* до метки, переводят фильтрат в стакан на 500 *мл*, добавляют 15—20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, нагревают почти до кипения и осаждают 2%-ным раствором нитрозобетанафтола из расчета на один процент кобальта 10 *мл* 2%-ного раствора нитрозобетанафтола.

После выпадения темнокрасного осадка оставляют стоять при умеренном нагревании несколько часов (лучше оставить до следующего дня), затем фильтруют через беззольный фильтр, промывают сначала несколько раз теплой разбавленной соляной кислотой (1 : 4), а затем горячей водой.

Желтоватая окраска фильтрата при промывании осадка зависит от растворения избыточного нитрозобетанафтола и на результат анализа не влияет.

Фильтр с осадком осторожно сжигают в фарфоровом тигле, затем сильно прокаливают и взвешивают полученный Co_3O_4.

Содержание кобальта вычисляют по формуле

$$\% \ Co = \frac{a \cdot 100 \cdot 0{,}7344}{m},$$

где a — привес Co_3O_4 в *г*;

m — навеска в *г*;

0,7344 — фактор пересчета Co_3O_4 на кобальт.

Примечание. При содержании кобальта выше 8% ввиду непостоянства состава прокаленных окислов кобальта возможно получить немного заниженные результаты (в случае присутствия в окислах значительного количества CoO).

В таком случае для получения более точного результата полученный осадок следует растворить в соляной кислоте уд. в. 1,19, добавить 10 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, выпарить до паров серной кислоты и закончить определение при помощи электролиза.

15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРТООКСИХИНОЛИНА

(Для сталей с содержанием 1% Mo и выше)

Сущность метода основывается на свойстве молибдена образовывать в уксуснокислой среде с ортооксихинолином комплексное соединение состава $MoO_2(C_9H_6ON)_2$, после прокаливания переходящее в MoO_3:

$$Na_2MoO_4 + 2C_9H_7ON + 2CH_3COOH = MoO_2(C_9H_6ON)_2 + 2CH_3COONa + 2H_2O$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).
2. Соляная кислота (1 : 1).
3. Азотная кислота уд. в. 1,4.
4. 15%-ный раствор едкого натра.
5. 80%-ный раствор уксусной кислоты.
6. 5%-ный уксуснокислый раствор ортооксихинолина.

Ход анализа

Навеску стали в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в 30 *мл* серной кислоты (1 : 5); по растворении окисляют несколькими каплями азотной кислоты уд. в. 1,4, выпаривают до паров серной кислоты, разбавляют водой и отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту, а в случае присутствия в стали вольфрама — и вольфрамовую кислоту.

Фильтрат нейтрализуют раствором едкого натра, нагревают до кипения и осторожно через воронку вливают в мерную колбу на 500 *мл*, содержащую 100 *мл* 15%-ного горячего раствора едкого натра.

Раствор с осадком встряхивают, охлаждают, разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и отфильтровывают через сухой фильтр и воронку в сухую мерную колбу на 250 *мл* до метки; переносят фильтрат в стакан на 500 *мл*, подкисляют соляной кислотой, упаривают до 150 *мл*, добавляют едкого натра до щелочной реакции, а затем уксусной кислоты до слабокислой среды.

Раствор нагревают до 80° и осаждают молибден небольшим избытком 5%-ного уксуснокислого ортооксихинолина. Снова нагревают, пока осадок не скоагулирует, затем осадок отфильтровывают через беззольный фильтр и промывают несколько раз теплой водой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель и осторожно сжигают при температуре не выше 400° до трехокиси молибдена.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mo} = \frac{a \cdot 100 \cdot 0{,}665}{m},$$

где a — привес трехокиси молибдена в *г*;
m — навеска в *г*;
0,666 — фактор пересчета MoO_3 на молибден.

Примечание. Если в стали присутствует алюминий, то его следует отделить от молибдена аммиаком следующим образом. После отфильтровывания 250 *мл* щелочного раствора молибдата его подкисляют соляной кислотой до кислой реакции и в присутствии метилрота прибавляют аммиак до слабоаммиачного запаха. Нагревают 10—15 мин., фильтруют выделившуюся гидроокись алюминия, фильтрат слабо подкисляют соляной кислотой, упаривают до объема в 150 *мл* и далее осаждают молибден ортооксихинолином, как указано выше.

Если в стали присутствует ванадий, то перед осаждением железа, хрома и других элементов щелочью для осаждения вместе с ними и ванадия следует добавить 3 *г* соли закисного железа или 2 *г* сернистокислого натрия для достижения соотношения между закисным и окисным железом 1 : 1, так как это является условием, способствующим осаждению ванадия вместе с другими гидроокисями.

Плюмбатный метод

Сущность метода состоит в отделении молибдена от железа посредством раствора едкого натра и в дальнейшем осаждении молибдена уксуснокислым свинцом в виде молибденовокислого свинца.

При этом имеют место следующие реакции:

$$2Fe + Mo + 6HCl + 4HNO_3 = 2FeCl_3 + H_2MoO_4 + 4H_2O + 4NO$$

$$2FeCl_3 + H_2MoO_4 + 8NaOH = 2Fe(OH)_3 + Na_2MoO_4 + 6NaCl + 2H_2O$$

$$Na_2MoO_4 + 3HCl + CH_3 \cdot COONH_4 =$$
$$= H_2MoO_4 + 2NaCl + NH_4Cl + CH_3COOH$$

$$H_2MoO_4 + (CH_3COO)_2Pb = PbMoO_4 + 2CH_3COOH$$

Необходимые растворы

1. Соляная кислота, уд. в. 1,19 и 5%-ная соляная кислота.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. 15%-ный раствор едкого натра.
4. 1%-ный раствор уксуснокислого свинца.
5. 20%-ный раствор сернистокислого натрия.

Ход анализа (в отсутствии ванадия, вольфрама)

Навеску стали в 2 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в 40—50 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. По растворении окисляют азотной кислотой уд. в. 1,4 и кипятят до удаления окислов азота. Если в стали присутствует кремний в количестве более 0,5%, то выделившуюся кремневую кислоту следует отфильтровать. Затем избыток кислоты нейтрализуют 15%-ным раствором щелочи, нагревают до кипения и вливают в мерную колбу на 500 *мл*, содержащую 100 *мл* 15%-ного раствора щелочи, также нагретого до кипения.

Раствор перемешивают, охлаждают, доливают до метки, вновь тщательно перемешивают, отфильтровывают половину раствора в сухую мерную колбу на 250 *мл* до метки, что соответствует 1 *г* навески. Отфильтрованные 250 *мл* щелочного раствора переносят в стакан на 500 *мл*, подкисляют до кислой реакции соляной кислотой и кипятят для удаления углекислоты. Затем добавляют 10 *г* уксуснокислого аммония и, нагрев до кипения, добавляют по каплям 1%-ный раствор уксуснокислого свинца до небольшого избытка (приблизительно 20—30 *мл*) при постоянном помешивании до просветления раствора (большого избытка избегать).

Полноту осаждения проверяют добавлением к отстоявшемуся раствору двух-трех капель раствора уксуснокислого свинца. Кипятят раствор еще минут 15—20, затем осадку дают отстояться, после чего фильтруют его через плотный фильтр, промывают горячим 3%-ным раствором уксуснокислого аммония, высушивают, сжигают и осторожно прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле сначала до выгорания углерода, затем при температуре темнокрасного каления (не выше 600°) до постоянного веса.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mo} = \frac{a \cdot 0.2614 \cdot 100}{m},$$

где a — привес молибденовокислого свинца в *г*;
m — навеска в *г*;
0,2614 — фактор пересчета $PbMoO_4$ на молибден.

Примечание. При большом содержании молибдена для получения более точных результатов осадок лучше пересадить. Для этого его растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1), полученный раствор нагревают до кипения, прибавляют аммиака (1 : 1) до тех пор, пока выпадающий осадок не начнет с трудом растворяться. Затем прибавляют до 10 *г* уксуснокислого аммония для замещения всей соляной кислоты и несколько капель 1%-ного раствора уксуснокислого свинца для проверки полноты осаждения, кипятят 15 мин. и заканчивают определение, как указано выше.

Ход анализа (в отсутствии ванадия, но в присутствии вольфрама)

Навеску стали в 1 *г* растворяют в 50 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19; по растворении осторожно окисляют азотной кислотой уд. в. 1,4 до прекращения бурной реакции, быстро выпаривают до начала выпадения вольфрамовой кислоты, затем осторожно до густоты, после чего прибавляют 50 *мл* соляной кислоты (1 : 4), кипятят, дают постоять 15—20 мин., осадок отфильтровывают через фильтровальную массу и промывают 5%-ной соляной кислотой.

В полученном растворе определяют молибден посредством обработки раствором щелочи и осаждения уксуснокислым свинцом, как указано выше.

Ход анализа (в присутствии ванадия)

Обработку стали (до осаждения раствором щелочи) производят так же, как и при определении молибдена в стали в случае отсутствия ванадия и вольфрама.

После нейтрализации раствором щелочи избыточной кислоты добавляют в раствор 2 *г* сернистокислого натрия для восстановления половины трехвалентного железа до двухвалентного, так как только при этом условии возможно отделить от молибдена весь ванадий вместе с железом. Далее производят обработку раствором щелочи и заканчивают определение, как указано выше.

Примечание. В случае загрязнения осадка молибденовокислого свинца кремнием или вольфрамом производят очистку осадка следующим образом. Осадок обрабатывают в тигле 2—3 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, добавляют две капли азотной кислоты, уд. вес 1,4, упаривают, добавляют три-четыре капли соляной кислоты уд. в. 1,19, разбавляют водой. Осадки кремневой и вольфрамовой кислот отфильтровывают, промывают, сжигают и взвешивают. Полученный привес вычитают из первоначального веса осадка молибденовокислого свинца.

Сероводородный метод

Сущность метода заключается в осаждении молибдена сероводородом в кислой среде в виде сернистого молибдена и в последующем сжигании и прокаливании полученного осадка до трехокиси молибдена:

$$H_2MoO_4 + 3H_2S \rightarrow MoS_3 + 4H_2O$$

$$2MoS_3 + 9O_2 = 2MoO_3 + 6SO_2$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5)
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Серная кислота (1 : 100), насыщенная сероводородом.

Ход анализа

Навеску стали в 2—5 *г* растворяют при нагревании в стакане емкостью 500 *мл* в 50—70 *мл* серной кислоты (1 : 5). По растворении карбиды окисляют азотной кислотой уд. в. 1,4, добавляя ее по каплям. Раствор упаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, разбавляют 100 *мл* воды, нагревают до растворения солей, отфильтровывают кремнекислоту, осадок промывают 1%-ным раствором серной кислоты.

К фильтрату добавляют 5 *г* винной кислоты, нейтрализуют аммиаком, подкисляют серной кислотой (1 : 1) до кислой реакции и прибав-

ляют избыток ее в 10 *мл* на каждые 100 *мл* раствора. Нагревают до кипения и пропускают быстрый ток сероводорода в течение 10 мин. Затем разбавляют равным объемом горячей воды и продолжают пропускать ток сероводорода еще около 1—1½ час.

Отфильтровывают осадок сульфидов и серы через два слабых фильтра и промывают разбавленной серной кислотой (1 : 100), насыщенной сероводородом. Фильтр с осадком сначала подсушивают во взвешенном и прокаленном фарфоровом тигле, затем осторожно озоляют, сжигают и прокаливают при температуре не выше 400—450° (при темнокрасном калении) во избежание улетучивания молибдена.

Содержание молибдена вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Mo} = \frac{a \cdot 0{,}667 \cdot 100}{m},$$

где a — привес трехокиси молибдена в *г*;
m — навеска в *г*;
0,667 — фактор пересчета MoO_3 на молибден.

Примечание. Если полученный осадок трехокиси молибдена загрязнен примесями хрома, железа или меди, то для получения точного результата следует: а) провести переосаждение молибдена в виде $PbMoO_4$ или б) определить количество примесей для внесения соответствующей поправки.

а) Переосаждение молибдена уксуснокислым свинцом. Осадок сернистого молибдена с фильтром переносят в стакан, где производилось осаждение, приливают 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 3 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, нагревают до исчезновения черных точек, фильтруют и промывают 7—8 раз горячей водой, фильтрат нейтрализуют аммиаком, затем прибавляют еще несколько капель его, нагревают до кипения, отфильтровывают осадок гидроокисей железа и хрома и промывают его 6—7 раз горячей водой с несколькими каплями аммиака.

Фильтрат подкисляют уксусной кислотой, добавляют избыток ее (5—8 *мл* уксусной кислоты на каждые 100 *мл*) и затем осаждают молибден уксуснокислым свинцом, как указано выше.

б) Для определения примесей в осадке трехокиси молибдена его растворяют в тигле в 3—5 *мл* соляной кислоты и нескольких каплях азотной кислоты уд. в. 1,4; раствор переносят в стакан, добавляют аммиака (1 : 1) до небольшого избытка, нагревают, отфильтровывают осадок гидроокисей, промывают и сжигают. Вес прокаленного осадка вычитают из веса загрязненной трехокиси молибдена.

Если после обработки аммиаком раствор окажется голубого цвета, то следует определить содержание меди, для чего добавляют несколько капель раствора сернистого натра; выпавший осадок сернистой меди фильтруют, промывают, сжигают и прокаливают в виде окиси меди и привес вычитают из первоначального веса трехокиси молибдена.

Колориметрический метод

(Для сталей с содержанием не выше 1% Mo)

Сущность метода заключается в получении окрашенного комплексного соединения молибдена с роданистым калием и сравнении полученной окраски с окраской стандартного раствора молибдена.

Необходимые растворы

1. 10%-ный раствор роданистого калия.

2. Раствор хлористого олова: 250 *г* хлористого олова растворяют при нагревании в 200 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 до просветления, после чего прибавляют 800 *мл* дестиллированной воды. Для предупреждения окисления хлористого олова желательно добавить несколько кусочков металлического олова.

Ход анализа

Навеску стали в 1 *г* помещают в стакан емкостью 300—500 *мл*, растворяют 25—30 *мл* серной кислоты (1 : 5), окисляют добавлением 1—2 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и кипятят до появления паров серной кислоты. Затем охлаждают, разбавляют несколькими миллилитрами воды и нейтрализуют большую часть кислоты раствором едкого натра. В мерной колбе на 500 *мл* приготовляют 100 *мл* 15%-ного раствора едкого натра и нагревают до кипения.

В горячий раствор щелочи через воронку вливают из стакана горячий раствор анализируемой пробы, смывают стакан в эту же колбу горячей водой, взбалтывают, охлаждают и доливают водой до метки. Тщательно перемешав, фильтруют через сухую воронку и сухой фильтр в сухую колбочку часть раствора (приблизительно 100 *мл*). Отбирают пипеткой точно 10 или 25 *мл* полученного раствора, переносят в мерный цилиндр на 100 *мл*, подкисляют 20—25 *мл* серной кислоты (1 : 3), перемешивают. Затем добавляют 10 *мл* 10%-ного раствора роданистого калия, перемешивают, добавляют 10—15 *мл* раствора хлористого олова и снова перемешивают.

Появившуюся окраску сравнивают с окраской стандартного раствора молибдена, для чего в другой мерный цилиндр наливают соответственно 10—25 *мл* воды, 20—25 *мл* серной кислоты (1 : 3), 10 *мл* роданистого калия и 10 *мл* раствора хлористого олова; перемешивают и добавляют стандартный раствор молибденовой соли из микробюретки до тех пор, пока окраска в обоих цилиндрах станет одинакова.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mo} = \frac{a \cdot b \cdot T_{\text{Mo}} \cdot 100}{n \cdot m},$$

где a — количество стандартного раствора молибдена в *мл*;
b — объем испытуемого раствора в *мл*;
n — объем стандартного раствора в *мл*;
m — навеска, взятая для колориметрии;
T_{Mo} — титр молибденового стандартного раствора, выраженный в граммах молибдена.

Приготовление стандартного раствора молибдена см. титрованные растворы.

Пример расчета. При навеске стали в 1 *г* из мерной колбы на 500 *мл* было отобрано 25 *мл*

$$m = \frac{1 \cdot 25}{500} = 0{,}05 \text{ г}.$$

Колориметрический метод без применения щелочи

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. 5%-ный раствор роданистого аммония или калия.
4. Раствор хлористого олова: 25 *г* $SnCl_2$ растворяют в 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и разбавляют 120 *мл* горячей воды.

Ход анализа

0,1 *г* стали растворяют в 15 *мл* серной кислоты (1 : 1), по растворении металла добавляют по каплям азотную кислоту (1 : 1) и выпаривают до появления паров SO_3. Остаток смачивают 1—2 *мл* воды и

повторяют выпаривание досуха. После этого в охлажденный стакан прибавляют 15 *мл* воды и по растворении солей содержимое стакана переливают в градуированный цилиндр, добавляют 5 *мл* 5%-ного раствора роданистого калия и 10 *мл* хлористого олова. После тщательного перемешивания сравнивают полученную окраску с окраской эталонного раствора.

Для эталонного раствора отбирают навеску стали-нормали в 0,1 *г* и растворяют в тех же условиях. Желательно брать эталон с меньшим содержанием молибдена, и тогда окраску испытуемого раствора уравнивают с окраской эталонного раствора простым разбавлением водой испытуемого раствора.

Пример. Сталь с содержанием 0,20% молибдена разбавлена до 40 *мл*. Испытуемая сталь разбавлена до 55 *мл*. Следовательно, в испытуемом образце содержание молибдена выражается $0{,}05 \times 55 = 0{,}275\%$.

Примечание. При отсутствии стали-нормали берут углеродистую сталь без молибдена, растворяют в таком же количестве и в тех же условиях, как испытуемую, а затем добавляют стандартный раствор молибдена до уравнивания окраски с испытуемым раствором.

Стандартный раствор молибдена

1,72 *г* молибденовокислого натрия растворяют в 25 *мл* соляной кислоты (1 : 1), раствор разбавляют водой до 2 *л*; 1 *мл* полученного раствора соответствует 0,00022 молибдена.

Определение молибдена в присутствии хрома проводят добавлением хромокалиевых квасцов к раствору углеродистой стали. При отсутствии в лаборатории хромокалиевых квасцов полученную окраску роданистого молибдена извлекают эфиром и измерение с эталонным раствором проводят только в эфирных слоях.

Раствор хромокалиевых квасцов

25 *г* хромокалиевых квасцов растворяют в 250 *мл* серной кислоты (1 : 1) и нагревают до тех пор, пока фиолетовый цвет раствора не перейдет в зеленый. По охлаждении раствор доливают до 1 *л* дистиллированной водой; 1 *мл* раствора соответствует 0,0025 *г* хрома.

Раствор углеродистой стали

16,66 *г* стали, не содержащей молибдена, растворяют в 533 *мл* серной кислоты (1 : 1); по растворении вводят 200 *мл* 4%-ного раствора перманганата и кипятят в течение 15—20 мин. Охлажденный раствор доливают до 1 *л* дистиллированной водой.

Навеску стали в 0,25 *г* растворяют в 20 *мл* серной кислоты (1 : 5) и по растворении приливают 3 *мл* 4%-ного раствора перманганата. В случае выпадения двуокиси марганца необходимо ее растворить, приливая осторожно 0,5 *мл* раствора соли Мора. Для удаления небольших количеств меди в окисленный раствор приливают 15 *мл* горячей воды и кладут кусочек железной проволоки (весом 0,2—0,3 *г*), покрывают раствор воронкой и кипятят в течение 5 мин.

При содержании в стали более 0,5 *г* меди кипячение продолжают не менее 10 мин., вводя при этом в раствор еще около 10—12 *мл* горячей воды. Горячий раствор тотчас же фильтруют через фильтр с белой лентой. Осадок промывают 3 раза 5%-ным раствором серной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры и переливают в мерный цилиндр емкостью 100 *мл*. В другой мерный цилиндр наливают 15 *мл* типового раствора стали при навеске в 0,25 *г* и 11 *мл* при

навеске 0,1 *г*. Затем к стандартному раствору стали приливают от 2 до 10 *мл* типового раствора молибдена (в зависимости от предполагаемого количества молибдена в испытуемой стали) и такое количество раствора хромокалиевых квасцов, которое приблизительно соответствовало бы содержанию хрома во взятой для определения навеске испытуемой стали. В каждый цилиндр приливают по 10 *мл* 5%-ного раствора KCNS и содержимое их хорошо перемешивают, затем добавляют туда же по 10—15 *мл* раствора хлористого олова. После этого окраску в цилиндрах уравнивают, добавляя воду или 10%-ную серную кислоту.

16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Определение алюминия с применением ртутного катода

(Метод для арбитражных анализов)

Сущность метода заключается в том, что алюминий предварительно отделяют от сопутствующих элементов — хрома, железа, никеля и других — электролизом с ртутным катодом.

Метод основан на следующем принципе: водород в ряду напряжений металлов выделяется ранее вышестоящих элементов. Как бы ни повышали напряжение, металлы с отрицательным потенциалом не смогут выделиться на катоде, окруженном газовой оболочкой водорода, или будут выделяться частично. Величина ЭДС (напряжение), при которой начинается выделение водорода, сильно зависит от материалов электродов. Она — наибольшая для ртутных электродов и достигает 0,78 V при сравнении с напряжением на платинированной платине, принимаемым равным нулю. Это так называемое водородное перенапряжение.

Благодаря водородному перенапряжению делается возможным осаждение менее благородных металлов, чем водород (амальгамы образуют все металлы, стоящие выше водорода, до цинка включительно). При выделении металлов на ртути образование амальгамы уменьшает электролитическую упругость растворения их, вследствие чего уменьшается и потенциал выделения металла. Это способствует выделению на катоде металлов, обладающих высокими потенциалами. Благодаря этим двум факторам — высокому перенапряжению водорода и уменьшению упругости растворения металла, осаждаемого на ртути,— создается возможность выделения на ртути металлов более электроотрицательных.

При электролизе с ртутным катодом в растворе, содержащем разбавленную серную кислоту, такие элементы, как алюминий, титан, цирконий, ванадий и бериллий быстро отделяются от железа, хрома, никеля, кобальта, олова и молибдена; которые осаждаются на ртутном катоде.

Определение алюминия может быть закончено двумя способами:

1) осаждением аммиаком в виде гидроокиси $Al(OH)_3$;

2) осаждением с помощью ортооксихинолина в виде комплексного соединения $Al(C_9H_6ON)_3$. Полученный осадок после промывания прокаливают до Al_2O_3 или же определение заканчивают бромометрическим путем.

Основные реакции, происходящие при анализе, следующие:

1) при осаждении аммиаком:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

2) при осаждении ортооксихинолином:

$$AlCl_3 + 3C_9H_7ON + 3CH_3COONH_4 =$$
$$= Al(C_9H_6ON)_3 + 3CH_3COOH + 3NH_4Cl$$

3) при титровании $Al(C_9H_6ON)_3$ бромат-бромидом

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$
$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5Br_2ON + 2HBr$$
$$Br_2 + 2KJ = 2KBr + J_2$$
$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Для электролиза с ртутным катодом применяют воронку Кейна (см. фиг. 1) объемом 200 *мл*. Внутри воронки помещается трубка *К*, высотой 2,5 *см*, предназначенная для сливания испытуемого раствора.

Воронку и трубку *К* заполняют ртутью так, чтобы уровень ее был на 2 *мм* ниже конца трубки. От отрицательного полюса аккумулятора проводят медную проволоку и опускают в отвод воронки, куда предварительно наливают ртуть.

Платиновая пластинка или платиновая проволока, свернутая в спираль, служит анодом. Ее присоединяют к положительному полюсу аккумулятора и помещают на расстоянии 1 *см* от поверхности ртути.

Объем испытуемого раствора должен быть около 70—80 *мл* и кислотность его не более 1—1,5%-ной серной кислоты.

Электролиз производят при 4—5 А и 4—5 V.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 10).
2. Соляная кислота (1 : 1).
3. Аммиак (25%).
4. Метилрот (0,1%-ный раствор).
5. Хлористый аммоний.
6. 0,1*N* раствор бромат-бромида.
7. 0,1*N* раствор тиосульфита.
8. 0,1%-ный водный раствор индигокармина.
9. 10%-ный раствор иодистого калия.
10. Раствор крахмала.
11. 5%-ный раствор уксуснокислого ортооксихинолина.

Определение алюминия с помощью аммиака

(Метод применим для сталей, не содержащих титана, ванадия и других не осаждаемых на ртутном катоде элементов)

Ход анализа

0,5 *г* стали растворяют в 20 *мл* серной кислоты (1 : 10) и 10 *мл* соляной кислоты (1 : 1), окисляют азотной кислотой по каплям и выпаривают раствор до появления паров SO_3. Остаток обрабатывают 50 *мл* горячей воды и отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту [1]. Фильтрат упаривают до объема 75 *мл*. Избыток кислоты нейтрализуют аммиаком и подвергают электролизу на ртутном катоде. Обесцвеченный раствор после испытания на отсутствие железа (проба капельной реак-

[1] Если в тигле после удаления кремневой кислоты остается белый осадок, то его сплавляют с пиросернокислым калием и присоединяют к основному фильтрату.

цией красной кровяной солью на отсутствие синего пятна турнбулевой сини)[1] сливают в стакан и тщательно промывают водой, не размыкая тока.

При навеске стали 0,5 *г* электролиз продолжается 1—1,5 час. Электролит переводят в стакан. К раствору прибавляют 3 *г* хлористого аммония, нагревают до кипения и в присутствии метилрота осаждают алюминий аммиаком. Гидроокись алюминия, выделенная из сернокислого раствора, очень трудно переходит в окись, поэтому полученную гидроокись растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение алюминия аммиаком. При переосаждении гидроокись алюминия вполне очищается от следов марганца. Осадок прокаливают до постоянного веса при температуре около 1200°. Окись алюминия гигроскопична, что необходимо учитывать при взвешивании.

Определение алюминия при помощи ортооксихинолина

а) По окончании электролиза с ртутным катодом к раствору добавляют 2 *г* персульфата аммония и кипятят до осаждения двуокиси марганца.

Осадок гидрата двуокиси марганца отфильтровывают и промывают холодной водой. К полученному фильтрату в присутствии метилрота добавляют аммиак до слабощелочной реакции, затем соляную кислоту до покраснения раствора и вводят избыток ее в 2 капли. В полученном растворе осаждают алюминий избытком оксихинолина из расчета 20 *мл* 5%-ного уксуснокислого раствора ортооксихинолина на 1% Al.

После этого, добавив 20%-ный раствор уксуснокислого аммония до выпадения осадка и еще избыток его в 25 *мл*, раствор нагревают до 80° на электрической плите, покрытой асбестом. Выпавшему осадку дают отстояться и затем отфильтровывают через фильтр средней плотности и промывают теплой водой до полного обесцвечивания промывных вод. Осадок прокаливают с высушенной щавелевой кислотой до постоянного веса при температуре около 1200° и взвешивают в виде Al_2O_3.

Содержание алюминия вычисляют по формуле

$$\% \text{ Al} = \frac{a \cdot 0{,}5291 \cdot 100}{m},$$

где a — вес осадка Al_2O_3 в *г*;

m — навеска в *г*;

0,5291 — фактор пересчета окиси алюминия на алюминий.

б) Определение может быть закончено и объемным путем. Для этого осадок, тщательно промытый от избытка ортооксихинолина, растворяют в 30—50 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), собирая раствор в колбу емкостью 300 *мл* с притертой пробкой; приливают к охлажденному раствору из бюретки избыток бромат-бромида (6) в присутствии индигокармина до пожелтения от избытка выделившегося брома, закрывают колбу пробкой и оставляют стоять 3—5 мин., потом добавляют 20 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия и титруют выделившийся иод 0,1N раствором гипосульфита в присутствии крахмала до исчезновения синего окрашивания.

Содержание алюминия вычисляют по формуле

$$\% \text{ Al} = \frac{(a - bc)\,K \cdot 100 \cdot 0{,}000225}{m},$$

[1] Проба раствора также с роданистым аммонием.

где a — количество бромат-бромида, введенного в испытуемый раствор, в *мл*;

b — количество гипосульфита, затраченного на титрование выделившегося иода, в *мл*;

c — соотношение растворов бромат-бромида и гипосульфита (см. титрованные растворы);

K — поправка на нормальность раствора (1 *мл* 0,1 N раствора бромат-бромида соответствует 0,000225 *г* алюминия);

m — навеска в *г*.

Вышеуказанным путем могут проводиться арбитражные анализы с учетом, однако, влияния всех специальных примесей, содержащихся в стали (см. ниже).

Определение алюминия при серийных анализах

Для серийных анализов удобнее большую часть двухвалентного железа предварительно удалить путем обработки испытуемого раствора двууглекислым натрием[1].

В осадок от бикарбоната переходят хром, алюминий, титан и меньшая часть железа. Промытый осадок растворяют в разбавленной серной кислоте и подвергают электролизу с ртутным катодом.

Ход анализа

Навеску стали в 1 *г* растворяют в колбе Эрленмейера в 20 *мл* 10%-ной серной кислоты; колбу накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения стружки. Раствор разбавляют 100 *мл* горячей воды и осторожно приливают из бюретки 8%-ный раствор двууглекислого натрия до появления неисчезающего осадка гидроокиси железа; после добавляют еще излишек 4—5 *мл* двууглекислого натрия. Содержимое колбы накрывают часовым стеклом и кипятят 1 мин. Осадок отфильтровывают через слабый фильтр с бумажной массой.

Осадок на фильтре растворяют в горячей смеси серной и азотной кислот. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, разбавляют водой до объема 70—75 *мл* и подвергают электролизу с ртутным катодом.

Двууглекислый натрий должен быть химически чистым и перед употреблением необходимо проверить его на содержание примесей и алюминия.

Открытие и устранение влияния примесей

После электролиза к сернокислому раствору приливают 3 *мл* 3%-ной перекиси водорода и 1 *мл* фосфорной кислоты. В случае присутствия титана раствор окрашивается в желтый цвет; при наличии ванадия от образования надванадиевой кислоты появляется буро-красная окраска. Прибавляют к окрашенному раствору несколько капель плавиковой кислоты, от действия которой или разрушается окраска титана и остается только окраска от ванадия, или раствор обесцвечивается, если ванадия нет. Испытание с плавиковой кислотой следует производить в стаканах во избежание порчи стеклянных цилиндров Эггерца.

Когда в стали присутствуют одновременно титан и алюминий, то при малом содержании первого элемента раствор переливают в мерную колбу. Аликвотную часть раствора испытывают на титан колориметрическим путем по Велеру; в оставшемся растворе выделяют аммиаком

[1] Большая часть железа может быть предварительно удалена эфиром (см. определение кобальта в сталях).

гидроокиси алюминия и титана. После прокаливания из суммы окислов $Al_2O_3 + TiO_2$ вычитают найденное количество титана, перечисленное на окись титана (фактор —1,67), и находят содержание окиси алюминия.

Определение алюминия в присутствии титана и ванадия

Хром и железо отделяют, как описано выше, электролизом с ртутным катодом. В оставшемся сернокислом растворе осаждают титан и ванадий при помощи купферрона и, наконец, в полученном фильтрате определяют алюминий. При незначительном содержании алюминия (менее 0,5%) купферрон разрушают кипячением раствора с азотной кислотой и алюминий осаждают аммиаком или ортооксихинолином. При содержании алюминия более 0,5% алюминия осаждают в присутствии купферрона при помощи ортооксихинолина.

Ход анализа

а) **Осаждение алюминия действием аммиака.** По удалении из сернокислого раствора стали хрома и железа при помощи электролиза раствор переливают в стакан емкостью 500 *мл* и сгущают до объема 150 *мл*. К охлажденному до 10—15° раствору добавляют 20 *мл* серной кислоты (1 : 1) и 6%-ного раствора купферрона до появления белого быстро исчезающего осадка.

Раствор с выпавшим осадком оставляют отстаиваться в холодной проточной воде в течение 30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают 15 раз серной кислотой (2 : 100), содержащей 20 *мл* купферрона на 1 *л* этой кислоты.

Фильтрат кипятят с 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 до появления паров серной кислоты. По охлаждении к остатку добавляют снова 10—15 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и повторяют выпаривание раствора до появления паров серной кислоты (для полного разрушения купферрона).

В охлажденный стакан добавляют 100 *мл* горячей воды, 2 капли метилрота и осаждают алюминий аммиаком. Раствор с выпавшим осадком гидрата окиси алюминия нагревают до кипения и оставляют отстаиваться в теплом месте 1 час. Осадок отфильтровывают, промывают водой[1] и прокаливают до Al_2O_3. Если кремневая кислота не была удалена в начале анализа, то прокаленный осадок Al_2O_3 обрабатывают плавиковой и серной кислотами с целью проверки его на чистоту.

б) **Осаждение алюминия при помощи ортооксихинолина.** К фильтрату после удаления титана и ванадия купферроном добавляют аммиак, оставляя раствор слабокислым, и 30—40 *мл* 5%-ного уксуснокислого раствора ортооксихинолина. Затем вводят аммиак (1 : 1) до щелочной реакции и, наконец, избыток 25%-ного аммиака по 5 *мл* на каждые 100 *мл* раствора. Раствор оставляют в теплом месте для получения кристаллического плотного осадка.

По охлаждении раствор фильтруют через бумажный фильтр и промывают водой. Фильтрат проверяют на полноту осаждения. Под конец осадок промывают несколько раз холодной водой, прокаливают до окиси алюминия и взвешивают в виде Al_2O_3.

Определение алюминия в специальных сталях при помощи аммиака или ортооксихинолина с предварительным отделением сопутствующих элементов едкой щелочью

В солянокислом растворе стали алюминий переводят при помощи едкой щелочи в алюминат; железо и хром отделяются в виде гидроокисей.

[1] Лучше промывать 2%-ным раствором NH_4Cl.

Реакции выражаются следующими уравнениями:

$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl$$
$$AlCl_3 + 3KOH = Al(OH)_3 + 3KCl$$
$$Al(OH)_3 + KOH = KAlO_2 + 2H_2O$$

Раствор алюминатов подкисляют соляной кислотой и алюминий выделяют при помощи аммиака в виде гидроокиси $Al(OH)_3$ или же оксихинолином в виде комплексного соединения $Al(C_9H_6ON)_3$:

$$KAlO_2 + 4HCl = AlCl_3 + KCl + 2H_2O$$
$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$
$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$
$$AlCl_3 + 3C_9H_7ON + 3CH_3COONH_4 =$$
$$= Al(C_9H_6ON)_3 + 3CH_3COOH + 3NH_4Cl$$

Ход анализа

Навеску стали в 1—2 *г* помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 30—50 *мл* соляной кислоты (1 : 2); по растворении стружки окисляют раствор азотной кислотой, прибавляя последнюю по каплям до прекращения вспенивания жидкости. По удалении окислов азота кипячением раствор разбавляют 50 *мл* горячей воды и нейтрализуют избыточную кислоту щелочью. Слабокислый раствор нагревают до кипения и переливают по каплям в мерную колбу емкостью 500 *мл*, содержащую 100 *мл* 15%-ного раствора горячей щелочи. После тщательного перемешивания и охлаждения раствор дополняют водой до метки.

Через сухой складчатый фильтр отбирают в сухую мерную колбочку емкостью 250 *мл* половину щелочного раствора, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции и кипятят 20—30 мин. для разрушения алюминатов. Затем, добавив 5 *г* хлористого аммония, осаждают алюминий аммиаком в присутствии трех капель метилрота и раствор кипятят 1—2 мин. Выпавший осадок гидроокиси алюминия отфильтровывают, промывают теплой водой, содержащей 2 *г* хлористого аммония на 100 *мл* воды, и прокаливают до постоянного веса.

Содержание алюминия вычисляют по формуле

$$\% \text{ Al} = \frac{a \cdot 0{,}5291 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес Al_2O_3 в *г*;
0,5291 — фактор пересчета Al_2O_3 на алюминий;
m — навеска в *г*.

Определение алюминия, переведенного в алюминат, может быть закончено с применением оксихинолина. Для этого раствор алюминатов, выделенный по вышеуказанному способу, подкисляют соляной кислотой, прибавляют избыток в 2 капли и сгущают раствор до объема 100—120 *мл*. Затем приливают 15 *мл* 5%-ного уксуснокислого раствора оксихинолина, по каплям нейтрализуют раствор аммиаком до слабощелочной реакции и добавляют избыток его в 5 *мл*. При этом алюминий осаждается в виде желто-зеленого осадка.

Раствор нагревают до 70° и оставляют стоять 15 мин. на плите при той же температуре. Осадок оксихинолата алюминия отфильтровывают и промывают горячей водой до полного обесцвечивания промывных вод. После этого осадок вместе с фильтром сушат и прокаливают с

высушенной щавелевой кислотой до постоянного веса при 1200° или же, не прокаливая, растворяют осадок в соляной кислоте и заканчивают определение титрованием бромат-бромидом (как описано выше).

Примечания. 1. Ввиду возможности частичного осаждения оксихинолином вместе с алюминием ванадия рекомендуется определение алюминия в сталях, содержащих ванадий, проводить весовым путем и полученные осадки Al_2O_3 проверять на содержание ванадия путем обработки окиси алюминия щелочью и последующего колориметрического определения ванадия.

Полученное содержание ванадия пересчитывают на пятиокись ванадия и вычитают из суммы $Al_2O_3 + V_2O_5$. Разность будет выражать истинное содержание Al_2O_3.

2. В сталях, содержащих молибден и алюминий, необходимо предварительно удалить молибден с помощью сероводорода, для чего щелочный раствор алюминатов подкисляют серной кислотой, нагревают до кипения и осаждают молибден сероводородом. Через полчаса после пропускания сероводорода прибавляют в раствор 10—15 *мл* 0,1*N* раствора иода и снова пропускают сероводород в течение полутора часов. В фильтрате после удаления сернистого молибдена осаждают алюминий оксихинолином.

Если работа с сероводородом невозможна, то алюминий осаждают аммиаком из кислого раствора, как указано выше. Для количественного отделения от молибдена осадок гидроокиси алюминия растворяют в соляной кислоте и снова повторяют осаждение алюминия аммиаком.

3. При выделении алюминия с помощью аммиака из раствора алюминатов необходимо предварительно подкислить щелочный раствор алюминатов соляной кислотой и кипятить 20—30 мин. до полного разрушения алюминатов.

4. При осаждении алюминия аммиаком раствор кипятят 2 мин. и немедленно отфильтровывают осадок гидроокиси алюминия.

5. Прокаливание осадка гидроокиси алюминия необходимо вести при температуре 1000° и выше до получения постоянного веса.

6. Прокаливание осадка комплексного соединения алюминия с оксихинолином рекомендуется производить сначала осторожно при добавлении щавелевой кислоты во избежание потерь.

7. При объемном определении алюминия при помощи бромат-бромида кислотность раствора должна быть 15—20%. Если при прибавлении иодистого калия не выпадает коричневый осадок, то добавляют еще иодистого калия.

При содержании алюминия выше 1% рекомендуется определение вести объемным путем, потому что прокаливание большого осадка Al_2O_3 может привести к большим ошибкам.

8. Щелочь должна быть свободна от алюминия.

9. При употреблении щелочи, загрязненной алюминием, необходимо знать количество последнего. Для этого готовят 15%-ный раствор щелочи и определяют в ней содержание алюминия с помощью аммиака. Найденное количество алюминия вычитают при расчете.

Такой метод введения поправки возможен при определении большого количества алюминия в том случае, когда поправка незначительна. Если же величина поправки превышает определяемое содержание алюминия, тогда определение следует провести путем отделения примесей от алюминия электролизом с ртутным катодом (описание метода см. выше).

Разделять элементы с применением ртутного катода при отсутствии специального прибора можно в химическом стакане, на дно которого наливают слоем в 1 *см* ртуть, в которую опускают платиновую проволоку, присоединенную к отрицательному полюсу аккумулятора. К положительному полюсу аккумулятора присоединяют платиновую спираль или платиновую крышку на проволоке так, чтобы поверхность крышки или спирали находилась на 1 *см* от поверхности ртути.

По окончании электролиза испытуемый раствор сливают сифоном, не размыкая тока, и промывают воронку до нейтральной реакции водой, остающейся в воронке над ртутью.

17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ

Определение бериллия с применением ртутного катода

Сталь растворяют в серной кислоте. Железо, никель, хром, медь и другие элементы удаляют электролизом из сернокислого раствора с

ртутным катодом. В растворе остается бериллий, который осаждают аммиаком в виде гидроокиси бериллия $Be(OH)_2$. Осадок прокаливают, охлаждают и взвешивают в виде окиси бериллия (BeO).

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Серная кислота уд. в. 1,84.
4. Аммиак.
5. 5%-ный уксуснокислый раствор оксихинолина.

Ход анализа

Навеску стали в 1 *г* помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1). По окончании бурной реакции добавляют по каплям 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4. Раствор выпаривают до малого объема (5 *мл*), охлаждают и, прибавив 3 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, продолжают выпаривание до появления паров серной кислоты.

С появлением паров серной кислоты нагревание продолжают не более 3 мин. Стакан снимают с плиты, охлаждают и приливают 50 *мл* горячей воды. Раствор выдерживают на плите до растворения солей, избегая кипячения, и отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту. Осадок промывают 8 раз теплой водой, фильтрат сгущают до объема 60 *мл* и избыток кислоты нейтрализуют насыщенным раствором соды. После нейтрализации приливают 1 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84.

Прозрачный раствор вливают в сосуд Кейна для электролиза с ртутным катодом. Электролиз проводят, как описано при определении алюминия в сталях. По окончании электролиза раствор сливают в стакан и тщательно смывают сосуд. В нагретом до кипения растворе бериллий осаждают аммиаком, приливая последний до яснощелочной реакции. Раствор кипятят 1 мин. Осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором азотнокислого аммония и прокаливают до постоянного веса и взвешивают в виде окиси бериллия. Если по цвету еще не прокаленного осадка гидроокиси бериллия можно установить его загрязнение железом или марганцем, то для отделения марганца достаточно до прокаливания осадка (гидроокиси бериллия) растворить его в соляной кислоте и переосадить бериллий аммиаком.

Очистка осадка окиси бериллия. Если после прокаливания замечают, что осадок загрязнен, то его сплавляют в фарфоровом тигле с 1 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты. Раствор переливают в мерную колбу на 100—200 *мл*, доливают водой до метки и делят на две части. В одной порции определяют марганец персульфатным методом, во второй порции — железо колориметрическим методом с роданистым аммонием.

Метод основан на образовании роданового железа при смешивании растворов солей трехвалентного железа и роданистого калия:

$$FeCl_3 + 3KCNS \rightleftarrows 3KCl + Fe(CNS)_3$$

В присутствии железа раствор приобретает кровяно-красное окрашивание.

Колориметрическое определение железа. Вторую порцию раствора в 25 *мл* подкисляют 25 *мл* соляной кислоты (1 : 1), переливают в мерную колбу на 100 *мл* и дополняют водой до метки. Тщательно перемешав, отбирают пипеткой 10 *мл* раствора в колориметрический цилиндр объ-

емом 100 *мл*, приливают в него 10 *мл* 10%-ного раствора роданистого аммония или калия и дополняют водой до объема 100 *мл*. В другой колориметрический цилиндр такой же емкости вводят столько же роданистого аммония или калия, 5 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и, по прибавлении 80 *мл* воды, приливают из бюретки стандартный раствор хлорного железа, содержащего 0,0001 *г* железа в 1 *мл* раствора, до тех пор, пока окраски в обоих цилиндрах не будут одинаковы.

Найденное количество железа пересчитывают на окись железа и вычитают из веса загрязненной окиси бериллия.

Содержание бериллия вычисляют по формуле

$$\% \text{ Be} = \frac{a \cdot 0{,}3605 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес окиси бериллия в *г*;
0,3605 — фактор пересчета окиси бериллия на бериллий;
m — навеска в *г*.

Определение бериллия в присутствии специальных элементов

В присутствии алюминия. Если сталь содержит алюминий и бериллий, то оба элемента после электролиза с ртутным катодом остаются в растворе и оба осаждаются аммиаком.

В таком случае предварительно осаждают алюминий ортооксихинолином в уксуснокислом растворе, а в фильтрате после разрушения ортооксихинолина кипячением с азотной кислотой бериллий осаждают аммиаком, как обычно.

Анализ ведут так. После электролиза раствор с промывными водами сгущают до объема 100 *мл*, потом в подогретый до 60° раствор приливают 20—30 *мл* 5%-ного уксуснокислого раствора ортооксихинолина (для 0,3% алюминия требуется 1 *мл* реактива). После перемешивания жидкости медленно вливают 15%-ный раствор уксуснокислого аммония до появления неисчезающего осадка и затем для полного осаждения прибавляют избыток его в 30 *мл*.

Раствор оставляют отстаиваться в теплом месте на 20 мин., затем охлаждают, фильтруют и промывают осадок водой до полного исчезновения окраски в промывных водах. Фильтрат сгущают до объема в 30 *мл*, прибавляют 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и выпаривают, избегая кипячения, до объема в 5 *мл*. К остатку приливают еще 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и выпаривание раствора повторяют до образования сиропа. К остатку приливают 30 *мл* воды.

Если раствор будет иметь бурую окраску от оставшихся органических веществ, то снова приливают азотную кислоту уд. в. 1,4 и выпаривание повторяют. К остатку приливают 30 *мл* горячей воды и, когда соли растворятся, приливают аммиак в избытке и нагревают 1 мин. Раствор охлаждают, фильтруют через слабый фильтр с белой лентой, промывают 1%-ным раствором азотнокислого аммония, прокаливают и взвешивают, как окись бериллия.

В присутствии титана и ванадия. Если в сталях одновременно с бериллием присутствуют титан и ванадий, то после отделения железа с ртутным катодом в растворе остаются бериллий, титан и ванадий. При осаждении бериллия аммиаком оба эти элемента будут мешать количественному определению бериллия. В подобных случаях при наличии двух элементов (титана и ванадия) или одного из них необходимо предварительное отделение купферроном. В фильтрате после кипячения его с азотной кислотой для разрушения органических веществ бериллий осаждают аммиаком.

Анализ ведут так. В сернокислый раствор после электролиза прибав-

ляют 1—1,5 *г* персульфата аммония, кипятят раствор и охлаждают. Если выпадает осадок гидрата двуокиси марганца, то его отфильтровывают и промывают водой. Холодный фильтрат подкисляют серной кислотой по 5 *мл* на каждые 100 *мл* его объема и осаждают титан и ванадий 6%-ным избытком водного раствора купферрона на холоду. Спустя 30 мин. раствор фильтруют через 9-сантиметровый фильтр, покрытый слоем бумажной массы, и промывают осадок 1%-ной серной кислотой, содержащей 20 *мл* раствора купферрона на 1 *л* разбавленной кислоты.

Фильтрат сгущают до объема 20 *мл*, приливают 15 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении к остатку приливают еще 10 *мл* азотной кислоты и выпаривание раствора повторяют до появления паров серной кислоты. К охлажденному остатку приливают 50 *мл* горячей воды и аммиак до щелочной реакции. Раствор кипятят 1 мин., охлаждают и фильтруют. Осадок гидроокиси бериллия промывают и прокаливают так же, как описано выше.

18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ
(Фосфатный метод)

Цирконий отделяют от остальных компонентов стали при помощи фосфата аммония в виде $Zr(HPO_4)_2$, который затем прокаливанием переводят в ZrP_2O_7.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота уд. в. 1,19.
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Аммиак.
4. 20%-ный раствор сульфита натрия.
5. 20%-ный раствор фосфорнокислого аммония.
6. 5%-ный раствор азотнокислого аммония.
7. Плавиковая кислота.
8. Серная кислота (1 : 3).
9. Сода для сплавления.

Ход анализа

Навеску стали в 3—5 *г* (в зависимости от содержания циркония) растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в 60—100 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и окисляют 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Раствор нагревают до удаления окислов азота, разбавляют водой до объема 200 *мл*, нейтрализуют аммиаком до появления мути и эту муть растворяют снова соляной кислотой, приливаемой по каплям. Затем приливают для восстановления железа 50 *мл* 20%-ного раствора сульфита натрия и 30 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Раствор подогревают до 50—60° и осаждают цирконий 50 *мл* 20%-ного раствора фосфорнокислого аммония.

Раствор оставляют отстаиваться 30 мин. при температуре 60°, а затем по охлаждении отфильтровывают, осадок промывают 20 раз 5%-ным раствором азотнокислого аммония и прокаливают в фарфоровом тигле при невысокой температуре (500—600°). Затем осадок переносят в платиновый тигель. Остаток обливают 2 *мл* серной кислоты (1 : 3) и 2—3 *мл* плавиковой кислоты.

Содержимое тигля нагревают до появления густых паров серной кислоты. С момента появления паров серной кислоты тигель выдерживают на плите 2 мин. После этого тигель снимают с плиты, добавив воды,

раствор из тигля переливают в стакан на 300 *мл*, тигель споласкивают соляной кислотой и водой. К полученному раствору добавляют 5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 20 *мл* 20%-ного раствора фосфорнокислого аммония. После тщательного перемешивания в течение 10 мин. раствор оставляют отстаиваться, как указано выше.

После отфильтровывания осадка фосфата аммония и промывания не менее 15 раз 5%-ным раствором азотнокислого аммония осадок прокаливают в платиновом тигле сначала осторожно при температуре 600°, а затем температуру повышают до 1000°. По охлаждении тигля взвешивают осадок ZrP_2O_7.

Содержание циркония вычисляют по формуле

$$\% \ Zr = \frac{a \cdot 0{,}3439 \cdot 100}{m},$$

где a — найденный привес осадка ZrP_2O_7 в *г*;
m — навеска в *г*;
0,3439 — фактор пересчета ZrP_2O_7 на цирконий.

Определение циркония в присутствии специальных элементов

а) **В присутствии титана.** В присутствии титана осадок пирофосфата циркония бывает загрязнен небольшими количествами титана. Для введения поправки на загрязнение осадка пирофосфата циркония титаном прокаленный осадок сплавляют с 2 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты. В полученном растворе определяют содержание титана колориметрическим способом с перекисью водорода. Полученное количество титана перечисляют на $Ti_2P_2O_9$, умножая его на 3,16 и вычитая из найденного суммарного веса фосфатов (Zr + Ti). Полученную разность перечисляют на цирконий умножением на фактор 0,3439.

б) **В присутствии вольфрама.** В сталях, содержащих вольфрам, цирконий осаждают так же, как указано выше. Для очищения осадка циркония фосфата от вольфрама после прокаливания его в платиновом тигле сплавляют с 6—8 *г* углекислого натрия и растворяют в 100 *мл* горячей воды. Осадок цирконата натрия отфильтровывают и тщательно промывают 5%-ным раствором азотнокислого аммония, затем прокаливают в том же платиновом тигле и сплавляют с 2 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 50 *мл* горячей воды, добавляют 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и в полученном прозрачном растворе осаждают цирконий по вышеописанному способу.

в) **В присутствии ниобия и тантала.** Ниобий и тантал осаждаются фосфатом аммония вместе с цирконием. Лучшим способом отделения циркония от ниобия и тантала Лендель, Гофман и Брайт считают сплавление с едким кали в серебряном тигле. Двукратной обработки достаточно для отделения ниобия. Ниобий и тантал остаются в водной вытяжке. Титан при этой обработке делится на две части, и большая часть его остается в водной вытяжке вместе с ниобием и танталом.

Примечания. 1. Цирконий, особенно при малом его содержании, лучше осаждать из малого объема.

2. Осадок циркония фосфата не гигроскопичен.

3. Метод не применим для анализа сталей с большим содержанием циркония и циркониевых ферросплавов, так как осадок фосфата циркония получается несколько желатинообразным, что затрудняет полную промывку его. В подобных случаях применяют купферрон для осаждения циркония, предварительно сопутствующие элементы отделяют электролизом с ртутным катодом или другими способами.

19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ

Ускоренный метод

Метод основан на свойстве солей ниобия гидролизоваться в слабокислых растворах с выделением ниобиевой кислоты.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота: концентрированная (1 : 1); (1 : 10) и 2%-ный раствор (по объему).
2. Серная кислота уд. в. 1,84.
3. Сернистокислый натрий.
4. Плавиковая кислота.
5. Купферрон (6%-ный водный раствор).
6. Виннокислый аммоний (5%-ный раствор).
7. Азотная кислота уд. в. 1,4.

Ход анализа

Навеску в 2—5 *г* (2 *г* берут для сталей, содержащих выше 0,8% Nb и 5 *г* для сталей, содержащих ниже 0,3% Nb) растворяют при нагревании в 25—50 *мл* соляной кислоты (1 : 1). По растворении продолжают нагревание 1 час, не выпаривая раствора досуха, или оставляют стоять на ночь. Полученный раствор разбавляют 300 *мл* горячей воды, добавляют 1—3 *г* сульфита натрия и кипятят 5 мин. Раствор с осадком оставляют стоять 20 мин. при 60—80° и затем фильтруют. Осадок промывают теплой 2%-ной соляной кислотой и сжигают в платиновой чашке или тигле.

Прокаленный осадок смачивают 3 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и осторожно прибавляют плавиковую кислоту до прекращения реакции, затем добавляют избыток ее в несколько капель. Выпаривают до паров серной кислоты, добавляют снова 3—5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и упаривают до объема в 1—2 *мл*. По охлаждении переводят содержимое чашки с помощью холодной воды в стакан и добавляют 250 *мл* горячей 2%-ной соляной кислоты, прибавляют немного бумажной массы и кипятят 5 мин. Дают раствору с осадком постоять 20 мин. при 60—80°, после чего фильтруют.

Осадок промывают теплой 2%-ной соляной кислотой, сжигают в фарфоровом тигле и взвешивают. Определяют в осадке тантал путем колориметрирования с пирогаллолом. Содержание ниобия вычисляют по формуле

$$\% \text{ Nb} = \frac{0{,}7\,(a - c) \cdot 100}{m},$$

где a — привес Nb_2O_5 в *г*;

m — навеска стали в *г*;

c — найденное колориметрированием количество тантала в *г*.

Примечания. 1. В тех случаях, когда не требуется очень большая точность, колориметрирования с пирогаллолом для определения тантала не производят и получают содержание (Nb + Ta).

2. Если полученный осадок Nb_2O_5 загрязнен хромом, что всегда бывает при анализе стали 18-8, то осадок сплавляют с минимальным количеством бисульфата, сплав растворяют в 200 *мл* 5%-ного раствора виннокислого аммония, подкисляют раствор 50 *мл* соляной кислоты (1 : 1), охлаждают и осаждают ниобий прибавлением 25 *мл* 5%-ного раствора купферрона. Спустя 5—10 мин. фильтруют, промывают осадок соляной кислотой (1 : 10), содержащей 20 *мл* 6%-ного раствора купферрона на 1 *л*, и сжигают в фарфоровом тигле. Взвешивают, определяют тантал и вычисляют содержание ниобия, как указано выше.

3. В случае, если осадок Nb_2O_5 загрязнен железом и хромом, проводят гидролитическое выделение ниобия из бисульфатного сплава. Для этого загрязненную Nb_2O_5 сплавляют с бисульфатом; сплав выщелачивают 5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, затем добавляют 200 *мл* воды, вводят немного бумажной массы, кипятят 20 мин.; дают осадку отстояться (лучше оставлять на ночь) и фильтруют. Осадок промывают теплой 2%-ной соляной кислотой и сжигают. Взвешивают, определяют тантал и рассчитывают процент ниобия.

4. При содержании в стали более 1% Cr и при наличии молибдена после растворения стали в соляной кислоте разрушают карбиды, добавляя по каплям азотную кислоту уд. в. 1,4.

5. При наличии в стали молибдена в полученных осадках Nb_2O_5 определяют колориметрически MoO_3 и вычитают найденное количество из привеса.

6. Метод применим для сталей, содержащих ниобия до 1,5% и не содержащих титана и вольфрама.

Купферронный метод

Метод основан на осаждении ниобия с помощью купферрона в виде комплексного соединения, трудно растворимого в воде.

Железо, частично осаждающееся совместно с ниобием, отделяется с помощью сернистого аммония. Определение заканчивается выделением ниобия купферроном и прокаливанием полученного осадка до Nb_2O_5.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота уд. в. 1,19 и 1 : 10.
2. Купферрон: 6%-ный и 3%-ный растворы.
3. Серная кислота уд. в. 1,84.
4. Кислый сернокислый калий.
5. 5%-ный раствор виннокислого аммония.
6. Аммиак.
7. Свежеприготовленный раствор сернистого аммония: в 25%-ный аммиак в течение 1 часа пропускают сероводород.
8. Раствор для промывания осадка сернистого железа: на 1 *л* 1%-ного раствора виннокислого аммония прибавляют 15 *мл* свежеприготовленного сернистого аммония.

Ход анализа

Навеску стали в 1—5 *г* растворяют в 100 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и по растворении прибавляют 200 *мл* соляной кислоты (1 : 3). К охлажденному до 15° раствору при постоянном помешивании прибавляют 25 *мл* 5%-ного раствора купферрона. Затем вводят немного бумажной массы или беззольный фильтр, который растирают стеклянной палочкой.

Раствору с выпавшим осадком дают постоять 10—20 мин. Затем осадок отфильтровывают и промывают соляной кислотой (1 : 10), содержащей купферрон (20 *мл* 6%-ного раствора на 1 *л*). Промытый осадок сжигают и прокаливают в фарфоровом тигле; дают остыть, смачивают осадок несколькими каплями серной кислоты уд. в. 1,84 и сплавляют с 7—8 *г* бисульфата калия.

Полученный сплав растворяют в 200 *мл* 5%-ного раствора виннокислого аммония и к полученному раствору добавляют 10 *мл* свежеприготовленного сернистого аммония (7), нагревают до 60—70° и оставляют стоять 20—30 мин.

Осадок отфильтровывают и промывают 100—150 *мл* промывной жидкости (8). Фильтрат подкисляют 40 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и кипятят до удаления сероводорода (при кипячении раствора выделяется сера, которую нужно отфильтровывать лишь в том случае, если осадок темного цвета).

Раствор, освобожденный от сероводорода, охлаждают и при постоянном помешивании выделяют ниобий прибавлением 25 *мл* 3%-ного раствора купферрона. К раствору добавляют немного бумажной массы. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 10), содержащей купферрон (20 *мл* 6%-ного раствора на 1 *л*). Осадок сжигают, прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают. В осадке определяют тантал колориметрированием с пирогаллолом.

Содержание ниобия вычисляют по формуле

$$\% \text{ Nb} = \frac{(a-c)\cdot 0{,}7\cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ в *г*;

m — навеска стали в *г*;

c — найденное в осадке количество Ta_2O_5 в *г*.

Примечания. 1. Навеску берут с таким расчетом, чтобы содержание Nb_2O_5 было не более 15 *мг*.

2. В том случае, когда сплавление с бисульфатом проводят в платиновом тигле, необходима обработка сероводородом в кислой среде, чтобы удалить переходящую в раствор платину. Осаждение сероводородом в кислой среде необходимо также в случае присутствия в стали молибдена.

3. При содержании кремния в стали свыше 1% удобнее предварительно удалять кремневую кислоту обработкой окислов ниобия, железа и кремния плавиковой и серной кислотами в платиновом тигле, после чего проводить сплавление, учитывая примечание 2.

4. Если в сталях присутствует титан, то прокаленный и взвешенный осадок Nb_2O_5 сплавляют с бисульфатом, выщелачивают небольшим количеством 5%-ного раствора виннокислого аммония + 1% серной кислоты и определяют титан колориметрически с перекисью водорода. Полученное количество титана пересчитывают на TiO_2 и вычитают из привеса.

5. Если опускают операцию колориметрического определения тантала, то получают процент (Nb + Ta).

Комбинированный метод

Метод основан на том, что при выщелачивании бисульфатного сплава ниобия и титана раствором пирогаллола ниобий остается в виде нерастворимого соединения с пирогаллолом, в то время как титан (и железо) переходят в раствор.

В аммиачной среде комплексные соединения ниобия с пирогаллолом растворяются, но при подкислении снова выпадают в осадок.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1); (1 : 3) и 2%-ный раствор.
2. Кислый сернокислый калий.
3. 6%-ный раствор купферрона.
4. Аммиак.
5. 5%-ный раствор пирогаллола.
6. Плавиковая кислота.
7. Серная кислота уд. в. 1,84.
8. Раствор для промывания купферронных осадков: соляная кислота (1 : 10), содержащая 20 *мл* 6%-ного раствора купферрона на 1 *л*.

Ход анализа

Навеску стали в 1—5 *г* (2 *г* берут для сталей, содержащих более 1% Nb, и 5 *г* — для сталей, содержащих менее 0,2% Nb) растворяют в 100 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и по растворении добавляют еще

200 *мл* соляной кислоты (1 : 3). Полученный раствор охлаждают и осаждают ниобий 25 *мл* 6%-ного раствора купферрона. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают раствором (8).

Купферронный осадок сжигают и сплавляют с бисульфатом калия в фарфоровом тигле. Бисульфатный сплав выщелачивают 100 *мл* 5%-ного раствора пирогаллола и добавляют 10 *мл* аммиака.

Раствор кипятят 5 мин., подкисляют 35—40 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и оставляют стоять на 2—3 часа (лучше на ночь). Затем осадок отфильтровывают, промывают 2%-ной соляной кислотой и сжигают. Полученные окислы снова сплавляют с бисульфатом и повторяют обработку пирогаллолом, как раньше.

Очищенный от титана осадок сжигают в платиновой чашке и удаляют кремневую кислоту с помощью плавиковой и серной кислот. Дважды выпаривают с новыми порциями серной кислоты по 6 *мл*, доводя объем до 2 *мл*, и переводят содержимое чашки в стакан с помощью холодной воды.

Добавляют 200 *мл* горячей 2%-ной соляной кислоты и кипятят 5 мин. Затем раствор с осадком оставляют стоять на 30—40 мин. при 60—80°. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают теплой 2%-ной соляной кислотой, сжигают в фарфоровом тигле и взвешивают.

В том случае, когда требуется очень большая точность, в полученной Nb_2O_5 колориметрическим путем определяют содержание титана и тантала.

Для этого сплавляют осадок с бисульфатом калия, растворяют бисульфатный сплав в 50 *мл* насыщенного раствора оксалата аммония и переводят в мерную колбу на 100 *мл*, доводя до метки насыщенным раствором оксалата аммония. Берут аликвотную часть раствора и определяют в ней титан с помощью перекиси водорода.

После определения титана в другой части раствора определяют содержание тантала колориметрическим путем, вводя в стандартный раствор найденные количества титана.

Содержание ниобия вычисляют по формуле

$$\% \text{ Nb} = \frac{0{,}7 \cdot [a - (c + b)]}{m} 100,$$

где a — привес в *г*;

c — найденное количество TiO_2 в *г*;

b — найденное количество Ta_2O_5 в *г*;

m — навеска стали в *г*.

Примечание. Метод может быть применен для сталей, не содержащих титана. В этом случае для отделения ниобия от железа достаточно провести только один раз обработку бисульфатного сплава окислов раствором пирогаллола.

Колориметрическое определение малых количеств тантала в пятиокиси ниобия

Метод основан на свойстве солей тантала давать с пирогаллолом в присутствии щавелевокислого аммония в слабокислой среде желтое окрашивание, в то время как соединения ниобия остаются бесцветными.

Необходимые растворы

1. Стандартный раствор тантала: 0,1 *г* Ta_2O_5 сплавляют с бисульфатом калия. Полученный сплав растворяют в насыщенном растворе щавелевокислого аммония, переводят в мерную колбу емкостью 1 *л* и доводят до метки, прибавляя насыщенный раствор щавелевокислого

аммония. Стандартный раствор отмеривают в обыкновенной бюретке на 25 или 50 *мл*.

2. Раствор пирогаллола: 20 *г* пирогаллола растворяют в 100 *мл* воды, подкисленной 20 *мл* серной кислоты (1 : 3).

3. Насыщенный на холоду раствор щавелевокислого аммония.

Ход анализа

Навеску пятиокиси ниобия в 20—40 *мг* сплавляют с бисульфатом калия. Сплав растворяют в 25 *мл* насыщенного раствора щавелевокислого аммония (3) и переводят раствор в мерную колбу на 50 или 100 *мл*, в зависимости от содержания тантала (необходимо, чтобы концентрация тантала была бы в пределах 0,02—0,06 *мг* в 1 *мл*). Затем вводят пипеткой 5—10 *мл* раствора пирогаллола (2) и разбавляют насыщенным раствором щавелевокислого аммония; добавляют 2—4 *мл* серной кислоты (1 : 3) и доводят до метки раствором щавелевокислого аммония (3).

С помощью стандартного раствора (1) приготовляют в точно таких же условиях близкий по цвету раствор, после чего приступают к колориметрированию в колориметре Дюбоска.

Если растворы отличаются по интенсивности окраски, то уравнивают интенсивности, изменяя высоты столбов, и по отсчетам на шкалах рассчитывают содержание тантала в испытуемом растворе.

Если растворы сильно отличаются по интенсивности окраски, то следует приготовить раствор, содержащий то количество тантала, которое было найдено по расчету после первого измерения, и провести сравнивание в колориметре испытуемого и вновь приготовленного растворов.

Содержание тантала вычисляют по формуле

$$\%\,\mathrm{Ta} = a\,\frac{h_2 \cdot b \cdot 100}{h_1 \cdot m},$$

где a — содержание тантала в 1 *мл* стандартного раствора;

h_1 — высота столба испытуемого раствора;

h_2 — высота столба стандартного раствора;

b — объем мерной колбы;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. На интенсивность окраски влияет количество вводимого пирогаллола и кислотность среды. Рекомендуемые условия следующие: концентрация пирогаллола — 2 *г* на 100 *мл* раствора, концентрация серной кислоты — 1% по объему.

2. Пятиокись ниобия, подлежащая исследованию на тантал, должна быть полностью свободна от титана. Наличие железа и хрома до 1 *мг* не мешает колориметрированию тантала.

3. Очищают Nb_2O_5 от титана следующим образом. К Nb_2O_5 добавляют равное количество окиси железа и сплавляют с бисульфатом. Сплав выщелачивают 100 *мл* 5%-ного раствора пирогаллола. Вводят 10 *мл* аммиака и кипятят 5 мин. Затем подкисляют 30—35 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и оставляют раствор с осадком стоять 2 часа при 70—80°. Отстоявшийся осадок отфильтровывают и промывают 2%-ной соляной кислотой.

Осадок сжигают и взвешивают, после чего приступают к колориметрическому определению тантала. Если титана много, то повторяют обработку пирогаллолом два или три раза.

20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА

По Ледебуру

Сущность метода заключается в том, что мышьяк отгоняют в специальном приборе Ледебура в виде мышьяковистой кислоты и по ко-

личеству иодного раствора, затраченного на окисление выделившейся мышьяковистой кислоты в мышьяковую, определяют содержание мышьяка в испытуемом материале.

Необходимые растворы

1. Бертолетовая соль в кристаллах.
2. Соляная кислота уд. в. 1,12.
3. Соляная кислота уд. в. 1,19.
4. Сернокислое закисное железо.
5. Бромистый калий в кристаллах.
6. 0,1*N* раствор марганцевокислого калия.
7. Едкий натр, химически чистый в палочках.
8. Двууглекислый натрий.
9. 0,1*N* титрованный раствор иода в иодистом калии: 12,69 *г* чистого иода растворяют в крепком растворе 20—25 *г* иодистого калия и по растворении доводят объем водой до 1 *л*. Для установки титра берут навески мышьяковистого ангидрида в 0,2—0,4 *г*.

Титр раствора иода вычисляют по формуле

$$T=\frac{b}{a},$$

где a — количество 0,1 *N* раствора иода, израсходованного на титрование, в *мл*;

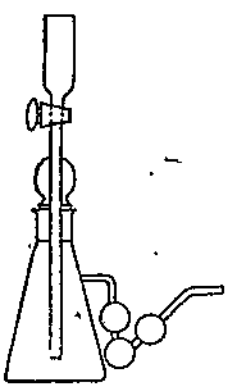
b — навеска в *г*;

1 *мл* 0,1 *N* раствора иода соответствует 0,00375 *г* As или 0,004948 *г* As_2O_3.

10. Раствор крахмала.

Ход анализа

Навеску стали в 10 *г* помещают для растворения в колбу емкостью 250—300 *мл* (фиг. 9) и всыпают туда же 11,1 *г* чистой бертолетовой соли. Смесь увлажняют 5 *мл* дистиллированной воды и вставляют в горло колбы пришлифованную воронку с краном. В боковую трубку колбы с шарообразным расширением наливают 50 *мл* 0,1*N* раствора марганцевокислого калия.



Фиг. 9. Колба для растворения навески стали при определении мышьяка.

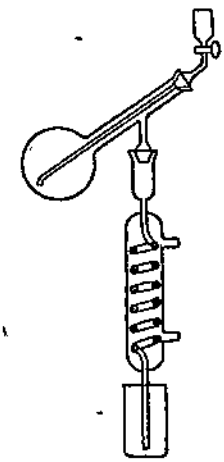
Когда прибор указанным образом собран, приступают к растворению навески. Для этого в колбу через воронку наливают небольшими порциями 100 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,12, встряхивая колбу и охлаждая ее водой, и выжидают прекращения реакции после прибавления каждой порции соляной кислоты.

Охлаждать колбу во время растворения необходимо по двум причинам: во-первых, сильное разогревание, происходящее при реакции, вызывает потерю мышьяка и, во-вторых, при повышении температуры возможно образование двуокиси хлора, обладающей взрывчатым свойством. Если последние кусочки навески растворяются с трудом, необходимо ускорить этот процесс легким нагреванием колбы на водяной бане. Полученный таким путем солянокислый раствор вместе с раствором марганцевокислого калия вливают из боковой трубки через воронку в колбу перегонного аппарата Ледебура (фиг. 10).

Колбу, в которой растворялась навеска, споласкивают соляной кислотой уд. в. 1,12 и вливают жидкость в колбу перегонного аппарата.

Предварительно туда вносят 20 *г* сернокислой закиси железа, 25 *г* бромистого калия и, наконец, вливают через воронку 25 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и производят перегонку находящейся в колбе жидкости до остающегося объема около 50 *мл*.

По охлаждении колбы в нее прибавляют еще 25 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и снова отгоняют до того же остающегося объема. Перегоняющуюся жидкость улавливают в колбу Эрленмейера емкостью около 750 *мл* с небольшим количеством воды. Отогнанную жидкость, содержащую весь мышьяк, нейтрализуют в присутствии метилоранжа насыщенным раствором едкого натра и одновременно охлаждают колбу холодной водой.



Фиг. 10. Схема прибора для отгонки мышьяка.

Затем прибавляют несколько капель соляной кислоты до слабокислой реакции и 3—5 *г* сухого двууглекислого натрия; объем жидкости доводят до 500 *мл* прибавлением дистиллированной воды, вводят 1 *мл* крахмала и титруют раствор 0,1*N* раствором иода до появления не исчезающего в течение одной минуты синего окрашивания.

Титр иода, выраженный в граммах мышьяка, устанавливают по свежевозогнанному мышьяковистому ангидриду или по стали-нормали с известным содержанием мышьяка.

Содержание мышьяка в исследуемом материале вычисляют по формуле

$$\% \text{ As} = \frac{T \cdot a \cdot 100}{m},$$

где T — титр раствора иода, выраженный в граммах мышьяка;

a — количество раствора иода, затраченного на титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Металлический цинк и железо неприменимы как восстановители, потому что возникают потери из-за образования мышьяковистого водорода.

2. Хлористое олово, фосфорноватистокислый натрий также неприменимы, так как они производят восстановление до металлического мышьяка, который не перегоняется.

Определение мышьяка в сталях (с предварительным выделением его в элементарном виде)

Сущность метода заключается в том, что в присутствии хлористого олова и гипофосфита натрия или кальция мышьяк выделяют в виде металла. Образовавшийся осадок вместе с кремневой кислотой отфильтровывают и обрабатывают избытком иода. Избыток последнего связывают добавлением мышьяковистой кислоты, и, наконец, избыток мышьяковистой кислоты оттитровывают раствором иода.

Необходимые растворы

1. Разбавленная серная кислота (1 : 1).
2. Разбавленная азотная кислота (1 : 1).
3. Соляная кислота уд. в. 1,19.
4. Раствор хлористого олова: 20 *г* хлористого олова или 10 *г* металлического олова растворяют в 50 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и разбавляют 50 *мл* воды.
5. Гипофосфит натрия ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$). Гипофосфит натрия может быть заменен гипофосфитом кальция: 2—3 *г* гипофосфита кальция обрабатывают в стаканчике при слабом нагревании концентрирован-

ным раствором углекислого натрия из расчета 1 *г* Na_2CO_3 безводного или 3 *г* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ на каждый грамм взятого гипофосфита кальция. Содовую вытяжку сливают и разбавляют равным объемом соляной кислоты уд. в. 1,19. Этот раствор заменяет гипофосфит натрия.

6. Фильтрующая беззольная масса (мацерированная бумага): нарезают фильтровальную бумагу и кипятят в соляной кислоте уд. в. 1,12, содержащей 2—3 *мл* брома на 100 *мл* кислоты; по разрыхлении массу несколько раз промывают декантацией водой и сохраняют в склянке с водой.

7. Промывная жидкость: в 100 *мл* соляной кислоты (1 : 3) растворяют 1 *г* гипофосфита натрия.

8. 5%-ный раствор хлористого аммония.

9. 0,01*N* раствор иода.

10. Раствор бикарбоната натрия: в 300 *мл* дистиллированной воды растворяют на холоду 3 *г* двууглекислого натрия, прибавляют 1 *мл* 1*N* соляной кислоты, 5 *мл* 0,5%-ного раствора крахмала и затем по каплям 0,01*N* раствора иода до появления синей окраски.

11. 0,01*N* раствор мышьяковистой кислоты.

Ход анализа

Навеску стали в 5 *г* помещают в стакан емкостью 250 *мл*, прибавляют 30 *мл* серной кислоты (1 : 1) и затем небольшими порциями, примерно, 15 *мл* разбавленной азотной кислоты. Полученный раствор (иногда остается небольшой нерастворимый остаток, состоящий из кремневой кислоты и углерода) выпаривают сначала на водяной, а затем на песчаной бане или электрической плите до появления густых белых паров серной кислоты.

По охлаждении осторожно прибавляют 10 *мл* холодной воды и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Прибавляют 40 *мл* холодной воды и переливают раствор в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*. Стакан споласкивают по возможности небольшим количеством воды, не обращая внимания на нерастворимый остаток. К раствору добавляют 50 *мл* соляной кислоты (уд. в. 1,19) и нагревают до 40—50°. Затем вводят 3 *мл* раствора хлористого олова и через 1 мин. 2—3 *г* гипофосфита натрия.

Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают до 60° и оставляют стоять в течение 10 мин. при той же температуре. После этого осторожно кипятят раствор в течение 30 мин. Кипячение способствует коагуляции выделившегося металлического мышьяка. Жидкости дают остыть до 50° и фильтруют через заранее приготовленный фильтр из бумажной массы.

Фильтр заправляют следующим образом: конец воронки с длинной и узкой трубкой зажимают пальцем. Трубку и нижнюю часть воронки заполняют водой, следя за тем, чтобы в трубке не оставались пузырьки воздуха. После этого в воронку бросают неплотно свернутый из бумаги шарик, по размерам несколько больше отверстия трубки. Дают медленно стечь воде из воронки, благодаря чему фильтровальная бумага засасывается в нижнюю часть воронки. При этом необходимо следить, чтобы столбик жидкости оставался в трубке воронки.

Приготовленный таким образом фильтр перед употреблением промывают несколько раз водой для удаления следов хлора. Фильтр с осадком мышьяка промывают сначала несколько раз разбавленной соляной кислотой (1 : 3), к которой прибавлен гипофосфит, а затем 6—7 раз 5%-ным раствором хлористого аммония и переносят в эрленмейеровскую колбу емкостью 300 *мл*.

Колбу закрывают воронкой, через которую велось фильтрование, и через нее вводят из бюретки избыток 0,01N раствора иода — примерно 10 *мл*. Встряхивают колбу до полного растворения мышьяка, прибавляют 150 *мл* раствора бикарбоната и затем из бюретки вводят 0,01N раствор мышьяковистой кислоты до обесцвечивания иода в 2—3 *мл* избытка ее. Хорошо взболтав раствор, чтобы иод, который может быть абсорбирован бумажной кашицей, прореагировал с мышьяковистой кислотой, оттитровывают избыток последней 0,01N раствором иода.

Титрование производят медленно, сильно взбалтывая раствор после прибавления каждой капли раствора иода.

Содержание мышьяка вычисляют по формуле

$$\% \text{ As} = \frac{[(a + b) - c]T100}{m},$$

где a — количество 0,01N раствора иода, взятого для растворения осадка мышьяка, в *мл*;

b — количество 0,01N раствора иода, израсходованного для титрования избытка 0,01N раствора мышьяковистой кислоты, в *мл*;

c — количество 0,01N раствора введенной мышьяковистой кислоты в *мл*;

m — навеска в *г*;

T — титр 0,01N раствора иода, выраженный в граммах мышьяка.

21. ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ В АНАЛИЗЕ СТАЛЕЙ

Хлорная кислота при температуре свыше 200° является энергичным окислителем и растворителем. При нагревании хлорная кислота разлагается по уравнению

$$4HClO_4 = 2Cl_2 + 7O_2 + 2H_2O.$$

Хлорная кислота может быть применена для определения кремневой кислоты. Особенно ценно ее применение в тех случаях, когда образуются нерастворимые соединения с серной, соляной и азотной кислотами. Соли же хлорной кислоты (перхлораты) легко растворимы в воде. Так, например, при определении кремневой кислоты в высокохромистых материалах с хлорной кислотой нерастворимых солей хрома не образуется, в то время как это часто наблюдается при работе с серной кислотой.

При применении хлорной кислоты для анализа сталей достигается:

1) быстрое растворение сталей и специальных сплавов, особенно хромистых, богатых карбидами;

2) количественное окисление хрома, фосфора, ванадия и других элементов;

3) количественное выделение кремневой кислоты при однократном выпаривании с хлорной кислотой;

4) возможность определить из одной навески три и более элементов;

5) возможность упростить анализ специальных хромистых сталей путем удаления хрома из раствора в виде хлористого хромила;

6) использование хлорной кислоты как растворителя и сильного окислителя при определении азота и фтора в сталях.

Анализ простых сталей

Определение кремния, фосфора и марганца из одной навески. 1—3 *г* стали растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 25—60 *мл* азотной кислоты (1 : 1) при нагревании. По удалении окислов азота кипячением

раствора до объема 15 *мл* добавляют 20—30 *мл* хлорной кислоты и сильно нагревают в течение 15 мин. до появления белых паров хлорной кислоты.

По охлаждении осторожно приливают 40—50 *мл* воды, кипятят 5 мин. и отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту; осадок промывают на фильтре горячей азотной кислотой (1 : 5) и 5 раз горячей водой. Осадок кремневой кислоты сжигают во взвешенном платиновом тигле, прокаливают и взвешивают в виде SiO_2. Для проверки осадка SiO_2 на чистоту проводят обработку его плавиковой и серной кислотами, как обычно.

Определение марганца и фосфора. Фильтрат от кремневой кислоты переливают в мерную колбу емкостью 200—250 *мл* и дополняют водой до метки. После перемешивания раствор делят на две равные части.

Определение марганца. Часть фильтрата от кремневой кислоты, соответствующую навеске 0,4—0,5 *г*, подкисляют смесью серной и фосфорной кислот и выпаривают до появления паров SO_3. Остаток растворяют в воде и в полученном растворе определяют марганец по методу Кольтгофа.

Определение фосфора. Во второй порции фильтрата фосфорную кислоту осаждают при помощи молибденовокислого аммония. Так как при выделении кремневой кислоты фосфор, содержащийся в стали, полностью окисляется хлорной кислотой до фосфорной кислоты, то полученный без предварительного окисления раствор может быть использован для осаждения фосфорной кислоты. Для этого раствор выпаривают до объема 30 *мл* и нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроокиси железа, который растворяют в азотной кислоте, приливаемой по каплям. К прозрачному раствору добавляют 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 10 *г* азотнокислого аммония. Раствор нагревают до 50° и осаждают фосфор 50 *мл* раствора молибденовокислого аммония. После этого раствор с выпавшим осадком энергично перемешивают в течение 3 мин. и определение заканчивают обычным путем.

Анализ специальных сталей

Определение хрома, кремния и никеля из одной навески

Сущность метода заключается в том, что хром окисляется хлорной кислотой до хромовой кислоты, которую титруют закисным железом. В оттитрованном растворе по удалении фильтрованием кремневой кислоты определяют никель титрованием цианистым калием или осаждением диметилглиоксимом.

Ход анализа

Навеску стали в 1—2 *г* помещают в коническую колбу емкостью 500 *мл* и растворяют в 40 *мл* смеси соляной и азотной кислот (3 части соляной кислоты и 1 часть азотной). По окончании растворения, протекающего очень быстро (3—4 мин.), прибавляют 30 *мл* хлорной кислоты (30%). Если кислота будет крепче (60—70%), то количество ее должно быть вдвое меньше. Колбу накрывают воронкой и нагревают 15—20 мин. По мере кипения хлорная кислота сгущается, что заметно по появлению маслообразных капель на стенках колбы и по резкому покраснению раствора от шестивалентного хрома.

Раствор после изменения окраски кипятят еще 5 мин. Затем, сняв воронку с колбы, продувают воздух через раствор и потом в охлажденную колбу приливают 100 *мл* воды и кипятят 2—3 мин. для полного удаления хлора. Удалив колбу с плиты и охладив, осторожно прили-

вают 25 *мл* серной кислоты (1 : 3) и, снова охладив, титруют хромовую кислоту, вводя точное количество закисного железа (соли Мора) и оттитровывая избыток его 0,1*N* раствором перманганата.

Марганец хлорной кислотой не окисляется, поэтому после титрования хромовой кислоты отфильтровывают выпавшую кремневую кислоту через слабый фильтр с бумажной кашей и промывают соляной кислотой (1 : 20). Если в стали много хрома и никеля, то фильтрат удобнее собрать в мерную колбу на 500 *мл* и для определения никеля взять 200 *мл*.

К испытуемому раствору на никель прибавляют 30 *мл* 50%-ной лимонной или винной кислоты, по охлаждении приливают 3 *мл* 1%-ного раствора азотнокислого серебра, при этом образуется муть хлористого серебра; из бюретки спускают аммиак, пока раствор не станет прозрачным, потом прибавляют 10 *мл* 4%-ного раствора иодистого калия, отчего снова образуется муть, но уже от AgJ. Раствор титруют цианистым калием до просветления его. Если раствор окажется перетитрованным, то титрование повторяют (добавляют раствор азотнокислого серебра до появления неисчезающей мути и снова титруют цианистым калием до получения прозрачного раствора). Расчет содержания хрома, кремния и никеля производят так же, как при анализе сталей.

Определение кремния и фосфора в специальных сталях проводят таким же путем, как в обыкновенных.

Анализ быстрорежущей стали

Определение из одной навески кремния, вольфрама, молибдена, хрома и ванадия

Сталь растворяют в смеси соляной и азотной кислот и отфильтровывают вольфрамовую и кремневую кислоту. В полученный раствор пропускают сероводород для осаждения молибдена (меди). В фильтрат добавляют хлорную кислоту для окисления хрома. После оттитрования хрома определяют ванадий общеизвестным методом, применяемым для сталей.

Ход анализа

1—2 *г* стали растворяют в 40—60 *мл* соляной кислоты (1 : 1). По растворении стружки прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания жидкости и после этого приливают избыток ее в 2 *мл*. Раствор разбавляют водой до объема 150 *мл* и нагревают до выпадения желтого осадка вольфрамовой кислоты. К раствору добавляют 30 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 15 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и прибавляют 100 *мл* горячей воды.

Раствор с выпавшим осадком вольфрамовой и кремневой кислот нагревают 10 мин., добавив 20 капель перекиси водорода для окисления и отделения следов молибдена и ванадия, остающихся в осадке. Осадок промывают 15 раз соляной кислотой (1 : 20) и 2 раза теплой водой.

Определение кремневой и вольфрамовой кислот производят, как обычно. В фильтрат пропускают сероводород в течение 1 часа и после этого отфильтровывают сернистый молибден. К фильтрату прибавляют 30 *мл* хлорной кислоты и выпаривают до появления белых паров для полного окисления хрома и ванадия. К остатку приливают 200 *мл* воды и кипятят раствор 15 мин. для удаления хлора. Затем к охлажденному раствору приливают 10 *мл* фосфорной кислоты и избыток соли Мора; хром восстанавливается до трехвалентного. Избыток закисного железа оттитровывают перманганатом.

В оттитрованный раствор снова добавляют раствор соли Мора в избытке для восстановления ванадия (наличие избытка соли Мора проверяют качественной реакцией с красной кровяной солью). После этого в раствор приливают 30—40 *мл* 15%-ного раствора персульфата аммония для разрушения избытка соли Мора (вторичная проверка на отсутствие избытка соли Мора, проба с красной кровяной солью) и титруют 0,05*N* раствором перманганата до остающегося в течение 2—3 мин. розового окрашивания.

Определение хрома и ванадия может быть проведено титрованием раствором закисного железа в присутствии индикатора дифениламина.

Определение марганца в высокохромистых сталях

Сталь растворяют в соляной кислоте и кипятят раствор с хлорной кислотой. При этом хром окисляется до шестивалентного. Затем в горячем растворе отгоняют хром в виде хлористого хромила CrO_2Cl_2 (желтый газ) при помощи сухого хлористого натрия. По удалении хрома марганец определяют персульфатным методом.

Ход анализа

Навеску стали в 0,5 *г* растворяют в колбе Эрленмейера емкостью 500 *мл* в 25 *мл* соляной кислоты (1 : 1) при нагревании. К раствору добавляют 30 *мл* 30%-ной хлорной кислоты и выпаривают до объема 5 *мл*. К горячему раствору (колбу не снимают с плиты) прибавляют в два приема 3 *г* сухого хлористого натрия и нагревание продолжают до полного удаления желтых паров хлористого хромила.

По охлаждении в колбу приливают 30 *мл* смеси кислот: 250 *мл* азотной кислоты (1 : 1), 185 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7; 185 *мл* серной кислоты (1 : 1) и 450 *мл* воды.

Раствор кипятят для удаления хлоридов до появления паров SO_3 и затем марганец определяют обычным персульфатным методом.

Определение титана и кобальта

По удалении хрома в виде хлористого хромила остаток растворяют в 10%-ной горячей серной кислоте и в полученном растворе титан определяют колориметрическим путем, а кобальт — электролитически.

Ход анализа

0,25 *г* стали растворяют в смеси соляной и хлорной кислот. Для удаления шестивалентного хрома добавляют 1—1,5 *г* хлористого натрия и нагревают до полного удаления хлористого хромила, как описано выше. Остаток охлаждают, растворяют в 20—30 *мл* 10%-ной серной кислоты, переливают раствор в мерную колбу емкостью 200—250 *мл* и доливают водой до метки. После перемешивания отбирают 20 *мл* раствора в колориметрический цилиндр, добавляют к нему 3 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и 3 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Полученную окраску сравнивают с окраской, полученной во втором цилиндре, содержащем известное количество титана.

В сталях и специальных сплавах, содержащих одновременно титан, никель или молибден, предварительно отделяют эти элементы следующим образом. После отгонки хлористого хромила остаток растворяют в 10%-ной серной кислоте и окисляют остатки хрома 15 *мл* 15%-ного персульфата аммония. После кипячения раствора в течение 10 мин. осаждают железо и титан аммиаком в виде гидроокисей. Раствор ки-

пятят 2 мин. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Промытый осадок растворяют в 10%-ной серной кислоте, раствор переливают в мерную колбу и определение титана заканчивают колориметрическим путем, как обычно.

Определение кобальта

Навеску сплава в 0,5 *г* растворяют в 50 *мл* смеси соляной и азотной кислот. Раствор выпаривают досуха. Остаток обливают 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 40 *мл* воды. Отфильтровывают вольфрамовую и кремневую кислоты. В фильтрат добавляют 30 *мл* 30%-ной хлорной кислоты и выпаривают до получения объема в 5 *мл*. Хром при этом окисляется до шестивалентного и его отгоняют при помощи хлористого натрия, как описано выше. По удалении хрома сухой остаток растворяют в 20 *мл* серной кислоты (1 : 3) и 3 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 при нагревании до получения прозрачного раствора.

Для отделения остатков хрома раствор разбавляют 100 *мл* горячей воды и добавляют 30%-ный раствор перекиси натрия до выпадения гидроокисей железа и кобальта. После короткого кипячения (5 мин) раствор фильтруют, осадок промывают водой и растворяют на фильтре в 10%-ной серной кислоте, содержащей 2—3 кристаллика Na_2SO_3. Раствор переливают в мерную колбу на 250 *мл* и добавляют водой до метки.

Для определения кобальта отбирают часть раствора, соответствующую навеске в 0,2 *г*, добавляют 50 *мл* аммиака, 5 *г* сернокислого аммония, разбавляют водой до 150 *мл* и проводят электролиз в присутствии гидроокиси железа при силе тока 3,5 А и напряжении 2,5 V. Спустя 3—4 часа катод снимают, промывают сначала водой, затем спиртом и взвешивают.

Определение алюминия в сталях после отгонки хрома в виде хлористого хромила

По удалении хрома в виде хлористого хромила, как описано выше, остаток растворяют при нагревании в 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. В раствор добавляют 200 *мл* воды и аммиак до слабощелочной реакции.

После этого в раствор добавляют 5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и при перемешивании 20 *мл* 10%-ного раствора фосфорнокислого натрия. Затем нагревают раствор до кипения, приливают к нему 15 *мл* 60%-ной уксусной кислоты, 100 *мл* 10%-ного раствора гипосульфита и кипятят раствор 40 мин. Выпавший осадок фосфата алюминия отфильтровывают через фильтр, уплотненный бумажной массой, промывают 5 раз горячей водой, растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и повторяют осаждение в тех же условиях.

Осадок фосфата алюминия, полученный после повторного осаждения, отфильтровывают через беззольный фильтр, покрытый кашей из бумажной массы, и промывают 7 раз горячей водой. После этого осадок вместе с фильтром помещают во взвешенный платиновый тигель, сжигают и прокаливают сначала на обыкновенной горелке, а потом на паяльной до постоянного веса.

Содержание алюминия вычисляют по формуле

$$\% \text{ Al} = \frac{a \cdot 0{,}2211 \cdot 100}{m},$$

где a — привес фосфата алюминия в *г*;
m — навеска в *г*;
0,2211 — фактор пересчета $AlPO_4$ на алюминий.

Примечание. Полученный осадок фосфата алюминия проверяют на присутствие хрома и марганца, для чего осадок сплавляют с пиросернокислым калием; после выщелачивания сплава в разбавленной серной кислоте проводят проверку.

22. АНАЛИЗ ЧУГУНА

Чугун — сплав железа, содержащий углерод (от 2,5 до 4%), кремний, марганец, серу и фосфор. Углерод в чугунах содержится в большом количестве в виде карбида (Fe_3C), графита и углерода отжига. При растворении чугуна в кислотах графит и углерод отжига остаются в виде черного, не растворимого в кислотах осадка.

Химически связанный углерод относится к кислотам иначе. При растворении чугуна в холодной разбавленной кислоте вместе с графитом и углеродом отжига в осадке остается еще карбид железа (Fe_3C). В азотной кислоте уд. в. 1,2 карбид железа разлагается, причем железо переходит в азотнокислую соль, а углерод образует коллоидный раствор, окрашенный в бурый цвет.

По внешнему виду и строению различают серые и белые чугуны. Излом чугунов, содержащих графит, — серый или темносерый, строение — крупнозернистое. Это так называемые литейные чугуны. Чугуны, употребляемые в чугунолитейном производстве, легко заполняют формы, поддаются обработке режущими инструментами (резцами, фрезерами).

Химически связанный углерод дает белые чугуны. Излом белых чугунов — блестящий, белый, крупнопластинчатый. Для отливки белые чугуны непригодны, обработке инструментами не поддаются. Это так называемые передельные чугуны, употребляемые для передела на сталь или железо. Между этими двумя группами имеется много промежуточных сортов чугуна.

Взятие пробы

Присутствие в чугуне свободных частиц графита и различное содержание углерода в отдельных частицах металла являются главными причинами расхождений при определении содержания углерода в чугуне. Чугун, отлитый в чушки, очищают железными или стальными щетками и затем обтачивают верхушку чушки наждачным кругом, пока не обнажится чистый металл. В центре очищенной площади сверлят дыру при помощи спирального сверла диаметром 38 *мм*. Всю стружку, крупную и мелкую, собирают вместе. Ввиду наличия графита при встряхивании мелочь отделяется от крупной стружки, отношение между ними в разных навесках будет неодинаковым и результаты анализа будут различны. В таком случае всю пробу взвешивают и просеивают через два сита: 800 отверстий на 1 $см^2$ и 1200 отверстий на 1 $см^2$.

Просеивают пробу осторожно, во избежание распыления и связанных с этим потерь. Полученные после просеивания три порции материала взвешивают отдельно и при составлении средней пробы для анализа берут количества, пропорциональные их весам.

Пример. На сите с 800 отверстий на 1 $см^2$ осталось 75 *г*, на сите с 1200 отверстий — 20 *г* и прошло через последнее сито 5 *г*.

Следовательно, для получения пробы весом 2 *г* нужно взять 1,5 *г* из первой порции, 0,4 *г* из второй порции, 0,1 *г* из третьей порции.

В некоторых случаях употребляют небольшое спиральное сверло и берут пробу в таком количестве, чтобы она целиком шла в анализ. Этим избегают просеивания и потери графита от распыления. В других случаях пользуются строгальными или фрезерными станками.

Пробу от белых чугунов берут с помощью молота, отбивая куски от болванки. Отбитые куски очищают и измельчают в ступке из особо твердой стали до получения зерна, проходящего через сито с 50 отверстиями на 1 *см*².

Определение общего содержания углерода

Весь углерод, содержащийся в чугуне, называется общим углеродом и его содержание определяется объемным или весовым методом при сжигании в печи Марса.

Содержание графита определяют из отдельной навески. Количество связанного углерода определяют по разности между найденным общим содержанием углерода и содержанием графита. Ввиду большого содержания в чугунах общего углерода для анализа достаточна навеска в 0,25 *г* (объемный метод).

Определение графита

Сущность метода заключается в том, что образец обрабатывают разбавленной азотной кислотой. Графит остается нерастворенным, а связанный углерод растворяется. Графит отфильтровывают, промывают и сжигают в печи Марса.

Анализ заканчивают объемным или весовым методом.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,2.
2. Плавиковая кислота.
3. Соляная кислота уд. в. 1,12.
4. 2%-ный раствор едкого кали или едкого натра.
5. Разбавленная соляная кислота (1 : 20) для промывания осадка.
6. Прокаленный асбест. Если асбест недостаточно чист, его промывают соляной кислотой (1 : 5), потом горячей водой и раствор декантируют. Эту операцию повторяют до тех пор, пока железо не будет полностью отмыто; после этого асбест сушат и прокаливают.

Ход анализа

Навеску чугуна в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 50 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 при нагревании на водяной бане. При анализе чугунов, содержащих много кремния, добавляют 1 *мл* плавиковой кислоты. Когда растворение закончится, приливают 150 *мл* горячей воды и фильтруют через прокаленный асбест. Осадок промывают горячей водой, горячим раствором 2%-ного едкого натра, разбавленной соляной кислотой (1 : 20) и снова горячей водой. Влажный осадок вместе с асбестом укладывают при помощи пинцета в лодочку, сушат при 100°, затем сжигают в печи Марса.

Для полноты сгорания графита в горячую часть трубки помещают окисленную медную сетку.

Примечания. 1. Если чугун плохо растворяется в азотной кислоте, то для растворения применяют соляную кислоту (1 : 1).

2. Для получения точных результатов необходимо тщательно отбирать среднюю пробу, избегая потерь от распыления графита.

3. При определении углерода в высококремнистых чугунах температура печи должна быть не ниже 1200°.

Определение кремния

Для серых чугунов, содержащих до 3,5% Si, навеску берут в 1 *г*. Для белых чугунов навеску берут от 3 до 5 *г*.

Взятую навеску чугуна помещают в стакан емкостью 350 *мл* и растворяют в 40—50 *мл* смеси кислот (10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4; 20 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84; 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 30 *мл* воды).

После растворения металлических частиц раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении приливают 50 *мл* соляной кислоты (1 : 1), нагревают, и когда соли растворятся (избегать кипячения раствора), приливают 100 *мл* горячей воды, фильтруют через фильтр с белой лентой, покрытый бумажной массой из фильтров, промывают осадок сначала разбавленной 5%-ной соляной кислотой и затем горячей водой.

Осадок вместе с фильтром помещают во взвешенный платиновый тигель и сжигают до полного побеления осадка. По охлаждении тигля в эксикаторе остаток взвешивают и обрабатывают плавиковой и серной кислотами, как при анализе сталей. Содержание кремния рассчитывают по формуле, приведенной в главе «Определение кремния в сталях».

Определение марганца

Марганец в чугунах определяют персульфатным методом Кольтгофа, как при анализе сталей. После растворения пробы в смеси кислот (см. метод Кольтгофа) раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток обливают 200 *мл* горячей воды и отфильтровывают графит и кремневую кислоту. В полученном фильтрате марганец определяют обычным способом.

Определение серы

Методы, описанные для определения серы в сталях, могут быть применены также для определения ее в чугунах.

В рядовых анализах применяют мокрый способ Шульте. Однако при растворении в соляной кислоте не все виды чугунов выделяют серу в виде сероводорода. В практике арбитражных и экспресс-анализов применяют метод сожжения навески чугуна в струе кислорода (см. анализ сталей).

Определение фосфора

В чугунах фосфор присутствует в пределах от 0,020 до 1,75%. Обычно фосфор определяют так же, как в сталях, осаждением молибденовокислым аммонием. При высоком содержании фосфора навеску чугуна в 1 *г* растворяют в 40—50 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2. В горячий раствор приливают 2%-ный раствор перманганата до появления розового окрашивания и оставляют на 1 час. По истечении указанного времени окраску перманганата и осадок гидрата двуокиси марганца разрушают приливанием по каплям 10%-ного раствора нитрита натрия.

К прозрачному раствору приливают 100 *мл* воды и переливают в мерную колбу емкостью 200 *мл* вместе с осадком. Раствор дополняют водой до метки и тщательно перемешивают. Через сухой фильтр отбирают часть раствора, соответствующую навеске 0,2—0,3 *г*. Раствор подогревают и фосфор осаждают молибденовокислым аммонием, как при анализе сталей.

Определение хрома

Хром в чугунах определяют обычным персульфатным методом или колориметрическим с дифенилкарбазидом.

При персульфатном методе навеску чугуна в 2 *г* растворяют в серной кислоте (1 : 5) и окисляют азотной кислотой, приливаемой по каплям. Раствор нагревают до появления паров серной кислоты и разложения карбидов. По охлаждении к остатку прибавляют 300 *мл* горячей воды и определение заканчивают обычным персульфатным методом. При выполнении арбитражных анализов кремневую кислоту и графит предварительно отфильтровывают.

Определение никеля

Никель определяют методами, применяемыми для определения никеля в сталях. При этом кремневая кислота и графит должны быть предварительно удалены, для чего навеску чугуна растворяют в соляной кислоте, окисляют азотной кислотой, удаляют окислы азота кипячением, разбавляют раствор горячей водой и отфильтровывают кремневую кислоту и графит. В полученном фильтрате осаждают никель диметилглиоксимом или титруют цианистым калием.

Определение молибдена

Молибден определяют в чугунах сероводородным методом или колориметрически, как при анализе сталей; графит и кремневую кислоту предварительно отфильтровывают.

Определение меди

Медь в чугуне определяют в фильтрате от кремневой кислоты и графита, как при анализе сталей. Если определение производят из отдельной навески, то навеску чугуна в 3—5 *г* растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты. По растворении металла в горячем растворе осаждают медь 50 *мл* 50%-ного раствора гипосульфита или же выделяют сероводородом. Осадок сернистой меди отфильтровывают, промывают водой, насыщенной сероводородом, и прокаливают.

Определение меди заканчивают электролизом или иодометрическим путем (см. определение меди в сталях).

Определение титана

Титан в чугунах определяют осаждением купферроном таким же путем, как в сталях.

Навеску чугуна в 3—5 *г* растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты. По растворении стружки раствор охлаждают и добавляют избыток 6%-ного водного раствора купферрона[1]. Раствор с выпавшим осадком оставляют стоять 30 мин. После этого осадок отфильтровывают, промывают разбавленной 5%-ной серной кислотой, содержащей купферрон, и прокаливают в фарфоровом тигле. Остаток сплавляют с 5—6 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты. Раствор переливают в мерную колбу на 100—200 *мл*.

Для колориметрического определения отбирают 20—50 *мл* раствора

[1] Раствор купферрона приливают, пока образующийся желтый осадок титана не примет красноватый оттенок от выпадающего трехвалентного железа совместно с титаном.

в цилиндр Эггерца, подкисляют серной кислотой, добавляют 2 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и 3 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Полученное окрашивание жидкости уравнивают с окраской стандартного раствора, для чего сплавляют 5 *г* бисульфата калия в фарфоровом тигле, сплав растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты и полученный раствор переливают в мерную колбу того же объема, что и испытуемый раствор. Из мерной колбы отбирают в колориметрический цилиндр количество раствора, равное взятому количеству испытуемого раствора, приливают из микробюретки стандартный раствор титана до получения окраски, одинаковой с окраской испытуемого раствора.

Содержание титана вычисляют по формуле, приведенной в главе «Определение титана в сталях».

Определение титана и ванадия при их совместном присутствии

В случае совместного присутствия титана и ванадия в чугунах при применении купферронового метода титан обычно бывает загрязнен ванадием. В подобных случаях титан отделяют от ванадия сплавлением прокаленных окислов $TiO_2 + V_2O_5$ с пятикратным количеством соды. Сплав растворяют в воде с добавлением 20 *мл* 5%-ного раствора едкого натра и кипятят для лучшего отделения титана. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором щелочи. Промытый осадок сжигают и сплавляют с 5 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 10%-ной серной кислоте. Полученный раствор переливают в мерную колбу емкостью 100—200 *мл* и определение титана заканчивают колориметрически.

Определение ванадия

Ванадий, в зависимости от его содержания в чугунах, может быть определен:

а) объемным путем — титрованием раствором закисного железа (навеска 3—5 *г*) и

б) колориметрическим путем, при незначительном его содержании ($< 0{,}10\%$).

Подробное описание методов см. определение ванадия в сталях.

Определение титана без применения купферрона

Фильтрат по удалении кремния в чугунах может быть использован для определения титана. Если в платиновом тигле после отгонки кремния с плавиковой кислотой остается осадок, то его сплавляют с 1 *г* пиросернокислого калия; сплав выщелачивают 30 *мл* 10%-ной серной кислоты и раствор присоединяют к основному фильтрату. Определение титана заканчивают колориметрическим измерением.

V. АНАЛИЗ ФЕРРОСПЛАВОВ И ШЛАКОВ[1]

А. АНАЛИЗ СПЕЦИАЛЬНЫХ СПЛАВОВ

1. АНАЛИЗ СТЕЛЛИТОВ

Отбор средней пробы от стеллитов

Отбор пробы от стеллитов вследствие их большой твердости удобнее всего производить при помощи сверла, изготовленного из победита. Принцип отбора средней пробы от стеллитов остается тем же, что и отбор средней пробы от всякого другого материала. От назначенного к приемке стеллита отбирают сначала среднюю пробу от нескольких отливок или готовых частей, в зависимости от того, в каком виде находится испытуемый материал.

Стеллит, отлитый в виде прутка или болванки или в виде готового изделия, предварительно очищают от слоя окислившегося металла. Очищают сплав и берут стружку на строгальном станке. Взятую пробу просматривают в лупу и отделяют крошки резца и случайные посторонние примеси. При определении углерода стружку промывают эфиром для очистки ее от смазочных веществ, попадающих со станка.

Способы растворения стеллита с кобальтовой основой

Стеллиты с кобальтовой основой не растворяются полностью в кислотах, поэтому необходимо нерастворившуюся часть стеллита дополнительно сплавлять со щелочами или же сразу навеску стеллита сплавлять со щелочами. Таким образом растворение стеллита может быть достигнуто:

1) растворением тонко измельченной навески в разбавленной соляной кислоте (1 : 2) при нагревании 4 час. и дополнительном сплавлении нерастворившегося остатка с содой;

2) растворением навески в серной кислоте (1 : 4) и дополнительном сплавлении нерастворившегося остатка с пиросернокислым калием или растворением в серной и плавиковой кислотах в платиновой чашке;

3) сплавлением навески в никелевом или железном тигле с перекисью натрия;

4) растворением навески в хлорной кислоте.

Общий ход анализа

Навеску стеллита растворяют в кислотах или переводят в раствор сплавлением со щелочами.

[1] В экспериментальной работе принимала участие инж. М. Л. Мироненко.

После выпаривания раствора выделяют кремневую и вольфрамовую кислоты, как обычно. В фильтрате медь и молибден осаждают сероводородом. По удалении сероводорода кипячением в нагретый раствор добавляют персульфат и отфильтровывают выделившийся осадок гидрата двуокиси марганца. К фильтрату добавляют щелочь для осаждения гидроокиси железа, кобальта и никеля. Осадок гидроокисей растворяют на фильтре в серной кислоте и, добавив аммиак, осаждают электролизом кобальт и никель.

По удалении кобальта, осадок гидроокиси железа отфильтровывают из аммиачного раствора и промывают водой. Определение железа заканчивают восстановлением в редукторе Джонса.

Углерод, серу, фосфор, алюминий, титан, ванадий, хром и железо определяют из отдельных навесок.

Определение кремния

Стеллит растворяют в смеси кислот (соляной, фосфорной, серной и азотной). Вольфрамовая кислота остается в растворе. Кремневая кислота выделяется в осадок. Определение кремния заканчивают обычным путем.

Ход анализа

1 *г* стеллита растворяют в 50 *мл* соляной (1 : 1) и 8—10 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7. По растворении стружки добавляют по каплям азотную кислоту уд. в. 1,4 до прекращения вспенивания жидкости и полного просветления раствора. Добавив 15 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, раствор выпаривают до появления паров SO_3. По охлаждении колбы приливают 15 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 200 *мл* воды. Раствор подогревают осторожно до растворения солей. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают, промывают 5%-ной (по объему) соляной кислотой до исчезновения реакции на железо. Окончание анализа обычное.

Определение кремневой и вольфрамовой кислот

Стеллит растворяют в серной или соляной кислоте. После окисления азотной кислотой раствор выпаривают и отделяют одновременно вольфрамовую и кремневую кислоты обычным путем.

Ход анализа

Навеску стеллита в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *мл*, покрытом часовым стеклом, в 80 *мл* серной кислоты (1 : 4) и медленно нагревают, избегая выпаривания жидкости.

После 4-часового отстаивания на плите часовое стекло снимают, раствор окисляют азотной кислотой, приливая последнюю по каплям до прекращения вскипания жидкости и, добавив затем 3 *мл* избытка ее, раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении стакана приливают 50—80 *мл* горячей воды и отфильтровывают выделившуюся кремневую и вольфрамовую кислоты, а также нерастворившиеся частицы сплава. Осадок промывают разбавленной теплой 5%-ной серной кислотой (фильтрат *1*) и вместе с фильтром сначала сжигают в платиновом тигле, а затем сплавляют с 2 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты.

К охлажденному остатку прибавляют 50—80 *мл* 10%-ной серной кислоты и по растворении солей раствор фильтруют и осадок промывают теплой 5%-ной серной кислотой (фильтрат *2*). Осадок вместе с фильтром сушат во взвешенном платиновом тигле, сжигают и прокаливают при температуре не выше 800°. По охлаждении тигель с осадком взвешивают и получают сумму окислов $SiO_2 + WO_3$.

Для удаления кремневой кислоты в тигель прибавляют две капли серной кислоты уд. в. 1,84 и 1—2 *мл* плавиковой кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха, прокаливают, охлаждают и взвешивают. Убыль в весе соответствует содержанию SiO_2. Остаток в тигле представляет собой трехокись вольфрама. Обычно трехокись вольфрама бывает затрязнена окислами других элементов, как Cr_2O_3, MoO_3 и др. Трехокись вольфрама очищают и вводят поправки на захваченные примеси по методике, описанной в главе «Определение вольфрама в сталях».

Определение меди и молибдена

По удалении кремневой и вольфрамовой кислот фильтраты *1* и *2* соединяют вместе, нагревают до кипения и пропускают сероводород в течение 1 часа. Выделившийся осадок сернистых молибдена и меди отфильтровывают и промывают сероводородной водой.

Промытый осадок вместе с фильтром сжигают в фарфоровом тигле при температуре не выше 525° и по охлаждении взвешивают. Получают сумму окислов $CuO + MoO_3$. Прокаленный осадок окиси меди и молибдена растворяют в тигле в горячей соляной кислоте (1 : 1) и 3 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 6—8 раз водой. К кислому раствору приливают аммиак до нейтральной реакции, затем добавляют избыток его 2—3 *мл* и в горячем растворе осаждают медь 3%-ным раствором сернистого натрия. Последний приливают до прекращения образования бурого осадка. Раствор перемешивают и подогревают снова до 60—70° в течение 20—30 мин. Выделившийся осадок сернистой меди отфильтровывают и промывают сильно разбавленным сернистым аммонием. Осадок прокаливают до окиси меди.

Содержание меди вычисляют по формуле:

$$\%\,Cu = \frac{a \cdot 100 \cdot 0{,}7989}{m},$$

где a — привес окиси меди в *г*;

m — навеска в *г*;

0,7989 — фактор пересчета окиси меди на медь.

Определение меди может быть закончено электролитическим путем или иодометрическим титрованием, как при анализе сталей.

Определение молибдена

В фильтрат, оставшийся после удаления меди, пропускают в течение 30—40 мин. сероводород, затем раствор подкисляют серной кислотой (1 : 1) до кислой реакции и снова пропускают сероводород 10 мин. Осадок сернистого молибдена отфильтровывают, промывают сероводородной водой и прокаливают осторожно при температуре не выше 525°.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\%\,Mo = \frac{a \cdot 0{,}666 \cdot 100}{m},$$

где a — привес трехокиси молибдена в *г*;

m — навеска в *г*;

0,666 — фактор пересчета трехокиси молибдена на молибден.

Определение марганца, кобальта и никеля

Фильтрат, полученный после отделения молибдена и меди сероводородом, кипятят до полного удаления запаха сероводорода. Добавив 6—8 *г* персульфата аммония, раствор нагревают 15 мин. Выделившийся осадок двуокиси марганца отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат нейтрализуют 25%-ным раствором едкого натра и добавляют 80 *мл* избытка его. Раствор с выпавшим осадком гидроокисей кобальта и железа нагревают до кипения, фильтруют и промывают осадок 2%-ным горячим раствором щелочи.

Для лучшего отделения хрома промытый осадок гидроокиси железа, кобальта и никеля растворяют в серной кислоте, снова нагревают с 2 *г* персульфата аммония и повторяют отделение щелочью, как в первом случае. Вторично выделенный щелочью и промытый осадок гидроокисей кобальта и железа растворяют в 40 *мл* горячей серной кислоты (1 : 4), раствор переливают в мерную колбу емкостью 750 *мл* и дополняют колбу водой до метки.

Из колбы отбирают в стакан часть раствора, соответствующую навеске 0,25—0,3 *г*, нейтрализуют аммиаком, добавляют примерно 60 *мл* избытка его и 10 *г* сернокислого аммония. В присутствии выпавшей гидроокиси железа в объеме 100—150 *мл* через раствор пропускают электроток в 4 А при напряжении на клеммах в 3 V. Кобальт и никель выделяются на катоде. Полноту выделения кобальта проверяют погружением электродов на большую глубину, что достигается добавлением воды в раствор.

По окончании электролиза, не прерывая тока, промывают электроды водой над стаканом, затем погружают их в спирт, отъединяют от зажимов, сушат и взвешивают. На катоде получают сумму двух металлов: кобальта и никеля. Раствор после электролиза проверяют на полноту выделения кобальта следующим образом: 0,5 *мл* раствора переносят в фарфоровый тигель на 25 *мл*. Осторожно выпаривают на водяной бане для удаления избытка аммиака и прибавляют три-четыре капли насыщенного раствора роданистого аммония. В присутствии железа появляется розовая окраска, которую полностью обесцвечивают прибавлением фтористого аммония или пирофосфата натрия. Затем прибавляют 0,5 *мл* ацетона. Наличие кобальта вызывает синее окрашивание. В нагретый до кипения раствор добавляют 2—3 *г* персульфата аммония и продолжают кипячение 15 мин. Выпадающий осадок двуокиси марганца отфильтровывают вместе с гидроокисью железа и промывают водой. В фильтрат пропускают сероводород для осаждения незначительных количеств кобальта и никеля, которые могли остаться в растворе после электролиза. Если выпадает осадок, то его отфильтровывают через маленький фильтр и промывают водой, содержащей 10 *мл* сернистого аммония и 10 *г* хлористого аммония на 1 *л* воды. Осадок прокаливают и взвешивают, как сумму окислов $NiO + Co_3O_4$.

Для пересчета окислов на металл величину полученного привеса умножают на средний фактор 0,75 (для Ni + Co). Найденную дополнительно сумму металлов прибавляют к весу кобальта и никеля, полученному при электролизе.

Определение никеля

Выделенные на катоде кобальт и никель растворяют в азотной кислоте. Никель осаждают при помощи диметилглиоксима; осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают, промывают и прокаливают до закиси никеля. Содержание кобальта вычисляют по разности между найденной суммой металлов (Co + Ni) и величиной никеля, полученной из отдельной навески.

Ход анализа

Катод с выделившимися на нем кобальтом и никелем погружают в стакан на 350 *мл* и растворяют металлы в 30 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4. Катод тщательно смывают водой. Дополнительно выделенные и прокаленные осадки окислов кобальта и никеля отдельно растворяют в соляной кислоте и соединяют с первым раствором. Полученный раствор нагревают до 60—80°, добавляют в него 10 *г* хлористого аммония и 40—50 *мл* 1%-ного раствора диметилглиоксима и затем, добавив аммиак до щелочной реакции, снова нагревают при 60—80° в течение 1 часа.

Выделившийся осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают и промывают водой. Промытый осадок растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1 : 1) и повторяют осаждение никеля диметилглиоксимом для полного отделения его от кобальта. Осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают, промывают водой и прокаливают до закиси никеля.

Для пересчета закиси никеля на никель полученную величину умножают на фактор 0,7858 и вычитают из найденной суммы двух металлов (Ni + Co), выделенных электролизом. Разность соответствует содержанию кобальта. Содержание никеля может быть определено из отдельной навески после выделения вольфрамовой и кремневой кислот. В этом случае никель осаждают с помощью диметилглиоксима, как при анализе сталей.

Определение железа

Выделение кобальта и никеля электролизом производится в присутствии гидроокиси железа; последнюю по окончании электролиза отфильтровывают и промывают водой. Осадок на фильтре растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1). Фильтр промывают водой. Солянокислый раствор выпаривают до малого объема и добавляют в горячий раствор хлористое олово до обесцвечивания трехвалентного железа. Определение железа заканчивают по методу Циммермана-Рейнгардта или Джонса. (Описание метода см. ниже).

Примечание. При отсутствии сульфата железо определяют титрованием бихроматом или перманганатом после восстановления его до двухвалентного кипячением кислого раствора с металлическим цинком или свинцом.

Анализ выполняют следующим образом. Осадок гидроокиси железа растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1 : 1). К раствору хлорного железа прибавляют мелкогранулированный свинец в таком количестве, чтобы им было покрыто дно колбы Эрленмейера на 500 *мл*, закрывают колбу пробкой с отводной трубкой, конец которой опускают в содовый раствор (10%-ный раствор $NaHCO_3$ или $KHCO_3$) и нагревают до обесцвечивания раствора.

Раствор охлаждают, сливают его быстро в другую эрленмейеровскую колбу на 500 *мл* и несколько раз промывают оставшийся в стакане свинец горячей дистиллированной водой, которую присоединяют к основному раствору. В полученный прозрачный раствор добавляют 4 *мл* фосфорной кислоты, две капли 1%-ного раствора дифениламина и титруют 0,1*N* или 0,05*N* раствором бихромата калия до появления синего окрашивания.

При применении цинка и свинца неизвестных марок вводят поправку на загрязнение этих металлов железом.

Определение хрома

Для определения хрома используют щелочный фильтрат, полученный при отделении кобальта, никеля и железа от хрома. Более точно хром может быть определен из отдельной навески сплавлением ее с перекисью натрия.

а) *Определение хрома по ходу анализа*

Щелочный фильтрат, полученный после окисления раствора персульфатом и добавления избытка щелочи, используют для определения хрома (см. выше). Для получения более точных результатов рекомендуется осадок гидроокиси железа, кобальта и никеля после промывания снова растворить в серной кислоте, прокипятить с персульфатом аммония и повторить отделение щелочью.

Соединенные щелочные фильтраты подкисляют снова серной кислотой (1 : 1), прибавляют ее избыток в 5 *мл* на каждые 100 *мл* раствора и определяют хром персульфатным методом. Для этого в подкисленный раствор добавляют 10 *мл* 1%-ного раствора азотнокислого серебра и 20 *мл* 25%-ного персульфата аммония. Для проверки полноты окисления хрома добавляют кристаллик сернокислого марганца. Для перевода семивалентного марганца в двухвалентный добавляют хлористый натрий и кипятят раствор; заканчивают определение титрованием раствором соли Мора и перманганата, как при анализе сталей.

Расчет содержания хрома производят по формуле, приведенной при описании персульфатного метода определения хрома в сталях.

б) *Определение хрома из отдельной навески (иодометрический метод)*

Сущность метода заключается в том, что при сплавлении навески стеллита с перекисью натрия хром окисляется до шестивалентного. Полученный сплав растворяют в воде. При этом кобальт, железо, марганец и никель выпадают в осадок в виде гидроокисей. Фильтрат, содержащий шестивалентный хром, кипятят до разрушения перекиси натрия, добавляют иодистого калия и подкисляют его. В кислом растворе шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного, выделяя эквивалентное количество иода. Выделившийся иод оттитровывают гипосульфитом. Содержание хрома вычисляют по количеству гипосульфита, затраченного на титрование:

$$2Na_2CrO_4 + 16HCl + 6KJ = 2CrCl_3 + 6KCl + 4NaCl + 8H_2O + 3J_2$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

При этой реакции $J_2 : 2Na_2S_2O_3 : {}^2/_3\,Cr$, т. е. 1 грамм-эквивалент хрома численно соответствует $^1/_3$ его атомного веса:

$$\frac{52{,}01}{3} \approx 17{,}34.$$

Отсюда 1 *мл* 0,1*N* раствора гипосульфита соответствует 0,001734 *г* хрома.

Ход анализа

Навеску стеллита в 0,25—0,3 *г* тщательно измельчают и смешивают в фарфоровом или железном тигле с 5—8 *г* перекиси натрия посредством толстой железной проволоки. Сверху насыпают еще 1 *г* перекиси натрия, проволоку очищают от приставших частиц сплава, вытирая ее о стенки тигля. Содержимое тигля нагревают осторожно, постепенно повышая температуру, пока не закончится сплавление. Тигель захватывают щипцами и содержимое его перемешивают вращательным движением, чтобы смыть со стенок неразложившиеся частицы. После этого, повысив температуру, тигель выдерживают на пламени еще 5 мин.

Охлажденный тигель кладут в стакан емкостью 500 *мл*, покрытый часовым стеклом, и наливают 150—200 *мл* воды. По окончании бурной

реакции покровное стекло смывают водой, вынимают и споласкивают тигель и кипятят раствор 10 мин. для полного разложения перекиси.

При исключении последней операции образуется при последующем подкислении раствора нестойкая надхромовая кислота, разлагающаяся быстро до окиси хрома.

$$2H_3CrO_8 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 5O_2$$

Прокипяченный раствор охлаждают и фильтруют в мерную литровую колбу. Осадок на фильтре промывают 1%-ным раствором соды. Фильтр с осадком сжигают в том же или лучше в новом тигле. По охлаждении к остатку добавляют 1—2 *г* перекиси натрия и снова сплавляют содержимое тигля, соблюдая вышеуказанные предосторожности.

По охлаждении тигля сплав растворяют в воде. Раствор кипятят и по охлаждении фильтруют и промывают. Фильтрат и промывные воды собирают в ту же литровую мерную колбу. Охлажденный в колбе раствор разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают, отбирают мерной колбой на 500 *мл* половину объема в эрленмейеровскую колбу емкостью 750—1000 *мл*, прибавляют 10—15 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия, 10 *мл* фосфорной кислоты и серной кислоты (1 : 1) до кислой реакции и затем вводят избыток ее — 20 *мл*. Покрыв колбу стеклом, оставляют раствор стоять 3 мин., затем титруют выделившийся иод 0,1*N* раствором гипосульфита.

Содержание хрома вычисляют по формуле

$$\% \ Cr = \frac{a \cdot 0{,}001734 \cdot K \cdot 100}{m},$$

где a — количество гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;

K — поправка на нормальность раствора гипосульфита;

0,001734 — количество хрома, соответствующее 1 *мл* 0,1*N* раствора гипосульфита, в *г*;

m — навеска в *г*.

Влияние легирующих элементов при иодометрическом методе определения хрома

Молибден и вольфрам не мешают иодометрическому определению хрома. В присутствии ванадия конец титрования становится неясным ввиду образования четырехвалентных соединений ванадия, окрашивающих раствор в голубой цвет. В этом случае титрование производят солью Мора, оттитровывая избыток последней раствором перманганата калия.

Определение марганца

Фильтрат по удалении меди и молибдена сероводородом кипятят до полного удаления запаха сероводорода, затем в раствор добавляют 3 *г* персульфата аммония, как указано выше при описании общего хода анализа. Марганец выпадает в осадок в виде гидрата двуокиси марганца. Охлажденный раствор фильтруют и промывают осадок на фильтре водой. Содержание марганца определяют растворением осадка в титрованном растворе закисного железа и оттитрованием избытка его 0,1*N* раствором перманганата.

Определение марганца может быть закончено по персульфатному методу Кольтгофа, для чего осадок, выделенный с помощью персульфата на фильтре, растворяют в разбавленной серной кислоте (1 : 5), содержащей сульфит натрия. Фильтр тщательно смывают водой. В дальнейшем определение проводят, как в сталях.

При выделении марганца с персульфатом аммония в виде гидрата двуокиси марганец частично остается в растворе. Поэтому при выполнении арбитражных анализов марганец определяют по хлоратному методу Гампе. В этом случае вольфрамовую и кремневую кислоты предварительно выделяют из солянокислого раствора; солянокислый фильтрат выпаривают с избытком азотной кислоты до полного удаления хлоридов. В полученном азотнокислом растворе выделяют марганец с бертолетовой солью, как при анализе сталей (см. определение марганца в сталях и хлоратный метод).

Определение железа, титана и ванадия из одной навески с применением купферрона

Сущность метода заключается в выделении железа, титана и ванадия при помощи купферрона в виде труднорастворимых комплексных соединений. Осадок отфильтровывают, промывают, сжигают и сплавляют с пиросернокислым калием. Сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и раствор переливают в мерную колбу.

Определение железа производят по методу Рейнгардта или Джонса титрованием бихроматом.

Определение титана и ванадия заканчивают колориметрическим путем с применением перекиси водорода.

Ход анализа

Навеску стеллита в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 350 *мл* в 40—60 *мл* 10%-ной серной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и раствор слабо подогревают, избегая кипячения. Когда стружка растворится, добавляют азотную кислоту уд. в. 1,4 и снова нагревают; для полного удаления окислов азота лучше выпарить раствор до появления паров серной кислоты. После охлаждения добавляют 30 *мл* серной кислоты (1 : 5) и нагревают; осадок кремневой и вольфрамовой кислот, а также нерастворившуюся часть сплава отфильтровывают и промывают разбавленной горячей серной кислотой (1 : 9).

Фильтр с осадком сжигают в платиновом тигле и остаток сплавляют с 3 *г* пиросернокислого калия. По охлаждении сплав растворяют в 20 *мл* 10%-ной серной кислоты. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток обливают горячей водой и отфильтровывают выделившиеся вольфрамовую и кремневую кислоты. Осадок на фильтре промывают горячей разбавленной серной кислотой (1 : 9). Полученный фильтрат присоединяют к основному раствору, охлаждают его до 10—15° и добавляют перманганат калия до розового окрашивания жидкости. Спустя 10 мин. осаждают железо, ванадий и титан 6%-ным водным раствором купферрона. Раствор с выпавшим осадком оставляют отстаиваться в течение 3 мин.

Выделившийся осадок отфильтровывают через фильтр с красной лентой, покрытый бумажной массой, и промывают 2%-ной серной кислотой, содержащей 20 *мл* 6%-ного купферрона на 1 *л* этой кислоты. Осадок сжигают в большом фарфоровом тигле под тягой (пары купферрона ядовиты). После прокаливания осадок сплавляют с 5 *г* пиросернокислого калия. Охлажденный сплав растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты и нагревают до полного исчезновения мути. Затем раствор переливают в мерную колбу емкостью 200—250 *мл* и дополняют водой до метки. После перемешивания отбирают три порции раствора по 25—50 *мл* для определения ванадия, титана и железа.

Для качественного определения предварительно отбирают 10 *мл* испытуемого раствора в пробирку, добавляют 1 *мл* фосфорной кислоты

уд. в. 1,7 и 2 *мл* 3%-ной перекиси водорода. В присутствии ванадия и титана появляется лимонно-желтая или бурая окраска.

Для подтверждения наличия титана к окрашенному от перекиси водорода раствору добавляют несколько капель плавиковой кислоты, от действия которой окраска титановой соли обесцвечивается, а окраска от ванадия остается.

Определение ванадия в стеллите

Определение ванадия проводят колориметрическим путем, для чего отбирают 25—50 *мл* сернокислого раствора, содержащего титан, ванадий и железо, смешивают с 2 *мл* фосфорной кислоты и 2 *мл* 3%-ной перекиси водорода. В присутствии ванадия появляется бурая окраска. Под действием плавиковой кислоты окраска титана исчезает. Поэтому при количественном определении этого элемента делают предварительно качественную реакцию на ванадий и титан.

При совместном присутствии ванадия и титана в стеллитах сначала определяют ванадий колориметрическим путем с перекисью водорода. Для обесцвечивания солей титана к испытуемому раствору добавляют необходимое количество плавиковой кислоты.

Кроме того, отделить титан от ванадия можно следующим образом. Прокаленный купферроновый осадок $TiO_2 + V_2O_5$ пересыпают в платиновый тигель и сплавляют с содой. Сплав растворяют в воде и добавляют 100 *мл* 2%-ной щелочи, отчего ванадий переходит в раствор, а титан остается в осадке.

Для количественного определения ванадия осадок гидроокиси титана после промывания 1%-ным раствором щелочи снова сжигают в платиновом тигле и повторяют сплавление с содой. В соединенных щелочных растворах по удалении титана определяют ванадий. Если содержание ванадия превышает 0,1%, то определение заканчивают объемным путем (см. анализ сталей).

Определение титана

Вторую порцию сернокислого раствора в объеме 25 *мл* используют для определения титана. Колориметрическое определение титана проводят обычно, как при анализе сталей и чугунов (см. определение титана в сталях и чугунах).

Определение железа

В третьей порции сернокислого раствора, содержащего титан, ванадий и железо в объеме 25 *мл*, определяют железо титрованием бихроматом или по методу Циммермана-Рейнгардта. В присутствии ванадия рекомендуется определение железа проводить с добавлением фтористых солей.

Ванадий не мешает титрованию бихроматом, так как пятивалентный ванадий дает с дифениламином синюю окраску, тогда как четырехвалентный ванадий ее не дает. Титан не мешает определению железа (см. алюминиевые сплавы).

При восстановлении железа чистыми металлами — цинком, свинцом, кадмием последние быстро растворяются в кислотах с выделением водорода и, следовательно, быстро расходуются.

Предварительным амальгамированием можно предупредить растворение их. Обычно цинк, свинец и кадмий обрабатывают разбавленным раствором ртутной соли; металлы при этом покрываются слоем ртути.

В ряде напряжений ртуть стоит ниже цинка и кадмия

$$Hg^{++} + Zn \rightarrow Zn^{++} + Hg$$

Водород обладает высоким перенапряжением на поверхности ртути. Этим объясняется, почему восстановление трехвалентного железа амальгамированным цинком в кислом растворе происходит с очень малым выделением водорода.

Определение железа с использованием амальгамированных металлов производят в редукторе Джонса. Редуктор Джонса состоит из бюретки емкостью 40—50 *см*³ и диаметром 2 *см* со стеклянным краном. Амальгамированный и промытый водой цинк укладывают в бюретку на высоту 35 *см* на фильтр из фарфоровой пластинки или стеклянной ваты.

Предварительно его амальгамируют следующим образом: 200—300 *г* цинка, измельченного до величины зерна крупы, помещают на 10 мин. в 2%-ный раствор сулемы (можно азотнокислой ртути, содержащей 2 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4). Затем раствор сливают и цинк промывают несколько раз декантацией дестиллированной водой. Вместо цинка можно применять свинец или кадмий, которые амальгамируют так же, как и цинк.

В редукторе пропускают растворы: серной кислоты при концентрации от 1 до 10% по объему и соляной — от 3 до 15%.

В нерабочем состоянии редуктор следует держать наполненным водой, иначе начнется образование основных солей, которые закупоривают его.

Аммиачные растворы вливать в редуктор недопустимо, так как они реагируют со ртутью и делают цинковую колонку непригодной для работы. Восстановление в редукторе проводится при комнатной температуре раствора. Употребление горячих растворов возможно, но является излишним.

Восстановлению мешают азотная кислота, медь, мышьяк, сурьма, олово и органические вещества.

Медь, мышьяк, олово, сурьму предварительно удаляют, органические вещества разлагают выпариванием с серной кислотой до появления паров SO_3, повторяя выпаривание два раза.

В редукторе Джонса кроме железа могут восстанавливаться также хром, титан, ванадий, молибден, уран и др.

Техника работы с редуктором Джонса. Осадок гидроокиси железа, выделенный аммиаком, после промывания водой растворяют в 10%-ной горячей серной кислоте и тщательно промывают фильтр горячей водой. Полученный раствор в объеме 150—200 *мл* пропускают через редуктор Джонса со скоростью 70—100 *мл/мин*. Во время наполнения редуктора испытуемым раствором необходимо следить, чтобы уровень жидкости в редукторе не падал по возможности ниже верхнего края цинковой набивки, так как проникновение воздуха в колонку может привести к ошибочным результатам анализа.

Когда весь раствор пройдет через редуктор, проверяют капельной реакцией с роданистым аммонием полноту восстановления железа.

Если наличие трехвалентного железа будет доказано, то испытуемый раствор пропускают второй раз. Убедившись в полноте восстановления железа, обмывают сосуд, в котором находился испытуемый раствор, тремя порциями серной кислоты (1 : 20) по 25 *мл* каждая и присоединяют промывную жидкость к главному раствору. После трехразового промывания подкисленной водой, редуктор промывают несколько раз чистой водой для удаления всей кислоты, которая вызывала бы ненужное растворение цинка при дальнейшем стоянии редуктора после анализа.

Испытуемый раствор затем титруют 0,1*N* раствором перманганата до появления слаборозовой окраски раствора. При недостатке перманганата анализ может быть закончен титрованием 0,1*N* раствором бихромата калия. В последнем случае перед титрованием добавляют 5 *мл* H_3PO_4 уд. в. 1,7 и 2—3 капли 1%-ного раствора дифениламина.

1 *мл* 0,1*N* раствора $KMnO_4$ (или $K_2Cr_2O_7$) соответствует 0,005584 *г* железа.

Определение углерода

Содержание углерода в стеллитах определяют сжигая навеску стружки в струе кислорода в печи Марса. Определение заканчивают весовым или объемным путем. При определении содержания углерода в стеллитах объемным методом берут навеску в 0,25—0,3 *г* и добавляют к ней плавни: мягкое железо (Армко), перекись свинца, свинец или окись меди и др. При весовом методе определения углерода (арбитражные анализы) навеска может быть увеличена до 0,5—1 *г* с выдержкой в печи Марса 30 мин. Подробное описание метода см. определение углерода в сталях.

Определение серы

Содержание серы в стеллитах определяют по методу Касслера сжиганием стружки в струе кислорода. Так как для сжигания стеллитов необходима очень высокая температура, то выполнять это определение возможно в печи Марса, снабженной силитовыми стержнями. Описание метода см. Определение серы в сталях.

Ускоренный метод анализа стеллита

Для ускорения анализа необходимо, после растворения стеллита в разбавленной серной кислоте и сплавления остатка с пиросернокислым калием или с содой, полученный раствор исследовать на присутствие молибдена, меди, ванадия и других элементов.

При отрицательной реакции на первые два элемента в систематическом анализе опускается операция осаждения меди и молибдена сероводородом.

Упрощение анализа достигается также сплавлением навески стеллита в 0,5—1 *г* с 10 *г* перекиси натрия в железном или серебряном тигле[1].

Сплав выщелачивают в воде и отфильтровывают нерастворимый остаток.

В осадке остаются кобальт, марганец, железо и медь. В фильтрат переходят хром, ванадий, алюминий и вольфрам.

Анализ осадка. Осадок гидроокисей растворяют в 30—50 *мл* 10%-ной серной кислоты и добавляют 5 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Раствор кипятят для разрушения перекиси водорода. Полученный раствор переливают в мерную колбу емкостью 200 *мл* и делят на три части: в первой части раствора определяют кобальт, во второй марганец, в третьей железо (при сплавлении в никелевом или серебряном тигле).

Определение кобальта

Кобальт определяют электролитическим путем в аммиачном растворе. Описание метода изложено выше.

[1] Kassler, Untersuchungsmethoden für Roheisen, „Stahl und Ferrolegierungen", 1932.

Определение марганца

Отобранную часть сернокислого раствора разбавляют водой до объема 300—400 *мл* и, прибавив 6—8 *г* персульфата аммония, кипятят раствор 20 мин. Выпавший осадок гидрата двуокиси марганца отфильтровывают и промывают водой на фильтре. Осадок вместе с фильтром растворяют в колбе Эрленмейера емкостью 500 *мл* в 20 *мл* раствора соли Мора и 10 *мл* серной кислоты (1 : 1). В полученном растворе марганец определяют персульфатным методом.

Определение железа

Из третьей порции сернокислого раствора определяют железо, если стеллит сплавлялся с перекисью натрия в никелевом или в серебряном тигле (по Касслеру).

В обоих случаях железо осаждают купферроном. Описание метода см. выше.

Анализ фильтрата. Щелочный фильтрат, содержащий шестивалентный хром, переливают в мерную колбу и доливают водой до метки. Отбирают часть раствора для определения хрома, кипятят его и подкисляют смесью фосфорной и серной кислот. В охлажденный раствор добавляют избыток соли Мора и непрореагировавший избыток соли Мора оттитровывают перманганатом.

Определение вольфрама

Часть щелочного фильтрата, полученного после сплавления стеллита с перекисью натрия и отделения гидроокисей кобальта, железа и других элементов, подкисляют соляной кислотой. Раствор кипятят 20 мин., отфильтровывают выделившуюся вольфрамовую кислоту и промывают ее разбавленной (1 : 10) соляной кислотой. Осадок вместе с фильтром кладут во взвешенный платиновый тигель, сжигают и прокаливают до постоянного веса при 800°. Прокаленный осадок трехокиси вольфрама проверяют на присутствие кремневой кислоты, для чего осадок смачивают плавиковой кислотой, добавив две капли серной кислоты (1 : 1), и выпаривают досуха. Затем осадок снова прокаливают, охлаждают и взвешивают, получают трехокись вольфрама.

Определение алюминия

Щелочный фильтрат подкисляют серной кислотой (1 : 1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток обливают 100 *мл* воды и отфильтровывают выделившиеся вольфрамовую и кремневую кислоты. Осадок промывают разбавленной 5%-ной серной кислотой.

К фильтрату в объеме 200—300 *мл* прибавляют 20 *мл* 25%-ного раствора персульфата аммония. Раствор нагревают 20 мин. для окисления хрома. В полученном растворе алюминий осаждают аммиаком, приливая последний по каплям до остающегося слабого запаха. Раствор нагревают до кипения, оставляют отстаиваться 15 мин., отфильтровывают осадок гидроокиси алюминия и промывают 2%-ным NH_4NO_3. Для лучшего отделения алюминия от хрома осадок гидроокиси алюминия после промывания снова растворяют в серной кислоте; раствор кипятят с персульфатом аммония для окисления хрома и повторяют осаждение алюминия аммиаком. Осадок гидроокиси алюминия отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором азотнокислого аммония, сжигают в платиновом тигле и прокаливают до постоянного веса при температуре 1100° и выше и взвешивают в виде Al_2O_3.

Содержание алюминия вычисляют по вышеприведенной формуле (см. определение алюминия в сталях).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ПО АНАЛИЗУ СТЕЛЛИТОВ

1. Kassler, Untersuchungsmethoden für Roheisen, „Stahl und Ferrolegierungen", 1932.
2. Лендель, Гофман и Брайт, Анализ черных металлов, 1934.
3. Берль-Лунге, Химико-технические методы исследования, т. II, ч. II, вып. 1, стр. 300.
4. Кольтгоф и Сендэл, Количественный анализ.
5. Scott, Standard methods of chemical analysis.

2. АНАЛИЗ СПЛАВА ВИДИА-ПОБЕДИТ

В состав победита входит 5—6% C, 84—86% W, 6—7% Co и 1—1,5% Fe.

Отбор пробы

Вследствие большой твердости материала пробу для анализа следует отбирать дроблением. Отобранную среднюю пробу не рекомендуется толочь в металлической ступке, так как при этом в пробу переходят заметные количества железа от ступки. Куски пробы следует завернуть в полотно и разбить молотком, а затем пинцетом отобрать среднюю пробу в платиновый тигель. В разбавленных минеральных кислотах, за исключением смеси азотной и плавиковой кислот, сплав не растворяется полностью. Лучшим способом разложения является сплавление с содой.

Определение составляющих победита

Взятую для анализа навеску в 0,5 *г* предварительно прокаливают около часа на горелке Бунзена. Содержимое тигля увеличивается в объеме вследствие превращения вольфрама в трехокись вольфрама — в желтую порошкообразную массу. В остывший тигель прибавляют 3 *г* смеси калий-натрий углекислых, всю массу хорошо перемешивают платиновой проволокой и покрывают сверху свежим слоем той же содовой смеси. Тигель вновь помещают на горелку и сплавляют в течение 1—1,5 час. Сплав выщелачивают в горячей воде и отфильтровывают осадок гидроокисей кобальта и железа. Фильтрат, содержащий весь вольфрам, переливают в мерную колбу емкостью 500 *мл*.

Определение вольфрама

Первый вариант. Сущность метода заключается в выделении вольфрама из нейтрального раствора солью азотнокислой закиси ртути и в последующем прокаливании полученного осадка до трехокиси вольфрама.

Реакция выражается следующим уравнением:

$$Na_2WO_4 + Hg_2(NO_3)_2 = 2NaNO_3 + Hg_2WO_4$$

$2Hg_2WO_4$ при прокаливании переходит в $2WO_3 + O_2 + 4Hg$

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,4.
2. Азотная кислота (1 : 1) по объему.
3. 12%-ный раствор азотнокислой закиси ртути: 60 *г* азотнокислой

закиси ртути растворяют при нагревании в воде и разбавляют водой до объема 500 *мл*; в полученный раствор добавляют 2 *мл* металлической ртути и сохраняют в закрытой склянке.

Ход анализа

Из мерной колбы после сплавления победита с содой и выщелачивания в воде отбирают часть щелочного фильтрата, соответствующую навеске 0,2 *г*, подкисляют азотной кислотой уд. в. 1,4 и кипятят для удаления углекислоты. После этого в присутствии метилрота раствор точно нейтрализуют 10%-ным раствором щелочи, нагревают до кипения и осаждают вольфрам 50 *мл* азотнокислой закиси ртути. Затем раствор нагревают 1 мин. и прибавляют аммиак по каплям до тех пор, пока осадок не приобретет устойчивый серый цвет.

Осадку дают отстояться в теплом месте 30 мин., после чего фильтруют через два слабых 11-сантиметровых беззольных фильтра и промывают горячей водой, содержащей 20 *мл* раствора азотнокислой закиси ртути на 1 *л* воды.

Промытый осадок вместе с фильтром помещают в предварительно взвешенный платиновый тигель, сжигают и прокаливают 40 мин. под тягой при температуре, не превышающей 800°, так как при более высокой температуре трехокись вольфрама возгоняется.

По охлаждении в тигель добавляют две капли серной кислоты уд. в. 1,84 и несколько миллилитров плавиковой кислоты. Содержимое тигля высушивают, а затем прокаливают снова при температуре не выше 800°.

Содержание вольфрама вычисляют по формуле

$$\% \ W = \frac{a \cdot 0{,}7931 \cdot 100}{m},$$

где a — вес трехокиси вольфрама в *г*;

m — навеска в *г*;

0,7931 — фактор пересчета трехокиси вольфрама на вольфрам.

Второй вариант. Сущность метода заключается в следующем. В слабоуксуснокислом растворе вольфрам выделяется при помощи ортооксихинолина в виде соединения оксихинолата вольфрама $(C_9H_6ON)_2 \cdot WO_2$.

Реакция выражается следующим уравнением:

$$Na_2WO_4 + 2C_9H_7ON + 2CH_3COOH = (C_9H_6ON)_2 \cdot WO_2 \downarrow + 2CH_3COONa + 2H_2O$$

Осадок отфильтровывают, промывают водой и прокаливают до трехокиси вольфрама.

Необходимые растворы

1. 2%-ный спиртовый раствор ортооксихинолина: 2 *г* ортооксихинолина растворяют в 100 *мл* спирта.
2. Уксусная кислота.

Ход анализа

Отбирают часть щелочного фильтрата в стакан емкостью 500 *мл*, добавляют 50—60 *мл* 2%-ного спиртового раствора ортооксихинолина и уксусную кислоту до кислой реакции (проба лакмусом). Раствор с выпавшим осадком нагревают до начинающегося кипения (80—90°) для кристаллизации оксихинолата вольфрама. Осадок оксихинолата воль-

фрама отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают водой до исчезновения желтой окраски промывных вод. Промытый осадок высушивают и прокаливают до трехокиси вольфрама. Осадок обрабатывают плавиковой кислотой, как в первом варианте.

Содержание вольфрама вычисляют по формуле, приведенной при описании первого варианта.

Определение кобальта и железа

Определение кобальта

После выщелачивания сплава в воде фильтр вместе с осадком гидроокисей железа и кобальта переносят в стакан, прибавляют 50 *мл* соляной кислоты (1 : 1), нагревают до полного растворения осадка и фильтруют. К фильтрату прибавляют 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Добавив затем 20 *мл* воды, снова выпаривают раствор до появления паров серной кислоты.

К охлажденному остатку осторожно добавляют 60 *мл* воды и переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 *мл*. Дололнив раствор водой до метки и тщательно перемешав, делят его на две части.

К 50 *мл* сернокислого раствора прибавляют 20 *мл* 25%-ного раствора сернокислого аммония и 80 *мл* аммиака. В присутствии выделившейся гидроокиси железа через раствор пропускают электроток силой 2,5—3 А при напряжении на клеммах 2,2 V. Спустя 3 часа, не размыкая тока, промывают электроды водой, затем, погрузив в спирт, быстро вынимают их, сушат 2—3 мин. в сушильном шкафу и по охлаждении взвешивают.

Содержание кобальта вычисляют по формуле

$$\% \text{ Co} = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — привес кобальта, полученный на катоде, в *г*;

m — навеска в *г*.

При выполнении арбитражных анализов требуется также отделить и никель, который осаждается вместе с кобальтом на катоде. Отделить никель от кобальта можно, осаждая никель при помощи диметилглиоксима. Описание метода см. анализ стеллитов.

Переосажденный осадок диметилглиоксима никеля после промывания прокаливают до закиси никеля. Полученную величину закиси никеля перечисляют на никель и вычитают из общего привеса Co + Ni, определенного электролизом.

Если в лаборатории не представляется возможным применить электролитический способ для определения кобальта, последний может быть осажден с помощью нитрозо-β-нафтола. В таком случае 50 *мл* сернокислого раствора нагревают до кипения и осаждают железо взмученной в воде окисью цинка. Окись цинка прибавляют до образования буроватого осадка гидроокиси железа и остающегося небольшого избытка окиси цинка. Раствор с осадком переносят в мерную колбу емкостью 250 *мл*. По охлаждении дополняют колбу водой до метки и раствор перемешивают. Через сухой складчатый фильтр отбирают 200 *мл* раствора и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на лакмус. Раствор нагревают почти до кипения и осаждают кобальт 40—50 *мл* горячего 2%-ного уксуснокислого раствора нитрозо-β-нафтола.

После тщательного перемешивания раствор оставляют стоять в теплом месте 2—4 часа. Осадок отфильтровывают, промывают 8 раз холодной, а затем 8 раз горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 5)

и, наконец, 3 раза горячей водой. Фильтр с осадком кладут во взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, добавляют безводной щавелевой кислоты и прокаливают.

Образующиеся в тигле комочки растирают стеклянной палочкой до однородного порошка, палочку вытирают фильтром и снова прокаливают до получения постоянного веса. По охлаждении взвешивают осадок Co_3O_4.

Содержание кобальта вычисляют по формуле

$$\% Co = \frac{a \cdot 0{,}7344 \cdot 100}{m},$$

где a — привес Co_3O_4 в *г*;
m — навеска в *г*;
0,7344 — фактор пересчета Co_3O_4 на кобальт.

Прокаленный осадок Co_3O_4 проверяют на содержание никеля. Для этого его растворяют в 20 *мл* смеси кислот (15 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4) при нагревании. В полученный раствор добавляют винную кислоту, аммиак до слабощелочной реакции, 5 *г* хлористого аммония и 20 *мл* 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Раствор с осадком оставляют отстаиваться на 2 часа и более. Осадок отфильтровывают и промывают теплой водой. Промытый осадок на фильтре растворяют в теплой соляной кислоте и повторяют осаждение никеля.

После вторичного осаждения никеля осадок отфильтровывают, промывают водой и прокаливают до закиси никеля. При подсчете содержания кобальта из полученной суммы окислов $Co_3O_4 + NiO$ вычитают найденную величину закиси никеля и разность умножают на 0,7344.

Определение железа

По ходу анализа. По удалении кобальта электролизом аммиачный раствор кипятят. Выделившийся осадок гидроокиси железа отфильтровывают и промывают водой. Затем осадок на фильтре растворяют в 20 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1) и определение железа заканчивают по методу Циммермана-Рейнгардта (описание метода см. выше алюминиевые сплавы) или по Джонсу.

Из отдельной навески с помощью купферрона. После сплавления навески победита в 0,5 *г* с содой сплав растворяют в воде и фильтруют; затем осадок растворяют в соляной кислоте (1 : 1) и кипятят до удаления углекислоты. Выделившуюся вольфрамовую кислоту отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают соляной кислотой (1 : 10). В холодном солянокислом фильтрате осаждают железо 6%-ным водным раствором купферрона. Раствор купферрона приливают до выпадения белого, быстро исчезающего осадка (избыток купферрона).

После отстаивания в течение 20 мин. раствор фильтруют через слабый фильтр, покрытый бумажной массой. Осадок промывают 15—20 раз разбавленной соляной кислотой 5 : 100, содержащей 20 *мл* 6%-ного водного раствора купферрона на 1 *л*. Промытый осадок вместе с фильтром кладут во взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, а потом прокаливают до постоянного веса. Получают вес окиси железа.

Содержание железа вычисляют по формуле:

$$\% Fe = \frac{a \cdot 0{,}7 \cdot 100}{m},$$

где a — найденный вес окиси железа в *г*;
m — навеска в *г*;
0,7 — фактор пересчета окиси железа на железо.

Для проверки содержания железа осадок в тигле растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1). В полученном солянокислом растворе определяют железо объемным путем.

Определение углерода

Для определения углерода отбирают среднюю пробу от нескольких кусков сплава, растирают их в железной ступке и затем берут навеску в 0,2—0,25 *г*. Взятую навеску покрывают стружкой мягкого железа и сжигают в печи Марса при 1000—1050°. При вычислении содержания углерода вводят поправку на содержание углерода в мягком железе.

Примечание. Если сплав типа виндиа-победит наряду с указанными элементами содержит титан и молибден, то навеску сплавляют со смесью калий-натрий углекислых, как указано выше. Сплав выщелачивают в воде, в осадке остаются титан, железо, кобальт, никель, в раствор переходят вольфрам, молибден.

Для отделения от кобальта железа и титана осадок растворяют в горячей серной кислоте с добавлением сульфита натрия.

Сернокислый раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток по охлаждении обливают 100 *мл* горячей воды и по растворении солей отфильтровывают кремневую и следы вольфрамовой кислоты. Фильтрат охлаждают и осаждают железо купферроном.

Для этого раствор охлаждают до 15°, добавляют 2%-ный раствор перманганата до слаборозового окрашивания для окисления железа и осаждают железо и титан 6%-ным водным раствором купферрона; спустя 30 мин. осадок отфильтровывают, промывают 15 раз 2%-ной (по объему) серной кислотой, содержащей купферрон.

Купферроновый осадок комплексных соединений титана и железа сжигают в фарфоровом тигле, прокаливают до постоянного веса и взвешивают; получают сумму окислов $Fe_2O_3 + TiO_2$. Этот осадок сплавляют с 3—5 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 10%-ной серной кислоте, отбирают часть этого раствора и определяют железо по методу Джонса титрованием бихроматом с дифениламином.

Для пересчета на титан найденное содержание железа пересчитывают на окись его умножением на 1,43 и вычитают из общей суммы окисей $TiO_2 + Fe_2O_3$. Фактор пересчета на титан — 0,5995.

Щелочной фильтрат подкисляют соляной кислотой до кислой реакции и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой уд. в. 1,19 и 50 *мл* воды. Выделившиеся вольфрамовую и кремневую кислоты отфильтровывают и промывают 5%-ной соляной кислотой.

В солянокислом фильтрате выщеляют молибден с помощью уксуснокислого свинца в виде $PbMoO_4$. Метод осаждения молибдена см. анализ сталей.

3. АНАЛИЗ НИХРОМА

Нихром бывает двух типов: нихром и ферронихром. Основными составляющими в сплавах нихром являются никель (78—82%) и хром (17—20%), а в сплавах ферронихром — никель (около 60%), хром (около 15%) и железо (остальное). Кроме того, в нихромах встречаются как добавки марганец, молибден, углерод и как примеси сера, фосфор, алюминий, медь и др.

В сплавах типа нихром определяются никель, хром, вольфрам, кремний, молибден, железо, алюминий, углерод, сера и др.

Способы растворения. Нихром растворяют в смеси соляной и азотной кислот (3 части HCl уд. в. 1,19 + 1 часть HNO_3 уд. в. 1,4 + 4 части воды).

Нихром в серной кислоте не растворяется полностью. Поэтому при анализе нихрома на содержание хрома навеску растворяют в смеси соляной, азотной и серной кислот. Затем раствор выпаривают до появления паров серной кислоты.

Определение хрома

Хром в нихроме определяют обычным персульфатным методом из навески в 0,2 *г*. Для удержания вольфрама в растворе добавляют 5 *мл* фосфорной кислоты.

Определение никеля

Никель определяют весовым путем при помощи диметилглиоксима или цианометрическим способом. При весовом методе определения никеля навеску нихрома в 0,2 *г* растворяют в разбавленной соляной кислоте (1 : 1), окисляют раствор азотной кислотой и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 30 *мл* воды. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой (5 : 100) и 2 раза водой.

К фильтрату приливают 15—20 *мл* 50%-ной винной кислоты. Раствор нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции по лакмусу. При этом раствор должен быть прозрачен[1].

К полученному раствору прилпвают 20—30 *мл* 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и нагревают до 80—90°. Выпавший осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают, промывают водой и прокаливают до закиси никеля.

Содержание никеля вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ni} = \frac{a \cdot 0{,}7858 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес NiO в *г*;
m — навеска в *г*;
0,7858 — фактор пересчета NiO на никель.

При выполнении арбитражных анализов осадок диметилглиоксима никеля рекомендуется отфильтровать через тигель Шотта № 4, предварительно высушенный и взвешенный.

Отфильтрованный осадок диметилглиоксима никеля промывают теплой водой и 3—4 раза смесью из 9 частей воды и 1 части спирта (для растворения диметилглиоксима). После этого осадок высушивают при 110—120° до постоянного веса.

Содержание никеля вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ni} = \frac{a \cdot 0{,}2032 \cdot 100}{m},$$

где a — найденный привес высушенного осадка диметилглиоксима никеля в *г*;
m — навеска в *г*;
0,2032 — фактор пересчета диметилглиоксима никеля на никель.

Никель определяют также объемным — цианометрическим методом. Подготовка раствора к анализу проводится как при весовом методе. Окончание анализа — титрование цианистым калием (см. «Анализ сталей»).

Определение кремния и вольфрама

Для определения кремния и вольфрама навеску нихрома в 2 *г* растворяют в 80 *мл* соляной кислоты (1 : 1), окисляют азотной кислотой уд. в. 1,4 и выпаривают досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют, для чего остаток смачивают 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Сухой остаток после вторичного выпаривания снова смачивают 15 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 50 *мл* воды. Выделившийся осадок вольфрамовой и кремневой кислот отфильтровывают, промывают соляной кислотой (5 : 100) и 2 раза водой. Промытый осадок сушат во взве-

[1] Если выпадает зеленоватый осадок от аммиака, то его растворяют в соляной кислоте, добавляют еще 5—10 *мл* винной или лимонной кислоты и снова создают аммиачную среду.

шенном платиновом тигле, прокаливают, охлаждают и взвешивают. Получают сумму окислов $SiO_2 + WO_3$.

Для удаления кремневой кислоты в тигель приливают 1—2 *мл* плавиковой кислоты и две-три капли серной кислоты (1 : 1). Содержимое тигля постепенно нагревают, а потом прокаливают. Потеря в весе соответствует содержанию SiO_2. Содержание вольфрамовой кислоты вычисляют по разности.

Фактор пересчета на вольфрам — 0,7931. Формулы для расчета см. анализ сталей.

Определение молибдена

Молибден и медь осаждают сероводородом. Осадок сернистого молибдена (и меди) отфильтровывают, промывают сероводородной водой и прокаливают до окиси молибдена (и меди).

Ход анализа

В фильтрат по удалении кремневой и вольфрамовой кислот для лучшей коагуляции сернистого молибдена добавляют 20 *мл* раствора иода (примерно 0,1*N*) и насыщают сероводородом. Выделившийся осадок сернистого молибдена отфильтровывают, промывают сероводородной водой и прокаливают до трехокиси молибдена во взвешенном фарфоровом тигле при 525°.

Фактор пересчета трехокиси молибдена на молибден — 0,666.

Трехокись молибдена обычно бывает загрязнена окислами меди, хрома, никеля, железа и др. Описание метода очистки загрязненной трехокиси молибдена см. анализ сталей.

Определение меди и молибдена при совместном их присутствии см. анализ сталей — определение молибдена в присутствии меди.

Определение алюминия и железа

(Метод для рядовых анализов)

Навеску нихрома в 0,5 *г* растворяют в 50 *мл* горячей серной кислоты (1 : 5). Если растворение идет медленно, то добавляют 4—8 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и по растворении стружки выпаривают жидкость до появления паров серной кислоты.

К охлажденному остатку добавляют 40—50 *мл* воды и повторяют выпаривание снова до появления паров серной кислоты. По охлаждении выделившиеся соли растворяют в 50 *мл* воды и отфильтровывают кремневую кислоту. Осадок промывают 1%-ной серной кислотой. К фильтрату добавляют 5—8 *г* персульфата аммония и раствор кипятят 30 мин. для окисления хрома.

После этого в горячем растворе осаждают аммиаком железо и алюминий. Аммиак добавляют до слабощелочной реакции. Раствор нагревают до кипения, кипятят 1 мин., охлаждают, фильтруют и промывают водой[1]. Для окисления хрома, захваченного гидроокисью железа и алюминия, осадок растворяют в горячей серной кислоте, повторяют окисление с персульфатом аммония и снова выделяют аммиаком гидроокись железа и алюминия.

Осадок отфильтровывают через слабый фильтр, промывают водой и прокаливают в платиновом или фарфоровом тигле, получают сумму окисей $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. После охлаждения осадок взвешивают.

[1] Лучше промывать осадок 2%-ным раствором NH_4Cl.

Для определения содержания железа прокаленный осадок сплавляют с 2—3 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в воде, осаждают аммиаком гидроокись железа и алюминия. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Промытый осадок растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте и определение железа заканчивают по методу Циммермана-Рейнгардта или Джонса.

Для расчета содержания алюминия полученную величину железа пересчитывают на окись железа, умножая на фактор 1,43, и вычитают из суммы окисей $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. Разность будет соответствовать содержанию окиси алюминия.

Содержание алюминия вычисляют по формуле

$$\% Al = \frac{a \cdot 0{,}5291}{m},$$

где a — найденный привес окиси алюминия в *г*;

m — навеска в *г*;

0,5291 — фактор пересчета Al_2O_3 на алюминий.

Определение алюминия

(Метод для арбитражных анализов)

Навеску нихрома растворяют в разбавленной серной кислоте и хром окисляют при кипячении раствора с персульфатом аммония. Железо и алюминий осаждают аммиаком. Отфильтрованный и промытый осадок снова растворяют в разбавленной серной кислоте и для отделения железа и захваченных незначительных количеств хрома и никеля сернокислый раствор подвергают электролизу с ртутным катодом.

После электролиза алюминий осаждают аммиаком, фильтруют гидроокись алюминия, промывают водой и прокаливают до постоянного веса. Для лучшего отделения алюминия от марганца гидроокись алюминия после промывания растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение аммиаком. Промытый осадок вместе с фильтром сжигают в платиновом тигле и прокаливают до Al_2O_3.

По отделении сопутствующих элементов электролизом с ртутным катодом алюминий может быть осажден с помощью ортооксихинолина в виде соединения $(C_9H_6ON)_3Al$.

Осадок отфильтровывают, промывают теплой водой до исчезновения желтого окрашивания промывных вод и прокаливают до постоянного веса Al_2O_3.

Прибор для электролиза с ртутным катодом и техника работы описаны в методике анализа бронз БАЖН.

Определение железа и ванадия

Сущность метода заключается в выделении железа и ванадия при помощи купферрона в виде труднорастворимых комплексных соединений. По растворении полученного осадка в серной кислоте и разрушении купферрона азотной кислотой определение железа заканчивается объемным путем титрованием бихроматом в присутствии дифениламина; ванадий из отдельной порции раствора титруется закисным железом. При малом содержании ванадия определение его заканчивается колориметрическим методом.

Ход анализа

Навеску нихрома в 2 *г* растворяют в 80—100 *мл* горячей 10%-ной серной кислоты + 40 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Для разложения карбидов добавляют 2 *г* персульфата аммония; раствор кипятят, охлажда-

тот, добавляют 8%-ный раствор перманганата до розового окрашивания и на холоду (температура минус 10 — минус 12°) осаждают железо и ванадий 6%-ным водным раствором купферрона.

Раствор с выпавшим осадком оставляют стоять 30 мин., потом фильтруют через слабый фильтр, покрытый кашей из бумажной массы. Осадок промывают 1%-ной серной кислотой, содержащей 30 *мл* купферронового раствора в 1 *л*. Промытый осадок вместе с фильтром сжигают в фарфоровом тигле, затем прокаливают и получают $Fe_2O_3 + V_2O_5$.

После прокаливания осадок $Fe_2O_3 + V_2O_5$ в том же фарфоровом тигле сплавляют с 5 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты и переливают в мерную колбу емкостью 200 *мл*. Раствор дополняют водой до метки. После перемешивания отбирают порцию раствора для качественной реакции и проверки наличия ванадия с 3 *мл* 3%-ной перекиси водорода и 3 *мл* фосфорной кислоты (1 : 1). Если бурая окраска от наличия ванадия слаба, то определение последнего заканчивают колориметрическим методом (см. анализ стали). При интенсивном окрашивании испытуемого раствора определение ванадия заканчивают объемным путем, как при анализе сталей.

Определение железа

Содержание железа определяют из второй порции раствора. Предварительно осаждают гидроокись железа аммиаком. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют на фильтре в соляной кислоте и заканчивают определение по методу Циммермана-Рейнгардта или Джонса при отсутствии ванадия. Описание методов см. анализ шлаков и анализ алюминиевых сплавов.

Определение фосфора

Фосфор в нихроме определяют обычным путем. Фильтрат, полученный после отделения кремневой кислоты (см. определение кремния), выпаривают до объема 10 *мл*, добавляют 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, снова выпаривают до объема 5 *мл* и добавляют еще 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4.

Полученный азотнокислый раствор переливают в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл* (для восстановления присутствующего ванадия прибавляют 0,5 *г* гидразин-сульфата или 5 *мл* 0,1*N* раствора соли Мора); затем добавляют 5 *г* азотнокислого аммония и осаждают фосфор 60 *мл* молибденовокислого аммония. После 2-часового отстаивания осадок отфильтровывают, промывают, как обычно в сталях. Определение фосфора заканчивают объемным путем.

Определение углерода

Углерод в нихроме определяют, как и в сталях, сжиганием навески в печи Марса в струе кислорода. В качестве плавня применяют железо Армко с проверкой его на содержание углерода.

Определение серы

В сплавах типа нихром, легко растворимых в разбавленной соляной кислоте, определение серы может быть проведено по методу Шульте.

В сплавах, трудно растворимых в кислотах, определение серы проводят сжиганием пробы в струе кислорода по методу Касслера.

Подробное описание указанных методов см. анализ сталей.

4. АНАЛИЗ ФЕХРАЛЯ

В сплав фехраль входят 13—15% Cr, 4—5% Al, остальное железо, углерода менее 0,2%.

Кремний, марганец, фосфор, сера, углерод входят в состав в тех же количествах, что и в стали.

Определение составляющих фехраля

Обычными способами, применяемыми и при анализе сталей, определяют кремний, марганец, серу, хром, фосфор, углерод (см. анализ нихрома).

Определение алюминия

(Метод для арбитражных анализов)

Содержание алюминия при арбитражных анализах определяют с применением электролиза с ртутным катодом. Описание метода и условия работы с ртутным катодом см. анализ нихрома, анализ сталей. При выполнении рядовых анализов фехраля алюминий предварительно отделяют от железа и хрома щелочью, как в сталях (см. анализ сталей).

Определение хрома

Хром в фехрале определяют обычным персульфатным методом. Навеску фехраля в 0,5 *г* растворяют в 60 *мл* горячей серной кислоты (1 : 5); по растворении металла выпаривают раствор до появления паров серной кислоты [1]. По охлаждении приливают 150—200 *мл* воды и добавляют азотную кислоту уд. в. 1,4 для окисления. Если в серной кислоте фехраль растворяется плохо, добавляют соляную кислоту (1 : 1) и затем раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Для лучшего удаления хлоридов к сухому остатку добавляют 20—30 *мл* воды и по растворении солей выпаривание раствора повторяют до появления паров серной кислоты. По охлаждении добавляют 300 *мл* воды и в полученном растворе определяют хром обычным персульфатным методом.

Определение марганца

Марганец определяют комбинированным методом Фольгарда-Вольфа и Кольтгофа. Сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и окисляют раствор азотной кислотой. Хром и железо осаждают окисью цинка, марганец же остается в растворе. Отфильтровывают половину раствора и марганец определяют обычным методом Кольтгофа (см. анализ сталей). Углерод, серу и фосфор определяют, как в сталях.

Б. АНАЛИЗ ФЕРРОСПЛАВОВ

1. ВЗЯТИЕ ПРОБЫ

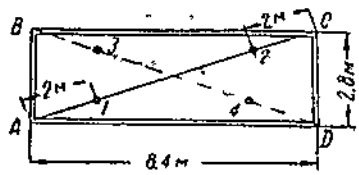
Ферросплавы принадлежат к числу очень неоднородных материалов. Состав крупных кусков отличается от состава мелочи. Поэтому необходимо пробу брать так, чтобы в ней отношение крупного материала к

[1] С момента появления паров серной кислоты раствор нагревают 2—3 мин. (не более).

мелкому было приблизительно такое же, как во всей партии сплава. Правильный отбор пробы имеет решающее значение, так как анализ случайно взятых кусков не будет характеризовать состава всей партии ферросплава.

При взятии пробы из каждой тары партии берут куски, по возможности отвечающие среднему составу ферросплава, т. е. таким образом, чтобы среди отобранных кусков структуры были представлены в том же приблизительно количественном отношении, что и в сплаве.

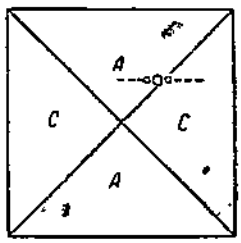
Если партия ферросплава находится в вагоне, то берут среднюю пробу следующим образом (фиг. 11). Шнур натягивают по диагонали вагона *AC*, узлы шнура помещают в точках *1* и *2* на расстоянии 2 *м* от каждого конца. Шнур *BD* натягивают по другой диагонали вагона. На шнуре *BD* отмечают точки *3* и *4* на таком же расстоянии, как на шнуре *AC*. В точках *1, 2, 3* и *4*, находящихся под этими узлами, берут на испытание материал ферросплавов в виде крупных и мелких кусков лопатой.



Фиг. 11. Схема взятия пробы при анализе ферросплавов (в вагоне).

Для средней пробы отбирают не менее 3% от чистого веса партии ферросплава.

Крупные куски (например, феррохрома) просверливают сверлом диаметром 15—18 *мм* на глубину 3—4 *см*. Если материал обладает большой твердостью (например, углеродистый феррохром), то применяют сверла из твердых сплавов.



Фиг. 12. Схема взятия пробы при анализе ферросплавов (метод квартования).

Хрупкие и одновременно твердые образцы (например, ферросилиций, высокоуглеродистый ферромарганец и др.) измельчают в специальных стальных ступках типа Абиха и др. Измельчение подобных материалов в ступках значительно облегчается и ускоряется применением пневматического молотка.

Пробы, полученные путем сверления кусков, строгания или распиловывания ферросплавов, не должны содержать окалины, масла, грязи или других посторонних веществ. Для очистки от масла стружку или порошок ферросплава промывают эфиром.

Для очистки стружки от окалины и т. п. насверленную стружку пропускают через два латунных сита с размером отверстий — большого 2 *мм* и малого 0,2 *мм*. Для анализа берут стружку обеих фракций в количестве, пропорциональном их весам.

При взятии пробы от ферромолибдена, феррованадия и ферромарганца отбирают приблизительно 5% общего веса партии. От каждой тары берут из разных мест по три лопаты. Взятые порции соединяют в одну кучу. Набранная проба подвергается сокращению. Для этого все количество ферросплава тщательно перемешивают и раскладывают по покрытому железным листом полу в виде квадратной кучки высотой 8—10 *см*; проводят крестообразно две борозды, которыми делят кучу на четыре приблизительно равные части (фиг. 12). Получают треугольники *AA* и *CC*, из которых два противоположных отбрасывают; такой способ сокращения пробы называется квартованием.

Пробы двух треугольников смешивают и разравнивают на железном листе. Снова делают квадратную кучу высотой 10 *см* и взаимно перпендикулярными линиями разделяют ее на треугольники. Снова берут противоположные четверти, смешивают и повторяют операцию

квартования до получения пробы, приблизительно в 10% первоначально взятой. Полученную пробу снова измельчают в стальной ступке и повторяют просеивание порошка и квартование до получения пробы весом 50—100 *г*.

Последнюю пробу истирают в тонкий порошок в агатовой ступке, делят на четыре равные части, каждую из которых сохраняют отдельно в стеклянной банке с хорошо притёртой пробкой. По одной пробе предназначается для поставщика и потребителя, третья проба остается у отборщика проб и четвертая сохраняется для арбитражного анализа и передается на хранение приемщику материала.

2. АНАЛИЗ ФЕРРОСИЛИЦИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Содержание кремния в ферросилиции колеблется от 10 до 97%. Помимо кремния и железа, к обычным компонентам ферросилиция относятся углерод, фосфор, сера, алюминий, марганец, никель, кальций, медь, титан и др.

Примерный состав феррокремния приведен в табл. 2.

Таблица 2

Наименование материала	Химический состав в %										
	Si	Fe	C	Mn	P	S	Cu	Ni	Al	Ca	Mg
Кремний металлический	96,8	0,65	0,087	0,034	0,008	0,005	0,02	0,002	0,67	0,73	0,01
Ферросилиций	75,60	22,5	0,033	0,165	0,016	0,01	0,04	0,115	0,77	0,45	0,003
	50,0	48,4	0,015	0,310	0,035	0,008	0,10	0,125	0,93	0,04	нет
Ферросилиций[1]	74,6	22,45	0,07	0,12	0,029	0,003	—	—	1,85	0,63	—
Ферросилиций[1]	11,48	—	1,18	1,28	0,183	0,053	—	—	0,06	0,2	—

Некоторые марки феррокремния, бедные кремнием, растворяются в разбавленных кислотах: соляной при окислении бромной водой или азотной кислоте (1 : 1).

Способы определения кремния

В материалах с высоким содержанием кремния последний определяют путем предварительного сплавления навески ферросилиция с перекисью натрия в железном или никелевом тигле и последующего отделения кремневой кислоты двукратным выпариванием с соляной кислотой.

Метод двукратного выпаривания с соляной кислотой применяется для выполнения арбитражных анализов. При рядовых анализах, когда требуется отсортировать ферросилиций, применяют обработку навески фтористоводородной и азотной кислотами. Анализ проводят в платиновой чашке. Чашку предварительно взвешивают, затем вносят в нее точную навеску ферросилиция и после отгонки кремния снова взвешивают. Содержание кремния находят по разности, внося поправку на остаток неулетучивающихся окислов металлов. При анализе металли-

[1] Стандартные образцы изготовлены Уральским институтом металлов.

ческого кремния пользуются свойством его растворяться в концентрированном растворе щелочи.

Полученный раствор переливают в фарфоровую чашку, подкисляют соляной кислотой и выпаривают досуха. Сухой остаток снова смачивают концентрированной соляной кислотой и повторяют выпаривание. Выделение кремневой кислоты производят обычно.

Определение кремния в ферросплавах, растворимых в кислотах

Некоторые бедные кремнием марки ферросилиция растворяются в кислотах. В таких случаях можно не применять ни сплавления с перекисью натрия, ни обработки пробы плавиковой и азотной кислотами.

В этом случае 1 *г* ферросилиция помещают в стакан на 350 *мл* и растворяют в 50 *мл* соляной кислоты (1 : 1), добавляют 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и выпаривают раствор досуха.

Остаток нагревают не выше 135° в течение 10 мин. Сухой остаток обливают 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 150 *мл* горячей воды и нагревают, избегая кипячения. Раствор фильтруют, промывают осадок сначала соляной кислотой (1 : 10) до исчезновения реакции на железо в промывных водах, а затем холодной водой до исчезновения кислой реакции. Фильтр вместе с осадком помещают в платиновый тигель, сушат, сжигают, прокаливают и по охлаждении взвешивают. Остаток смачивают одной каплей серной кислоты уд. в. 1,84 и 3 *мл* плавиковой кислоты.

Содержимое тигля выпаривают досуха, а затем прокаливают. Потеря в весе соответствует количеству двуокиси кремния. Содержание кремния рассчитывают по формуле, приведенной ниже.

Определение методом сплавления кремния в ферросплавах, не растворимых в кислотах

(Метод для арбитражных анализов)

Навеску феррокремния переводят в раствор сплавлением с перекисью натрия. Сплав выщелачивают водой, подкисляют соляной кислотой и выделяют кремневую кислоту обычным путем. Реакции протекают по следующим уравнениям:

$$6FeSi + 21Na_2O_2 = 3Fe_2O_3 + 6SiO_2 + 21Na_2O$$

$$Na_2O + SiO_2 = Na_2SiO_3$$

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$$

Ход анализа

Навеску тщательно измельченного сплава в 0,4—0,5 *г* смешивают в железном или никелевом тигле с 6 *г* перекиси натрия и 4 *г* углекислого натрия. После тщательного перемешивания прибавляют еще 4 *г* перекиси натрия. Открытый тигель с содержимым сначала нагревают 5—10 мин. на горячей плите во избежание разбрызгивания при сплавлении, а затем, держа щипцами, осторожно помешивают 5 мин. на малом пламени горелки.

Тигель с его содержимым перед окончанием сплавления ставят на треугольник и на 1 мин. повышают температуру до светлокрасного каления. Затем тигель охлаждают и опускают в большой стакан, покрытый стеклом и содержащий 250 *мл* воды. Осторожно прибавляют соля-

ную кислоту до полного разложения сплава и появления кислой реакции. Раствор переливают в фарфоровую чашку, тигель тщательно споласкивают водой и соляной кислотой (1 : 1). Раствор выпаривают досуха, а затем высушивают на горячей плите при 110°.

Чашку с твердым осадком охлаждают, прибавляют 35 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и, накрыв ее часовым стеклом, осторожно нагревают до полного растворения солей железа; добавив 50 *мл* воды, отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту через 11-сантиметровый фильтр, промывают сначала 7—8 раз 5%-ной горячей соляной кислотой, потом одной горячей водой. Осадок вместе с фильтром помещают во взвешенный платиновый тигель и сохраняют.

Фильтрат и промывные воды снова выпаривают досуха. Сухой остаток вторично обрабатывают, как и в первом случае.

Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают. Осадок вместе с фильтром помещают в платиновый тигель вместе с первым осадком и сжигают сначала осторожно, чтобы бумага фильтра не загоралась, затем температуру повышают и прокаливают осадок до побеления.

Если второй осадок кремневой кислоты получится настолько большой, что сразу оба осадка в тигле не помещаются, то в таком случае сначала сжигают первый осадок, затем по охлаждении тигля добавляют второй осадок, сжигают и снова прокаливают до постоянного веса.

Для ускорения прокаливания тигель покрывают платиновой крышкой и прокаливают 20—30 мин. на горелке с дутьем. По охлаждении тигель взвешивают. Остаток смачивают разбавленной серной кислотой (1 : 1) и добавляют 3—5 *мл* плавиковой кислоты. Содержимое тигля выпаривают на плите досуха, прокаливают и взвешивают. Разница в весе соответствует количеству чистой SiO_2.

Содержание кремния вычисляют по формуле

$$\% \ Si = \frac{(a-b)\,0{,}4672 \cdot 100}{m},$$

где a — вес прокаленного осадка SiO_2 до обработки плавиковой кислотой в *г*;

b — вес тигля после обработки остатка плавиковой кислотой в *г*;

m — навеска в *г*;

0,4672 — фактор пересчета SiO_2 на кремний.

Определение кремния

(Метод с хлорной кислотой)

Хлорная кислота может быть применена для обезвоживания кремневой кислоты при анализе малокремнистых и высококремнистых ферросплавов.

Если ферросилиций растворяют в смеси соляной и азотной кислот, то по окислении раствора и удалении азотной кислоты добавляют 50 *мл* 30%-ной хлорной кислоты и нагревают до появления густых белых паров (обычно около 15 мин.). По охлаждении стакана приливают 100 *мл* горячей воды, перемешивают жидкость палочкой и тотчас фильтруют выделившуюся кремневую кислоту. Осадок кремневой кислоты промывают 5—6 раз горячей водой, потом разбавленной (5 : 95) соляной кислотой и снова 3 раза водой, осторожно сушат, прокаливают при 1000° и взвешивают.

Высококремнистые ферросплавы разлагают сплавлением с перекисью натрия (описание метода см. выше). Сплав выщелачивают в горячей воде, подкисляют соляной кислотой уд. в. 1,19 до кислой реакции и после

добавления 100 *мл* хлорной кислоты выпаривают раствор. Сухой остаток обливают 100 *мл* горячей воды, фильтруют выделившуюся кремневую кислоту и в дальнейшем анализ проводят, как указано выше.

Определение кремния отгонкой с плавиковой и азотной кислотами

(Метод для рядовых анализов)

Навеску ферросилиция растворяют во взвешенной платиновой чашке в смеси азотной и плавиковой кислот. Раствор выпаривают досуха, прокаливают, охлаждают и взвешивают. Убыль в весе соответствует содержанию кремния.

Ход анализа

Навеску ферросплава в 0,25 *г* помещают в платиновый тигель емкостью 40—50 *мл* и приливают 20—30 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2, а затем по каплям вводят плавиковую кислоту, пока не начнется реакция. По прекращении бурной реакции приливают снова по каплям плавиковую кислоту до полного разложения навески. После этого тигель помещают на водяную баню, выпаривают раствор досуха и прокаливают остаток; тигель охлаждают и взвешивают. Так как железо и другие примеси металлов в процессе разложения сплава окисляются, то из взятой навески ферросплава вычитают 0,7 веса остатка (Fe_2O_3). Разность соответствует весу кремния.

Содержание кремния вычисляют по формуле

$$\% \ Si = \frac{m - (0{,}7 \cdot b) \cdot 100}{m},$$

где m — вес ферросилиция, взятого для анализа, в *г*;

b — вес прокаленного остатка в *г*;

0,7 — фактор пересчета окиси железа на металлическое железо.

Определение углерода

Углерод в ферросилиции определяют сжиганием образца с опилками мягкого железа, окиси меди или перекиси свинца при температуре 1150°.

Определение железа и марганца

Железо в ферросилиции определяют обычным методом по Циммерману-Рейнгардту или титрованием бихроматом калия с дифениламином в качестве индикатора. Железо можно определить также титрованием перманганатом после восстановления его цинком в кислом растворе. Ферросилиций разлагают плавиковой и серной кислотами, добавляя в случае трудности разложения также азотную кислоту.

Ход анализа

Навеску ферросилиция в 0,5 *г* помещают в большую платиновую чашку объемом 150—200 *мл*, покрытую платиновой крышкой, обливают ее 100 *мл* разбавленной азотной кислоты (1 : 1) и по каплям прибавляют плавиковую кислоту. Если реакция растворения идет медленно, то приливают еще плавиковую кислоту. По окончании бурной реакции платиновую чашку переносят на песчаную баню и, добавив 5 *мл* серной кислоты, медленно выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Нагревание необходимо вести осторожно во избежание разбрызгивания жидкости.

Остаток по охлаждении обливают 50 *мл* горячей воды и нагревают до растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу на 200 *мл* и доливают водой до метки. С помощью мерной колбы на 100 *мл* раствор делят пополам; в одной части определяют марганец по персульфатному методу Кольтгофа, как при анализе сталей, во второй части — железо.

Определение алюминия

Алюминий в ферросилиции и в металлическом кремнии определяют после отделения сопутствующих элементов щелочью или электролизом с ртутным катодом.

После отделения сопутствующих элементов алюминий осаждают аммиаком или оксихинолином, как при анализе сталей.

Алюминий можно осаждать также с помощью фосфата аммония без предварительного отделения сопутствующих элементов.

а) С применением щелочи для отделения сопутствующих элементов

Ход анализа

Навеску ферросилиция или металлического кремния в 1 *г* растворяют в платиновой чашке в смеси азотной, плавиковой и серной кислот, как указано выше при описании метода определения железа и марганца в ферросилиции. К сернокислому раствору по удалении кремния добавляют 5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, нагревают до кипения и смешивают его с 100 *мл* 15%-ного раствора едкого натра. Раствор с выпавшим осадком кипятят 1 мин., фильтруют и промывают 1%-ным горячим раствором щелочи.

Для лучшего отделения алюминия, оставшегося в осадке гидроокисей железа, хрома и т. д., промытый осадок растворяют в соляной кислоте и повторяют отделение щелочью, как в первый раз.

Раствор подкисляют соляной кислотой до кислой реакции, кипятят 20 мин. для разложения алюминатов и затем осаждают алюминий аммиаком в присутствии метилрота.

Прокипятив затем раствор с образовавшимся осадком 1 мин., оставляют его в теплом месте (при 90°) отстаиваться на 20—30 мин. По охлаждении фильтруют и промывают осадок 2%-ным раствором хлористого аммония.

После этого осадок вместе с фильтром помещают в тигель и прокаливают при 1200° до постоянного веса. Получают окись алюминия.

Содержание алюминия вычисляют по формуле

$$\% \ Al = \frac{a \cdot 0{,}5291 \cdot 100}{m},$$

где a — привес окиси алюминия в *г*;
m — навеска в *г*;
0,5291 — фактор пересчета Al_2O_3 на алюминий.

б) С применением ртутного катода

(Метод для арбитражных анализов)

Навеску ферросилиция в 1 *г* растворяют в большой платиновой чашке в 100 *мл* азотной кислоты (1 : 1), добавляя по каплям плавиковую кислоту до разложения пробы. По окончании реакции добавляют 15 *мл* серной кислоты (1 : 1) и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. К охлажденному остатку приливают 50 *мл* горячей воды

и, когда соли растворятся, избыток кислоты нейтрализуют аммиаком, а затем прибавляют 3 *мл* серной кислоты (1 : 1). Слабокислый раствор подвергают электролизу с ртутным катодом.

Установка и правила ведения электролиза описаны выше (см. анализ сталей на содержание алюминия).

После электролиза с ртутным катодом раствор сливают в стакан, нагревают до кипения и осаждают алюминий аммиаком. Для получения более точных результатов на алюминий отмытый осадок гидрата окиси алюминия растворяют на фильтре в теплой соляной кислоте (1 : 1) и повторяют осаждение алюминия аммиаком, как в первом случае. Осадок после промывания прокаливают для получения безводной окиси алюминия.

Определение алюминия может быть закончено осаждением с помощью ортооксихинолина, как при анализе сталей.

После электролиза с ртутным катодом раствор переливают в мерную колбу на 200 *мл*; часть этого раствора предварительно испытывают на титан и ванадий качественными реакциями с перекисью водорода.

Известно, что желтая окраска перекиси титана исчезает при добавлении плавиковой кислоты, а буровато-красная окраска от ванадия остается. Но так как титан и ванадий присутствуют в ферросилиции в весьма малых концентрациях, то естественно, что качественными реакциями эти элементы из навески в 1 *г* не всегда могут быть обнаружены.

В подобных случаях необходимо увеличить навеску ферросплава до 5 *г* и растворить таким же путем, как описано для определения алюминия. В полученном сернокислом растворе определяют титан и ванадий колориметрическим путем, как при анализе сталей.

в) С помощью фосфата аммония

К сернокислому раствору, полученному после растворения навески в смеси азотной, плавиковой и серной кислот, приливают 5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Раствор разбавляют 200 *мл* горячей воды, прибавляют аммиак до слабощелочной реакции и снова подкисляют 5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19.

После этого при энергичном помешивании приливают тонкой струей 20 *мл* 10%-ного раствора фосфорнокислого аммония, нагревают до кипения, приливают к нему 15 *мл* 60%-ной уксусной кислоты, 100 *мл* 10%-ного раствора гипосульфита и кипятят 30 мин. Выпавший осадок фосфата алюминия отфильтровывают через фильтр, покрытый бумажной массой, промывают 4 раза горячей водой, растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и повторяют осаждение в тех же условиях.

Осадок $AlPO_4$, полученный после второго осаждения, отфильтровывают, промывают 6—8 раз водой, помещают во взвешенный платиновый тигель, сжигают и прокаливают сначала осторожно в муфеле, а потом на паяльной горелке до постоянного веса.

Содержание алюминия вычисляют по формуле

$$\% \ Al = \frac{a \cdot 0{,}2211 \cdot 100}{m},$$

где a — найденный привес фосфата алюминия в *г*;

m — навеска в *г*;

0,2211 — фактор пересчета $AlPO_4$ на алюминий.

Определение циркония

Цирконий определяют осаждением фосфатом аммония, как при анализе сталей.

Определение меди

Первый вариант. Навеску ферросилиция в 5—10 *г* помещают в платиновую чашку емкостью 300 *мл*, смачивают водой, добавляют по 3 *мл* плавиковой кислоты — всего 80 *мл* — и приливают 15 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4. По растворении всей навески приливают 30 *мл* серной кислоты (1 : 1) и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. По охлаждении к остатку приливают 100—150 *мл* горячей воды и 10 *г* гипосульфита. Раствор кипятят 20 мин.

Осадок полусернистой меди отфильтровывают и промывают теплой водой. Полученный осадок вместе с фильтром сжигают в фарфоровом тигле и затем сплавляют с 2 *г* пиросернокислого калия. Сплав выщелачивают в 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и в полученном растворе медь выделяют электролизом.

Второй вариант. Сернокислый раствор по растворении навески кипятят 20—30 мин. с куском листового алюминия (как при анализе сталей) в стакане, покрытом часовым стеклом. После кипячения стекло снимают, раствор быстро фильтруют и промывают осадок 1%-ной серной кислотой, насыщенной сероводородом. Осадок на фильтре и медь, выделившуюся на алюминии, растворяют в горячей азотной кислоте (1 : 1), собирая раствор в колбу.

В дальнейшем определение проводят иодометрически или электролизом [1].

Определение никеля

Фильтрат, полученный по отделении меди (в обоих случаях), кипятят с азотной кислотой для окисления железа. К фильтрату добавляют винную кислоту из расчета 3 *г* кислоты на 1 *г* навески ферросплава. Раствор усредняют аммиаком и осаждают никель диметилглиоксимом, как при анализе сталей.

Определение титана и ванадия при их совместном присутствии

Навеску ферросилиция или металлического кремния растворяют в смеси кислот, по удалении кремневой кислоты остаток смачивают 5 *мл* соляной кислоты и 10 *мл* серной кислоты. В полученном растворе титан и ванадий осаждают купферроном. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ной соляной кислотой, сжигают, сплавляют с содой или смесью калий-натрий углекислых. Сплав растворяют в 100 *мл* воды и добавляют 2 *г* щелочи. В осадке остаются титан и железо, а в раствор переходит ванадий.

Промытый осадок растворяют в серной кислоте и содержание титана определяют колориметрическим путем. При количественном определении ванадия необходимо обработку щелочью повторить. Соединенные щелочные фильтраты подкисляют серной кислотой и определение ванадия заканчивают колориметрическим путем. Описание метода см. анализ сталей.

Определение титана в ферросилиции

Навеску ферросилиция растворяют в смеси азотной, плавиковой и серной кислот. Сухой остаток растворяют в 50 *мл* 10%-ной серной кислоты и в полученном растворе определяют содержание титана колориметрическим путем, как при анализе сталей.

[1] Медь может быть определена внутренним электролизом. Подготовка к анализу ведется, как описано в первом варианте определения меди.

Определение фосфора

Навеску ферросилиция в 2 *г* растворяют в платиновой чашке емкостью 300 *мл* в 25 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2, приливая по каплям 15 *мл* плавиковой кислоты. По растворении добавляют 25 *мл* серной кислоты (1 : 1) и раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток слегка прокаливают для более полного удаления плавиковой кислоты. Затем к остатку приливают 100 *мл* горячей воды, кипятят и переливают раствор в стакан емкостью 300 *мл*.

По растворении солей в горячем растворе осаждают аммиаком железо, алюминий, марганец в виде гидратов окисей и солей фосфорной кислоты. После кипячения в течение 1 мин. осадок отфильтровывают и промывают водой. Осадок на фильтре растворяют в 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2. Для полного растворения осадка добавляют несколько кристалликов сернистокислого натрия.

Фильтр промывают водой. Раствор вместе с промывными водами сгущают до объема 20 *мл* и добавляют к нему по каплям 4%-ный раствор перманганата до появления розового окрашивания. Избыток перманганата разрушают, добавляя по каплям азотистокислый натрий. К раствору приливают 5 *г* азотнокислого аммония и фосфор осаждают молибденовокислым аммонием обычным путем.

Определение серы

а) Определение серы мокрым путем

В низкокремнистых материалах серу можно определять по методу Шульте растворением навески в соляной кислоте. При анализе сплавов феррокремния, богатых кремнием, применяют предварительную обработку навески сплава (в 5 *г*) 50 *мл* 30%-ного раствора едкого натра в аппарате Шульте. Когда реакция закончится, добавляют 125 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и анализ производят, как в сталях.

б) Метод сжигания в струе кислорода

Метод сжигания навески в печи Марса при 1350—1400° применяют ко всем маркам ферросилиция.

в) Баритовый метод

При арбитражных анализах низкокремнистые материалы растворяют в соляной кислоте (1 : 1) и окисляют азотной кислотой, как указано выше при определении кремния. В труднорастворимых материалах разложение навески в 5—10 *г* производят в платиновой чашке емкостью 300 *мл* в 100 *мл* азотной кислоты (1 : 1) с добавлением плавиковой. Последнюю приливают постепенно до полного разложения образца.

После этого добавляют азотнокислого калия и раствор выпаривают до объема 5 *мл*. Затем прибавляют 25 *мл* насыщенного раствора борной кислоты и оставляют раствор на водяной бане 15 мин. при 90° для отгонки плавиковой кислоты.

Затем переливают раствор в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают при 120—130°. По охлаждении добавляют 50 *мл* соляной кислоты и повторяют выпаривание досуха. Сухой остаток обливают 30 *мл* соляной кислоты, выпаривают до объема 5 *мл*, приливают 50 *мл* горячей воды и прибавляют 5 *г* мелко измельченного металлического цинка. Затем слегка нагревают для восстановления железа, фильтруют через фильтр с белой лентой и промывают фильтр

с осадком горячей 1%-ной соляной кислотой. Раствор в объеме 100 *мл* нагревают до 60° и осаждают серу хлористым барием, как при анализе сталей и шлаков (см. анализ сталей, шлаков, феррохрома).

Определение кальция и магния

Определение кальция и магния производят по обычному методу анализа шлаков. Предварительно пробу в 5—10 *г* разлагают плавиковой и азотной кислотой, как описано выше при определении серы в ферросилиции. Избыток плавиковой кислоты отгоняют, добавляя 50 *мл* 4%-ной серной кислоты. Затем в сернокислый раствор прибавляют азотную кислоту уд. в. 1,4 или бромную воду для окисления железа, кипятят и осаждают аммиаком железо и алюминий.

Снова раствор кипятят 1 мин., фильтруют и промывают 2%-ным раствором хлористого аммония. Фильтрат сохраняют. Осадок на фильтре вновь растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и повторяют осаждение железа и алюминия аммиаком.

Соединенные фильтраты упаривают до объема 150—200 *мл* и осаждают кальций 15—20 *мл* насыщенного раствора щавелевокислого аммония, добавляя аммиак до слабощелочной реакции. После отстаивания в течение 1 часа раствор фильтруют. Определение кальция заканчивают весовым путем. В фильтрате от кальция осаждают магний ортооксихинолином или фосфорнокислым аммонием (см. анализ шлаков).

3. АНАЛИЗ ФЕРРОХРОМА И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Феррохром по содержанию в нем углерода делится на высокоуглеродистый — до 10% С и низкоуглеродистый от 0,1 до 2% С.

Содержание хрома в феррохроме колеблется между 50—75%. К феррохрому может быть отнесен и металлический хром. В металлическом хроме содержится 93—98% Cr, 0,20—0,50% С и 1,25—5% Fe.

Основными компонентами считаются хром, углерод и кремний. Кроме этих элементов иногда определяют марганец, серу, алюминий и фосфор. Примерный состав феррохрома и металлического хрома приведен в табл. 3.

Таблица 3

Наименование материала	Химический состав в %										
	Cr	C	Fe	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	V	Al
Феррохром	67,9	5,10	24,05	0,225	0,016	0,07	2,05	0,025	0,33	0,11	
Металлический хром	93—98	0,20—0,50	1,25—5,00	—	—	—	—	—	—	—	
Феррохром	60—75	не более 1 %	остальное	—	—	—	—	—	—	—	не более 1 %
Феррохром[1]	66,6	5,39	25,7	0,18	0,042	0,054	1,29	—	0,36	0,2	

Способы растворения. Феррохром растворяется в соляной кислоте, в разбавленной серной кислоте и в смеси серной и плавиковой кислот.

Высокоуглеродистый феррохром сплавляют с перекисью натрия или

[1] Стандартный образец изготовлен Уральским институтом металлов.

предварительно его растворяют в кислотах, а нерастворившуюся часть отфильтровывают, сжигают и сплавляют с пиросернокислым калием или содой.

Определение хрома

Хром в феррохроме определяют:

1) персульфатным методом — в растворимых и нерастворимых ферросплавах;

2) иодометрическим методом — в высокоуглеродистых ферросплавах.

Определение хрома в растворимых ферросплавах (Персульфатный метод)

В растворимых сплавах феррохрома хром определяют обычным персульфатным способом, как при анализе сталей.

Ход анализа

Навеску феррохрома в 0,25 *г* растворяют в колбе Эрленмейера емкостью 750—1000 *мл* в 100 *мл* серной кислоты (1 : 5). По растворении стружки раствор кипятят до начала выделения солей. По охлаждении добавляют 50—100 *мл* воды. Когда соли растворятся, окисляют азотной кислотой уд. в. 1,4, прибавляя последнюю по каплям до прекращения вспенивания жидкости. Если остается черный осадок нерастворившегося сплава, то его отфильтровывают, промывают водой, сжигают в фарфоровом тигле и сплавляют с 1 *г* пиросернокислого калия (можно остаток сплавить в платиновом тигле с содой).

Сплав растворяют в воде и раствор приливают к основному фильтрату. Прокипятив раствор до удаления окислов азота, добавляют 300—400 *мл* воды, 30 *мл* 25%-ного персульфата аммония и 10 *мл* 1%-ного раствора азотнокислого серебра. Содержимое колбы тщательно перемешивают и кипятят в течение 15—20 мин. до появления малинового окрашивания от перманганата. После этого добавляют 40 *мл* 50%-ного раствора хлористого натрия (калия) и кипятят снова 10 мин. для разрушения окраски перманганата.

По охлаждении к раствору добавляют избыток раствора соли Мора (45 *г* соли Мора, 100 *мл* серной кислоты (1 : 1) на 1 *л* воды). Хром восстанавливается до трехвалентного, а избыток соли Мора оттитровывают 0,1 *N* раствором перманганата. Перед титрованием хрома устанавливают соотношение растворов соли Мора и перманганата.

Содержание хрома вычисляют по формуле

$$\% \ \mathrm{Cr} = \frac{(a-b)\,T_{\mathrm{Cr}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество перманганата, соответствующее закисному железу, прилитому к испытуемому раствору для восстановления хрома, в *мл*;

b — количество перманганата, затраченного на обратное титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*;

T_{Cr} — титр перманганата, выраженный в граммах хрома.

Определение хрома в высокоуглеродистом феррохроме (Иодометрический метод)

Феррохром сплавляют с перекисью натрия в железном или фарфоровом тигле. Сплав растворяют в воде. Хром окисляется до шестива-

лентного и переходит в раствор, железо же остается в осадке в виде гидроокиси. Осадок отфильтровывают и промывают водой.

В щелочный раствор хроматов добавляют иодистый калий и подкисляют его серной кислотой. Выделившийся иод оттитровывают гипосульфитом. Содержание хрома вычисляют по количеству гипосульфита, затраченного на титрование. Реакции выражаются следующими уравнениями:

$$1)\ Cr + 3Na_2O_2 = CrO_3 + 3Na_2O$$
$$\rightarrow CrO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2CrO_4$$
$$2)\ 2Na_2CrO_4 + 2HCl = Na_2Cr_2O_7 + 2NaCl + H_2O$$
$$3)\ Na_2Cr_2O_7 + 8HCl + 6HJ = 2CrCl_3 + 2NaCl + 7H_2O + 3J_2$$
$$4)\ J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

На основании этих уравнений получается, что граммэквивалент хрома при этой реакции численно соответствует $^1/_3$ атомного веса, т. е. $\frac{52{,}01}{3} = 17{,}34$. Отсюда 1 *мл* 0,1 *N* раствора гипосульфита соответствует 0,001734 *г* хрома.

Необходимые растворы

1. Перекись натрия.
2. Иодистый калий.
3. Серная кислота (1 : 3).
4. 0,1*N* раствор гипосульфита.
5. 0,1 *N* раствор бихромата: приготовляют из фиксанала или из дважды перекристаллизованного и высушенного при 150—180° бихромата калия. Об установке титрованных растворов см. титрованные растворы.

Ход анализа

Навеску феррохрома в 0,25 *г* помещают в железный тигель емкостью 30—40 *мл* и тщательно смешивают с 8 *г* перекиси натрия железной проволокой. Сверху посыпают еще 1—2 *г* перекиси натрия и производят сплавление в муфеле сначала при 600—700°, а затем температуру повышают.

При сплавлении на горелке тигель щипцами вращают над пламенем, пока не пробохнет смешанная масса. Затем, когда масса расплавится при температуре темнокрасного каления, сплав нагревают еще 5 мин. Весь процесс сплавления продолжается не более 10 мин.

Охлажденный тигель со сплавом опускают в стакан емкостью 500 *мл*, покрытый часовым стеклом и содержащий 200 *мл* воды. Когда сплав растворится, тигель вынимают стеклянной палочкой и споласкивают водой. Раствор кипятят до полного разложения перекиси водорода, образующейся по реакции:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH$$

Если при выполнении этого анализа операцию кипячения щелочного раствора не производят, то при последующем подкислении раствора образуется надхромовая кислота, отчего раствор сразу сильно синеет, а потом становится зеленым вследствие восстановления хромовой кислоты до трехвалентного хрома. По охлаждении щелочный раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 500—1000 *мл* и промывают осадок 2%-ным горячим раствором соды. Для извлечения незначительных

количеств хрома из осадка последний вместе с фильтром сжигают в тигле, вторично сплавляют с перекисью натрия и растворяют сплав в воде. Раствор кипятят, охлаждают, фильтруют и промывают осадок. Фильтрат и промывные воды собирают в ту же литровую колбу.

Раствор разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают, отбирают 200 *мл* в колбу Эрленмейера емкостью 750 *мл*, добавляют серную кислоту (1 : 1) до кислой реакции и потом еще избыток ее 10 *мл*.

По охлаждении в колбу прибавляют 15 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия. Содержимое колбы перемешивают, закрывая ее пробкой, и спустя 3 мин. выделившийся иод оттитровывают 0,1*N* раствором гипосульфита в присутствии крахмала.

Содержание хрома вычисляют по формуле

$$\% \text{ Cr} = \frac{a \cdot 0{,}001734 \cdot K \cdot 100}{m},$$

где a — количество гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*;

K — поправка на нормальность раствора гипосульфита;

0,001734 — количество хрома, соответствующее 1 *мл* 0,1*N* раствора гипосульфита.

Влияние редких элементов на определение хрома иодометрическим способом

Молибден и вольфрам не мешают определению хрома иодометрическим путем. В присутствии вольфрама после сплавления навески подкисляют раствор смесью серной и фосфорной кислот. Наличие ванадия мешает установлению конца титрования иодометрическим методом.

В присутствии ванадия определение хрома проводят персульфатным методом, для чего навеску в 0,2—0,3 *г* сплавляют с перекисью натрия; сплав выщелачивают в воде, подкисляют раствор серной кислотой, добавив кристаллик сульфита натрия. Раствор кипятят до просветления. Если на дне колбы остаются частицы, нерастворившегося сплава, то раствор фильтруют и осадок промывают водой. Фильтр с осадком сжигают в фарфоровом тигле и остаток снова сплавляют с 1—3 *г* перекиси натрия. Сплав выщелачивают в горячей воде и полученный раствор приливают к основному фильтрату. В соединенных сернокислых растворах хром определяют персульфатным методом, описанным выше для растворимых марок феррохрома.

Определение кремния

В феррохроме с низким содержанием углерода и в металлическом хроме кремний определяют растворением навески в 2 *г* в разбавленной серной (1 : 4) или соляной кислоте (1 : 1) и окислением азотной кислотой уд. в. 1,4.

При определении кремния в феррохроме сернокислотным методом необходимо растворять навеску в избытке серной кислоты и нагревать раствор с момента появления паров серной кислоты не свыше 3 мин.

Кроме определения указанными двумя методами, кремний может быть определен с применением хлорной кислоты. В этом случае навеску феррохрома или металлического хрома предварительно растворяют в смеси соляной и азотной кислот. В полученный раствор добавляют хлорную кислоту и выпаривают до появления белых паров хлорной кислоты. Подробное описание методов см. анализ сталей на содержание кремния.

Определение кремния в высокоуглеродистом феррохроме, не растворимом в кислотах

Навеску феррохрома в 1—2 *г* сплавляют в большом железном тигле с 15 *г* перекиси натрия. Сплав выщелачивают в 200 *мл* горячей воды в стакане, покрытом часовым стеклом.

Тигель удаляют из стакана, тщательно промывают водой, раствор подкисляют соляной кислотой уд. в. 1,19 и выпаривают досуха. Остаток смачивают снова соляной кислотой и вторично выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой уд. в. 1,19, добавляют 100—150 *мл* горячей воды и по растворении солей отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту. Заканчивают анализ, как при анализе сталей.

Определение углерода

Углерод определяют сжиганием навески в струе кислорода с добавлением плавня-перекиси свинца или мягкого железа с известным содержанием углерода, как описано в методике определения углерода в сталях.

Для внесения поправки на содержание углерода в добавляемом плавне сжигают отдельно такую же навеску железа или перекиси свинца и найденную величину углерода вычитают при расчете содержания углерода в исследуемом материале.

Определение серы

Сера в феррохроме может быть определена тремя методами:

а) сжиганием навески в печи Марса в струе кислорода;

б) осаждением серы с помощью хлористого бария в виде сульфата бария;

в) отгонкой по Шульте (для растворимых низкоуглеродистых ферросплавов).

а) Определение серы сжиганием в печи Марса

Определение серы сжиганием в печи Марса в струе кислорода проводят так же, как в сталях. В качестве добавки применяют перекись свинца или мягкое железо (Армко). Температура печи должна быть от 1200° и выше (см. анализ сталей на содержание серы).

б) Определение серы методом сплавления

Навеску феррохрома растворяют в соляной кислоте или предварительно сплавляют с перекисью натрия в железном тигле. Сплав растворяют в горячей воде, подкисляют соляной кислотой и по восстановлении хрома осаждают серу хлористым барием. Реакция выражается следующим уравнением:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl$$

Выделившийся осадок после отфильтровывания промывают водой и прокаливают.

Ход анализа

1—3 *г* соды расплавляют в железном или никелевом тигле при 1100° и дают сплаву растечься по стенкам тигля. Таким образом на стенках тигля получается слой содовой прокладки.

Добавляют в тигель 3 *г* перекиси натрия, нагревают ее до расплавления и оставляют затвердеть на дне тигля. В подготовленном таким путем тигле смешивают 2 *г* исследуемого материала с 15 *г* перекиси натрия, сверху посыпают еще 2 *г* перекиси натрия и сплавление ведут в электрической печи или на спиртовой горелке, чтобы избежать загрязнения содержимого тигля серой из продуктов горения светильного газа.

При сплавлении на газовой горелке содержимое тигля защищают от попадания туда, посторонних сернистых соединений щитком из асбестового картона. Для этого вырезают кусок картона размером 10 × 10 *см*, в середине картона проделывают отверстие так, чтобы тигель плотно держался в нем, и потом тигель со щитком устанавливают на фарфоровый треугольник.

Сплав охлаждают, переносят тигель в стакан емкостью 500 *мл*, покрытый часовым стеклом, и осторожно приливают в него 200 *мл* горячей воды. Раствор кипятят 5 мин., удаляют тигель из стакана, тщательно смывая его водой, и оставляют раствор отстояться на 15—20 мин. Фильтруют раствор через плотный фильтр и остаток промывают горячей водой. К фильтрату прибавляют соляную кислоту до слабокислой реакции (около 1% по объему) и 10 *мл* 30%-ной перекиси водорода для восстановления хрома. После кипячения в течение 5 мин. прибавляют 10 *мл* 10%-ного раствора хлористого бария при помешивании и оставляют раствор отстаиваться 3 часа при температуре 90°, а потом при комнатной температуре до следующего дня.

Раствор фильтруют и остаток промывают 6—8 раз горячей водой; фильтр с осадком сжигают в платиновом тигле и прокаливают. Так как осадок сернокислого бария всегда бывает загрязнен хромом, то для очистки его к нему в тигле прибавляют 2 *г* соды, закрывают тигель крышкой и сплавляют на пламени при соблюдении вышеуказанных предосторожностей. По охлаждении сплав растворяют в 100 *мл* горячей воды, фильтруют и промывают остаток горячей водой. Фильтрат подкисляют 1%-ной соляной кислотой (по объему), приливают 1 *мл* перекиси водорода, нагревают до кипения и прибавляют 5 *мл* 10%-ного раствора хлористого бария.

После двухчасового отстаивания осадок отфильтровывают и промывают горячей водой до прекращения реакции на хлор. Фильтр сжигают во взвешенном платиновом тигле, прокаливают и обрабатывают остаток одной каплей разбавленной серной кислоты (1 : 1) и 1 *мл* плавиковой кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха, прокаливают при температуре не выше 900° и взвешивают. Следует провести глухой опыт на содержание серы в реактивах через все стадии анализа и вычесть найденное при этом количество сернокислого бария из общего содержания сернокислого бария, найденного в испытуемом материале.

Содержание серы вычисляют по формуле

$$\% \ S = \frac{a \cdot 0{,}1373 \cdot 100}{m},$$

где a — найденный вес сернокислого бария в *г*;

m — навеска в *г*;

0,1373 — фактор пересчета сернокислого бария на серу.

в) Определение серы по методу Шульте

В марках феррохрома, легко растворимых в кислотах, серу определяют по методу Шульте растворением навески в соляной кислоте и поглощением выделяющегося сероводорода уксуснокислым кадмием (см. анализ сталей).

Определение железа, марганца, алюминия в металлическом хроме и низкоуглеродистом феррохроме

Навеску феррохрома растворяют в серной кислоте и окисляют хром персульфатом аммония при кипячении. В полученном растворе железо и марганец отделяют щелочью. Хром и алюминий остаются в растворе. Осадок гидроокисей растворяют в серной кислоте.

Марганец определяют персульфатным методом, железо — по методу Джонса. Алюминий определяют осаждением аммиаком после подкисления щелочного раствора алюминатов и хроматов. Определение алюминия заканчивают прокаливанием гидроокиси алюминия до окиси.

Ход анализа

Навеску феррохрома с низким содержанием углерода в 1 *г* и металлического хрома в 2 *г* растворяют в фарфоровой чашке емкостью 300 *мл*, покрытой часовым стеклом, в 80—100 *мл* серной кислоты (1 : 4). Раствор окисляют азотной кислотой и выпаривают до появления паров серной кислоты[1]. К охлажденному остатку добавляют 50 *мл* горячей воды, отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту и промывают горячей водой. Осадок сжигают в платиновом тигле, обрабатывают плавиковой и серной кислотой и, по удалении кремния выпариванием, остаток сплавляют с 2 *г* соды или $K_2S_2O_7$.

Сплав растворяют в 30 *мл* серной кислоты (1 : 1) и присоединяют этот раствор к основному фильтрату. После этого добавляют в раствор 10 *г* надсернокислого калия для окисления хрома до шестивалентного и кипятят раствор. Нейтрализуют избыток кислоты 15%-ным раствором щелочи, оставляя раствор слабокислым. Затем этот раствор приливают к 100 *мл* горячей 15%-ной щелочи. Раствор тщательно перемешивают и нагревают 5 мин. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают его 1%-ным раствором щелочи. Осадок растворяют в горячей азотной кислоте уд. в. 1,2, добавив 0,5 *г* сульфита натрия.

Полученный раствор вместе с промывными водами переливают в мерную колбу емкостью 200 *мл* и дополняют водой до метки. После перемешивания отбирают половину объема для определения марганца персульфатным методом, а вторую порцию раствора употребляют для определения железа. Железо осаждают аммиаком в нагретом до кипения растворе в присутствии персульфата. После кипячения в течение 1 мин. осадок отфильтровывают и промывают теплой водой. Определение железа заканчивают по методу Джонса.

Определение алюминия

Щелочный фильтрат, полученный по удалении железа и марганца, может быть использован для определения алюминия. Для этого раствор нейтрализуют азотной кислотой до кислой реакции, нагревают до кипения, добавляют 5 *г* азотнокислого аммония и аммиака до слабого запаха. Если содержание алюминия достигает 0,5—1%, то гидроокись алюминия выделяется сразу; при меньшем содержании алюминия осадок появляется после длительного отстаивания в теплом месте.

Осадок гидроокиси алюминия отфильтровывают и промывают теплой водой. Обычно гидроокись алюминия бывает загрязнена хромом. В этом случае осадок до прокаливания растворяют в горячей серной кислоте уд. в. 1,2, добавляют 2 *г* персульфата калия и кипятят раствор для окисления хрома в шестивалентный; раствор разбавляют водой до

[1] С момента появления паров серной кислоты нагревают раствор 2—3 мин.

объема 50 *мл* и осаждают алюминий аммиаком. После отстаивания раствор фильтруют, осадок промывают водой, сжигают вместе с фильтром и прокаливают до постоянного веса при температуре 1200—1300°.

При малом содержании алюминия прокаленную окись алюминия сплавляют в платиновом тигле с 2 *г* соды и 0,2 *г* селитры. Сплав растворяют в горячей воде, фильтруют, подкисляют серной кислотой и добавляют спиртовой раствор дифенилкарбазида. В присутствии хрома раствор окрашивается в малиновый цвет.

Описание колориметрического метода определения хрома см. анализ сталей.

В случае нахождения хрома найденное количество его перечисляют на окись хрома умножением на 1,46 и полученный вес вычитают из веса загрязненной окиси алюминия.

Определение алюминия с применением ртутного катода

Алюминий может быть определен с применением ртутного катода и предварительным отделением сопутствующих элементов следующим путем. Навеску феррохрома в 0,5—1*г* растворяют в серной кислоте; нерастворившийся остаток сплавляют с содой и присоединяют к основному раствору (см. выше). Хром окисляют в сернокислом растворе персульфатом калия при нагревании, затем алюминий и железо осаждают аммиаком.

Осадок после отфильтровывания от основного раствора растворяют в 10%-ной горячей серной кислоте и полученный раствор после нейтрализации избыточной кислоты ставят под электролиз с ртутным катодом. После электролиза алюминий осаждают аммиаком и прокаливают до окиси алюминия. Осаждать алюминий можно также при помощи оксихинолина, как в сталях.

Определение железа в высокоуглеродистом феррохроме

Навеску феррохрома растворяют в серной кислоте (1 : 5), нерастворившийся остаток отфильтровывают, сжигают и сплавляют в фарфоровом тигле с перекисью натрия. Сплав растворяют в разбавленной серной кислоте. Раствор присоединяют к основному фильтрату. Хром окисляют персульфатом аммония и потом дважды осаждают железо аммиаком. Определение железа заканчивают титрованием по методу Джонса или иодометрически.

Сущность иодометрического способа заключается в том, что при добавлении иодистого калия окисное железо восстанавливается до закисного с выделением эквивалентного количества иода, которое оттитровывают гипосульфитом.

Осадок гидроокиси железа растворяют в соляной кислоте 1 : 1 и фильтр промывают водой. Солянокислый раствор железа нейтрализуют бикарбонатом натрия до появления осадка, после чего прибавляют соляную кислоту по 1 *мл* на 100 *мл* раствора, добавляют 3—4 *г* иодистого калия и, спустя 10 мин., титруют выделившийся иод гипосульфитом.

1 *мл* 0,1*N* раствора гипосульфита соответствует 0,005584 *г* железа.

Железо может быть также осаждено из сернокислого или солянокислого раствора с помощью купферрона.

Подробное описание метода см. анализ стеллитов.

Определение никеля, титана и ванадия

Никель и титан определяют так же, как и в сталях. Для отделения хрома и ванадия от никеля и титана навеску сплавляют с перекисью натрия.

Ход анализа

Навеску феррохрома в 2 *г* сплавляют в железном тигле с перекисью натрия, как описано выше при определении кремния. Сплав помещают в стакан емкостью 500 *мл*, покрытый часовым стеклом, и приливают постепенно 200 *мл* горячей воды. Раствор кипятят 10 мин., разбавляют водой до объема 500 *мл*, фильтруют и промывают осадок горячей водой. В осадке определяют титан и никель. Фильтрат сохраняют для определения в нем ванадия[1].

Определение титана и никеля

Фильтр вместе с осадком обливают 40 *мл* серной кислоты (1 : 10) и 25 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4. После первоначальной бурной реакции раствор выпаривают до появления паров серной кислоты.

Если раствор не светлеет, добавляют азотной кислоты и выпаривание повторяют. По охлаждении приливают 150 *мл* горячей воды и переливают раствор в мерную колбу емкостью 200 *мл*. Половину этого раствора употребляют для определения никеля, осаждая его с помощью диметилглиоксима.

Определение титана

Из мерной колбы отбирают пипеткой 25—50 *мл* сернокислого раствора в цилиндр для колориметрирования и добавляют в него 3 *мл* фосфорной кислоты и 3 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Полученную окраску сравнивают с окраской стандартного раствора (см. метод определения титана в сталях).

Определение ванадия

Щелочный фильтрат подкисляют азотной кислотой и добавляют 0,1 *г* железа, предварительно растворенного в азотной кислоте уд. в. 1,2. В горячий раствор добавляют аммиак до щелочной реакции с избытком в 2—3 капли. Осадок отфильтровывают и промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония. Затем осадок растворяют в горячей серной кислоте (1 : 4), раствор переливают в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл* и определение заканчивают колориметрическим путем. При значительном содержании ванадия определение заканчивают объемным путем, как в сталях.

Определение фосфора

В растворимом и нерастворимом феррохроме, а также в металлическом хроме фосфор определяют молибдатным методом. Низкоуглеродистый феррохром и металлический хром растворяют в соляной кислоте. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают, промывают водой, сжигают и сплавляют с 1 *г* перекиси натрия. Сплав растворяют в воде и полученный раствор присоединяют к фильтрату.

К солянокислому раствору добавляют азотную кислоту и выпаривают до образования сиропа. К остатку вновь добавляют 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и повторяют выпаривание для удаления соляной кислоты. Выпаривания досуха следует избегать. К остатку в объеме 5 *мл* добавляют 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и в полученном растворе фосфор определяют обычным путем.

---

[1] Более точно титан отделяют от ванадия повторным сплавлением осадка TiO_2 и других элементов с перекисью натрия.

Определение фосфора в высокоуглеродистых ферросплавах

Навеску феррохрома в 2 *г* сплавляют в никелевом или железном тигле[1], как описано выше (определение кремния). Тигель охлаждают, сплав выщелачивают в стакане емкостью 500 *мл*, покрытом часовым стеклом, в 200 *мл* горячей воды. По окончании бурной реакции приливают азотную кислоту (1 : 1) до кислой реакции, тигель и стекло смывают водой. В раствор приливают осторожно аммиак в небольшом избытке, нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют и промывают осадок 8 раз горячей водой. Хром остается в растворе, фосфор и железо выделяются в осадок. Осадок на фильтре растворяют в горячей азотной кислоте (1 : 1), раствор сгущают до объема 25—30 *мл* и осаждают фосфор молибденовокислым аммонием, как в сталях.

Определение молибдена и меди

Для определения молибдена и меди применяют метод осаждения сероводородом. Навеску феррохрома в 2—5 *г*, в зависимости от содержания этих элементов, растворяют в 60—100 *мл* серной кислоты (1 : 4); нерастворимый остаток отфильтровывают, сжигают и сплавляют с содой или перекисью натрия. Сплав растворяют в воде, подкисляют серной кислотой и полученный раствор соединяют с основным фильтратом. Раствор выпаривают до начала появления паров серной кислоты. По охлаждении к остатку добавляют 100 *мл* горячей воды и по растворении солей отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту. Фильтр промывают 5—6 раз водой. В сернокислый фильтрат добавляют 2—5 *г* винной кислоты и 1 час пропускают сероводород. В осадок выпадают сульфиды молибдена и меди. Осадок отфильтровывают, промывают сероводородной водой и сжигают в фарфоровом тигле при температуре не выше 525° (о разделении меди и молибдена см. анализ сталей).

4. АНАЛИЗ ФЕРРОМОЛИБДЕНА И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА

Ферромолибден обычно содержит до 70% Mo, до 2% C и небольшие количества кремния, меди, серы, фосфора, марганца.

Примерный состав ферромолибдена или металлического молибдена приведен в табл. 4.

Таблица 4

Наименование	Химический состав в %								
	Mo	C	P	S	Cu	Fe	Si	Ca	W
Ферромолибден	50—60	2,50	0,10	0,25	0,25				
Молибден	50—60	2,00	0,10	0,25	—				
Молибден чистый	—	—	—	—	—	0,05	0,014	0,005	1,80

[1] При сплавлении феррохрома или металлического хрома с перекисью натрия вводят поправку, если тигель содержит значительное количество компонентов ферросплава. Обычно рекомендуется определять состав одного из тиглей и затем вводить поправку, принимая в расчет потерю в весе тиглей во время сплавления. Лучше применять партию тиглей, изготовленных из одного листа железа.

Металлический молибден и ферромолибден легко растворяются в азотной кислоте и в смеси соляной и азотной кислот. При анализе кремнистых материалов навеску растворяют в платиновой чашке в смеси азотной и плавиковой кислот, затем, добавив серной кислоты, раствор выпаривают до появления паров SO_3.

Определение молибдена

а) Плюмбатный метод

Предварительно железо отделяют от молибдена сплавлением ферромолибдена с перекисью натрия или после растворения навески в смеси соляной и азотной кислот раствор обрабатывают щелочью. Реакция выражается уравнением:

$$2FeCl_3 + H_2MoO_4 + 8NaOH = 2Fe(OH)_3 + Na_2MoO_4 + 6NaCl + 2H_2O$$

По удалении гидроокиси железа фильтрованием молибден осаждают в уксуснокислом растворе уксуснокислым свинцом в виде молибдата свинца.

Реакция выражается уравнением

$$H_2MoO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = PbMoO_4 + 2CH_3COOH$$

Осадок промывают, прокаливают и взвешивают в виде молибденовокислого свинца.

Необходимые растворы

1. 10%-ный раствор едкого натра.
2. Соляная кислота уд. в. 1,19.
3. Азотная кислота уд. в. 1,4.
4. Перекись натрия.
5. Уксуснокислый аммоний.
6. Уксуснокислый свинец.
7. Азотнокислый аммоний.
8. Промывная вода: 1 *г* уксуснокислого аммония растворяют в 1 *л* воды и добавляют несколько капель уксусной кислоты.

Ход анализа

1 *г* тонкоистертого ферромолибдена тщательно перемешивают в железном тигле с 10 *г* перекиси натрия. Сверху смесь покрывают слоем из 2 *г* чистой перекиси натрия. Тигель с помощью щипцов осторожно нагревают над пламенем горелки, затем постепенно повышают температуру до темнокрасного каления в течение 2—3 мин. По охлаждении сплав переносят в стакан, накрытый стеклом и содержащий 100—150 *мл* воды.

Когда сплав отделится от тигля, последний вынимают из стакана и тщательно смывают водой. Раствор вместе с осадком кипятят 10—15 мин. для разложения перекиси натрия, затем охлаждают и переводят в мерную колбу емкостью 500 *мл*. По охлаждении раствор доводят водой до метки. Тщательно перемешав, отбирают 200 *мл* фильтрата (соответствующего 0,4 *г* навески) в стакан емкостью 500 *мл*.

В присутствии метилоранжа фильтрат в стакане нейтрализуют азотной кислотой, потом добавляют аммиак до слабощелочной реакции и несколько капель уксусной кислоты. Если выпадает осадок, его отфильтровывают. К слабоуксуснокислому раствору добавляют 20 *г* уксуснокислого аммония и, в зависимости от содержания молибдена, 1—1,5 *г* кристаллического уксуснокислого свинца, предварительно растворенного

в 20 *мл* воды, содержащей 2—3 капли уксусной кислоты. Раствор кипятят 1 мин. и оставляют отстаиваться на 2 часа.

Осадок молибденовокислого свинца отфильтровывают через плотный баритовый фильтр и промывают водой, содержащей уксуснокислый аммоний. Проверку на полноту промывания осадка производят при помощи 1%-ного раствора бихромата. После тщательного отмывания не должно быть осадка или мути в нескольких каплях последних промывных вод. Промытый осадок с фильтром кладут во взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают и, добавив несколько кристаллов азотнокислого аммония, прокаливают при возможно более низкой температуре до удаления углерода и затем при температуре около 600° до постоянного веса.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mo} = \frac{a \cdot 0{,}2614 \cdot 100}{m},$$

где a — полученный привес молибденовокислого свинца в *г*;

m — навеска в *г*;

0,2614 — фактор пересчета молибденовокислого свинца на молибден.

Примечание. При отсутствии перекиси натрия, а также в сплавах ферромолибдена, содержащих вольфрам, навеску растворяют в смеси азотной и соляной кислот. Удаляют вольфрамовую кислоту фильтрованием и полученный фильтрат обрабатывают раствором щелочи. Раствор с осадком переливают в мерную колбу емкостью 500 *мл* и анализ проводят как указано выше.

б) С применением ортооксихинолина

(Ускоренный метод)

Молибден осаждают при помощи ортооксинолина в слабоуксусном растворе, как при анализе сталей. Предварительно железо отделяют действием едкого натра. Определение молибдена заканчивают весовым или объемным методом.

Ход анализа

0,5 *г* ферромолибдена растворяют в равных объемах смеси соляной и азотной кислот. Раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 100 *мл* горячей воды. Выделившиеся вольфрамовую и кремневую кислоты отфильтровывают и промывают разбавленной (1 : 10) соляной кислотой. Фильтрат нагревают до кипения и вливают в мерную колбу емкостью 500 *мл*, содержащую 100 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. По охлаждении колбу доливают водой до метки. Через сухой фильтр отбирают 100 *мл* щелочного раствора и подкисляют соляной кислотой (избыток 2 капли) до слабокислой реакции.

Раствор нагревают до 60°, прибавляют 50—80 *мл* 5%-ного раствора уксуснокислого раствора ортооксихинолина и медленно приливают 25 *мл* 20%-ного раствора уксуснокислого аммония. Раствор нагревают до 70—80°, затем охлаждают, фильтруют и промывают осадок горячей водой до исчезновения окраски в промывных водах. Промытый осадок оксихинолата молибдена помещают в фарфоровый тигель, подсушивают, добавляют безводную щавелевую кислоту и осторожно прокаливают до трехокиси молибдена при температуре не выше 525°.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mo} = \frac{a \cdot 0{,}666 \cdot 100}{m},$$

где a — найденный привес трехокиси молибдена в $г$;
m — навеска в $г$;
0,666 — фактор пересчета трехокиси молибдена на молибден.

в) Осаждение сероводородом

(Метод для арбитражных анализов)

Сплав переводят в раствор обработкой смесью соляной и азотной кислот. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают, промывают водой и сжигают вместе с фильтром в платиновом тигле. Остаток обрабатывают плавиковой кислотой с двумя каплями серной кислоты (1 : 1). По удалении кремневой кислоты остаток сплавляют с содой. Сплав растворяют в воде и присоединяют к основному фильтрату.

По удалении железа щелочью, как описано выше, фильтрат подкисляют серной кислотой, добавляют аммиак до щелочной реакции и 30 мин. насыщают сероводородом; потом добавляют серной кислоты (1 : 5) в небольшом избытке и оставляют раствор отстаиваться на 2 часа.

Осадок отфильтровывают через два слабых фильтра и промывают сероводородной водой, содержащей немного серной кислоты (10 *мл* на 1 *л* воды). Затем промытый осадок вместе с фильтром сжигают во взвешенном фарфоровом тигле и осторожно прокаливают при температуре не выше 525°. После прокаливания сернистого молибдена получают трехокись молибдена. Содержание молибдена вычисляют по формуле, приведенной в предыдущем методе.

Загрязненную трехокись молибдена очищают от железа и меди так же, как при определении молибдена в сталях.

г) Экспресс-метод

Сущность метода основана на титровании перманганатом испытуемого раствора после восстановления шестивалентного молибдена до трехвалентного при помощи металлического цинка. Реакции выражаются следующим уравнением:

$$2H_2MoO_4 + 3Zn + 6H_2SO_4 = Mo_2(SO_4)_3 + 3ZnSO_4 + 8H_2O$$

Соединения трехвалентного молибдена неустойчивы и легко окисляются. После восстановления молибдена полученный раствор немедленно оттитровывают перманганатом.

Реакция окисления восстановленного молибдена протекает по следующему уравнению:

$$5Mo_2O_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 + H_2O = 10H_2MoO_4 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4$$

Железо окисляется перманганатом по реакции:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Из приведенных уравнений следует, что 1 *мл* 0,1 N раствора перманганата соответствует 0,005584 *г* Fe и 0,0032 *г* Mo (1 Mo—3Fe).

Аппаратура и необходимые растворы

Восстановление молибдена производят в колбе Эрленмейера, снабженной контактом Геккеля (фиг. 13), или в колбе Эрленмейера, закрытой пробкой с трубкой, свободный конец которой опускают в насыщенный раствор двууглекислого натрия (фиг. 14).

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,2.
2. Серная кислота уд. в. 1,84.
3. 30%-ный раствор щелочи.
4. Серная кислота (1 : 1)
5. Соляная кислота (1 : 1).
6. Металлический цинк (зернистый).
7. 0,1 *N* раствор перманганата.

Ход анализа

Навеску ферромолибдена в 1 *г* растворяют в 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и 20 *мл* серной кислоты (1 : 1). По растворении жидкость выпаривают до появления белых паров серной кислоты. Остаток охлаждают и прибавляют к нему 50—60 *мл* воды. Холодный раствор нейтрализуют 30%-ным раствором едкого натра до слабокислой реакции, затем нагревают до кипения и вливают постепенно в мерную колбу на 500 *мл*, содержащую 100 *мл* 20%-ного горячего раствора едкого натра. Содержимое колбы тщательно перемешивают, охлаждают, доливают водой до метки и снова перемешивают.

Через два сухих складчатых фильтра отбирают 100 *мл* раствора в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*, нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) до кислой реакции и добавляют избыток ее в 15 *мл* и 10 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Потом в колбу кладут 10 *г* зернистого цинка, приливают 200 *мл* воды и закрывают ее пробкой с отводной трубкой, конец которой опускают в другую колбу с 10%-ным раствором соды или воронкой — контактом Геккеля.

Содержимое колбы слабо нагревают в течение 20—25 мин. до температуры, близкой к кипению. Вследствие восстановления молибдена раствор приобретает оливково-зеленый цвет[1]. Восстановленный раствор охлаждают, не открывая колбы. Для предупреждения окисления молибдена в раствор добавляют два-три кусочка мрамора. Затем немедленно титруют раствором 0,1*N* перманганата до появления слаборозовой окраски.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mo} = \frac{a \cdot T_{\text{Mo}} \cdot K \cdot 100}{m},$$

где a — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Mo} — титр перманганата, выраженный в граммах молибдена;

m — навеска в *г*;

K — поправка на нормальность раствора перманганата.

1 *мл* 0,1*N* раствора перманганата соответствует 0,0032 *г* молибдена.

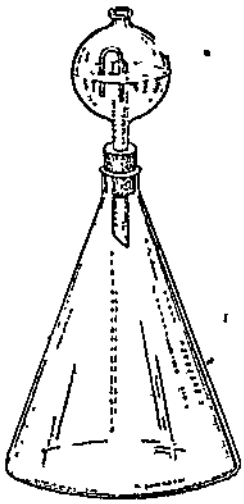
При окислении перманганатом Mo_2O_3 окисляется в $2MoO_3$. Следо-

[1] При восстановлении молибдена цинком необходимо брать его в виде зернистого порошка, который не всплывает на поверхность раствора, но лежит на дне колбы, пронизывая всю толщу жидкости выделяющимися пузырьками водорода. Так как молибден окисляется очень быстро, то необходимо при восстановлении растворить весь цинк, а потом титровать охлажденный раствор; предварительное фильтрование раствора от цинка приводит к пониженным результатам.

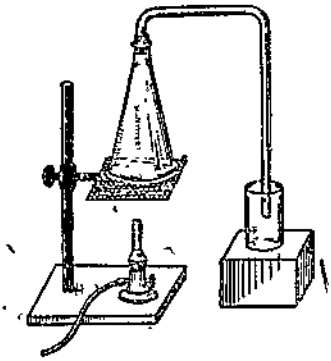
тельно, на каждые 2 грамм-атома молибдена расходуется 3 грамм-атома кислорода, которые эквивалентны 6 грамм-атомам водорода.

Отсюда грамм-эквивалент молибдена соответствует:

$$\frac{2Mo}{6} = \frac{96}{3} = 32\ г.$$



Фиг. 13. Колба Эрленмейера, снабженная контактом Геккеля.



Фиг. 14. Колба Эрленмейера с трубкой, опущенной в содовый раствор.

Определение углерода

Металлический молибден и ферромолибден легко сгорают в струе кислорода. Для предотвращения возгонки летучей окиси молибдена применяют добавки из окиси алюминия и железных опилок.

Навеску молибдена в 1 *г* распределяют равномерно по поверхности с 1 *г* железных опилок в фарфоровой лодочке; сверху покрывают тонким слоем окиси алюминия и сжигают в струе кислорода при 1080—1200°.

Одновременно с определением углерода в ферромолибдене ставят точно таким же способом глухой опыт с железными опилками на содержание в них углерода и полученный результат вычитают из величины содержания углерода в ферромолибдене.

В качестве добавки Касслер рекомендует применять окись кобальта, которую насыпают на дно лодочки и затем, уложив порошок сплава, насыпают сверху еще слой окиси кобальта.

Определение кремния

Кремний в ферромолибдене определяют так же, как в сталях.

Навеску в 2—3 *г* ферромолибдена или металлического молибдена растворяют в 40—60 *мл* смеси соляной и азотной кислот (3 части соляной кислоты уд. в. 1,19 и 1 часть азотной кислоты уд. в. 1,4 по объему).

Раствор нагревают до полного растворения пробы, выпаривают досуха и прокаливают при 150—170°. Остаток смачивают 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 100 *мл* воды.

Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают, промывают 7—8 раз горячей соляной кислотой (1 : 10) и 2 раза водой. Осадок вместе с фильтром сжигают, прокаливают, охлаждают и взвешивают. В тигель наливают 2—3 *мл* плавиковой кислоты и 1—2 капли серной кислоты (1 : 1), выпаривают досуха и вновь прокаливают.

Если сплавы ферромолибдена не растворяются полностью в смеси кислот, то нерастворимый остаток отфильтровывают, сжигают и сплавляют с 1—2 *г* соды или смеси калий-натрий углекислых. Сплав растворяют в воде и полученный раствор присоединяют к основному фильтрату. Соединенные солянокислые фильтраты выпаривают досуха и отделяют кремневую кислоту, как описано выше.

Определение фосфора

Навеску ферромолибдена или металлического молибдена в 2 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в 50 *мл* смеси соляной и азотной кислот (3 части соляной кислоты уд. в. 1,19 и 1 часть азотной кислоты уд. в. 1,4 по объему). Раствор осторожно нагревают и по растворении сплава выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 60 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и отфильтровывают выделившуюся кремневую и вольфрамовую кислоты. Фильтр промывают горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 10). Фильтрат и промывные воды разбавляют водой до объема 200—250 *мл*, прибавляют аммиак до ясно щелочной реакции, кипятят 2 мин. и оставляют раствор отстаиваться.

По охлаждении раствор фильтруют и промывают осадок горячей водой. Фильтрат отбрасывают. Осадок растворяют на фильтрате в 20—30 *мл* горячей разбавленной азотной кислоты (1 : 1) и собирают раствор в колбу Эрленмейера емкостью 300 *мл*. В полученном растворе осаждают фосфор с помощью молибденовокислого аммония, как при анализе сталей. Определение фосфора заканчивают обычно объемным методом.

Определение серы

Содержание серы в ферромолибдене и металлическом молибдене определяют сжиганием навески в печи Марса в струе кислорода при температуре около 1200—1400°.

Для предупреждения сублимации — возгонки добавляют окись кобальта в количестве 3 *г* (метод Касслера) или сверху навеску в лодочке покрывают тонким слоем окиси алюминия.

Определение железа

Навеску ферромолибдена растворяют в азотной кислоте. Железо отделяют от молибдена щелочью. Определение железа заканчивают по методу Джонса.

Ход анализа

Навеску ферромолибдена в 0,3—0,5 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в 80—100 *мл* азотной кислоты (1 : 1). В присутствии кремневой кислоты добавляют несколько капель плавиковой кислоты.

В сплавах, содержащих вольфрам и ванадий, железо отделяют в виде гидроокиси при помощи 20%-ного раствора щелочи. Полученный осадок гидроокиси железа растворяют в азотной кислоте и повторно обрабатывают раствор щелочью. В ферромолибденовых сплавах, не содержащих вольфрама и ванадия, железо осаждают аммиаком. Выделившийся при этом осадок отфильтровывают, промывают водой, затем растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение железа аммиаком.

Определение железа заканчивают по методу Джонса.

Определение меди

Навеску ферромолибдена или металлического молибдена в 3—5 *г* растворяют в 80—100 *мл* смеси соляной и азотной кислот. По растворении сплава раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 20 *мл* соляной кислоты и 50 *мл* горячей воды. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают и промывают разбавленной (1 : 10) соляной кислотой.

Фильтрат нейтрализуют 20%-ным раствором едкого натра, нагревают

до кипения и вливают этот раствор в стакан емкостью 500 *мл*, содержащий 50 *мл* 10%-ного раствора едкого натра.

Раствор кипятят 2 мин., разбавляют водой до объема 250—300 *мл*, отфильтровывают осадок и промывают его 1%-ным раствором щелочи. В осадке остаются железо и медь, молибден переходит в раствор. Осадок на фильтре растворяют в 50 *мл* 10%-ной горячей серной кислоты.

В полученном растворе медь выделяют внутренним электролизом (см. физикохимические методы анализа) или осаждают гипосульфитом.

Подробное описание методов см. анализ сталей, определение меди в сталях.

Определение марганца

Марганец в ферромолибдене определяют персульфатным методом Кольтгофа. Навеску ферромолибдена в 0,5 *г* растворяют в азотной кислоте с добавлением плавиковой кислоты или в смеси азотной и соляной или азотной и серной кислот.

В случае применения в качестве растворителя смеси соляной и азотной кислот раствор выпаривают с серной кислотой. Определение заканчивают так же, как при анализе сталей.

5. АНАЛИЗ ФЕРРОТИТАНА

Ферротитан применяют при плавках обыкновенных и специальных сталей в качестве поглотителя азота и раскислителя. В промышленности встречаются марки ферротитана с высоким и низким содержанием углерода. Наиболее употребительные виды этого сплава приведены в табл. 5.

Таблица 5

№ сплавов	Химический состав в %							
	Ti	C	Fe	Si	Al	S	Mn	P
1	25—30	0,25	—	1,00	6,00	0,10	0,70	0,08
2	15—18	7,50	—	3,00	1,50	0,05	0,65	0,075
3	19—40	0,27	74	2,47	3,18	—	0,47	0,10

Способы растворения. Некоторые марки ферротитана растворяются в разбавленной серной кислоте (1 : 3) или в смеси кислот (3 части соляной кислоты + 1 часть азотной кислоты), другие — в смеси азотной и плавиковой кислот или в смеси серной, азотной и соляной кислот [20 *мл* серной кислоты (1 : 1), 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19].

В сплавах ферротитана с высоким содержанием титана навеску в 0,5 *г* сплавляют со смесью 5 *г* перекиси натрия и 3 *г* углекислого натрия в железном тигле.

Кроме того, высокотитанистые ферросплавы при навеске в 0,5 *г* сплавляют с 10—12 *г* пиросернокислого калия в большом платиновом тигле. Во время сплавления всю массу тщательно перемешивают, вращая тигель щипцами, и нагревание производят до полного исчезновения черных точек в горячей расплавленной массе. После этого сплав охлаждают и растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты.

Определение углерода

Углерод в ферротитане определяют сжиганием стружки в печи Марса, как в сталях, при 950—1250°. В качестве плавней прибавляют мягкое железо, перекись свинца и др. При анализе ферросплавов с низким содержанием углерода навеску берут в 1 *г*, а в сплавах, содержащих много углерода, навеску уменьшают до 0,5—0,3 *г*. Арбитражные анализы на углерод проводят также весовым путем.

Определение титана

Метод для рядовых анализов

Титан (также и железо) восстанавливают цинком в кислом растворе. Восстановленный титан титруют раствором окисного сернокислого железа в присутствии роданистого аммония как индикатора.

Содержание титана определяют по количеству раствора окисного сернокислого железа, затраченного на титрование.

Реакции выражаются следующими уравнениями:

$$2Ti(SO_4)_2 + Zn + H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + ZnSO_4 + H_2SO_4$$

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2Ti(SO_4)_2 + 2FeSO_4$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 1).
2. Соляная кислота уд. в. 1,19.
3. Азотная кислота уд. в. 1,4.
4. Серная кислота (1 : 9).
5. Насыщенный раствор роданистого калия.
6. Титрованный раствор окисного сернокислого железа или железоаммонийных квасцов.

30 *г* железоаммонийных квасцов растворяют в 300 *мл* воды, подкисляют 10 *мл* серной кислоты, прибавляют 0,1 *N* раствор перманганата по каплям до неисчезающей слаборозовой окраски и разбавляют до 1 *л* водой.

Титр раствора устанавливают, восстанавливая его цинком в кислой среде и титруя титрованным раствором перманганата:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn + H_2SO_4 = 2FeSO_4 + ZnSO_4 + H_2SO_4$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Порцию сернокислого раствора железоаммонийных квасцов наливают в колбу Эрленмейера емкостью 750—1000 *мл*, добавляют 50 *мл* 10%-ной серной кислоты и 5 *г* металлического цинка и колбу закрывают пробкой (фиг. 15).

Железо восстанавливают в токе углекислого газа, получаемого из баллона или аппарата Киппа. Когда цинк полностью растворится, колбу охлаждают, не прерывая тока углекислого газа, и титруют восстановленное железо 0,1 *N* раствором перманганата.

Как указано выше, железо окисляется перманганатом по схеме

$$10FeO + Mn_2O_7 = 5Fe_2O_3 + 2MnO$$

Трехвалентный титан окисляется до четырехвалентного по схеме

$$5Ti_2O_3 + Mn_2O_7 = 10TiO_2 + 2MnO$$

Отсюда 1 грамм-эквивалент железа соответствует 1 грамм-эквиваленту титана

$$1Ti : 1Fe \quad \text{или} \quad \left(\frac{47,9}{55,84} = 0,8578\right)$$

При расчете титра сернокислого железа на титан применяют следующую формулу

$$T_{Ti} = \frac{a \cdot T_{Fe} \cdot 0,8578}{b},$$

где a — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество сернокислого железа, взятого на установку титра, в *мл*;

T_{Fe} — титр перманганата, выраженный в граммах железа;

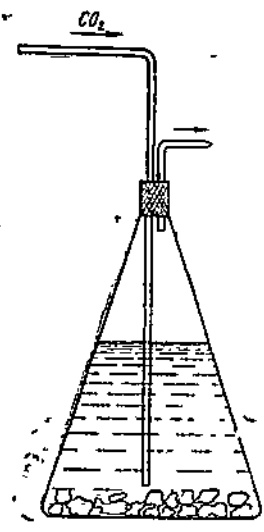
0,8578 — фактор пересчета на титан.

Титр сернокислого окисного железа устанавливают также по сернокислому раствору титана, для чего определенную навеску чистой двуокиси титана сплавляют с пиросернокислым калием. Сплав растворяют в серной кислоте. Отмеренную часть раствора сернокислого титана восстанавливают цинком и затем титруют раствором окисного железа.

Ход анализа

0,25—0,3 *г* ферротитана растворяют в фарфоровой чашке диаметром 15 *см*, покрытой часовым стеклом, в 35 *мл* смеси кислот [20 *мл* серной кислоты (1 : 1), 5 *мл* азотной кислоты и 10 *мл* соляной кислоты].

Раствор нагревают; по прекращении вспенивания жидкости часовое стекло снимают, споласкивают водой и раствор выпаривают до появления белых паров серной кислоты. К охлажденному остатку приливают 100 *мл* 10%-ной серной кислоты, нагревают до растворения солей и фильтруют. Осадок кремневой кислоты промывают 5 раз 5%-ной серной кислотой и 2 раза водой. Промытый осадок вместе с фильтром сжигают в платиновом тигле, прокаливают, охлаждают и взвешивают. Осадок обливают 2—3 *мл* плавиковой кислоты и двумя каплями серной кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха, прокаливают и снова взвешивают. Разность между первым и вторым взвешиванием соответствует содержанию кремневой кислоты в ферротитане.



Фиг. 15. Колба Эрленмейера для восстановления раствора в токе углекислоты.

Если в тигле остается осадок, то последний сплавляют с 1—2 *г* пиросернокислого калия, сплав растворяют в 30 *мл* 10%-ной серной кислоты, тигель вынимают, споласкивают водой и полученный раствор присоединяют к первому раствору. Соединенные сернокислые растворы вливают в эрленмейеровскую колбу емкостью 750 *мл* и добавляют 7—8 *г* металлического цинка. Вольфрам, ванадий и молибден мешают определению титана. При наличии этих элементов испытуемый раствор обрабатывают щелочью. Титан и железо выделяются при этом в осадок, а остальные элементы (молибден, ванадий, вольфрам) остаются в растворе.

Промытый осадок гидроокиси титана и железа растворяют в серной кислоте и раствор переливают в колбу, содержащую металлический цинк. Колбу закрывают пробкой и пропускают струю углекислого газа из аппарата Киппа или еще лучше из баллона. Титан восстанавливается

до трехвалентного; при этом раствор окрашивается в фиолетовый цвет. Если реакция растворения протекает бурно, то колбу охлаждают, погружая ее в холодную воду; последнюю наливают в большой кристаллизатор или фарфоровую чашку.

Когда цинк полностью растворится (весь процесс восстановления продолжается 1 час или более), раствор охлаждают, не прерывая струи углекислого газа, и немедленно титруют сернокислым раствором железо-аммонийных квасцов в присутствии 5 *мл* насыщенного раствора роданистого калия. Титрованный раствор приливают быстро до появления бурой окраски, не исчезающей, по крайней мере, в течение 1 мин.

Содержание титана вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ti} = \frac{a \cdot T_{\text{Ti}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора железо-аммонийных квасцов, затраченного на титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*;

T_{Ti} — титр раствора железоаммонийных квасцов, выраженный в граммах титана.

Определение кремния, титана, железа и алюминия в одной навеске

(Метод для арбитражных анализов)

Навеску ферросплава растворяют в смеси кислот и удаляют кремневую кислоту. Затем в присутствии винной кислоты осаждают железо сероводородом из аммиачной среды. По удалении железа в фильтрате осаждают титан с помощью купферрона и, наконец, в фильтрате по удалении титана выделяют алюминий оксином или аммиаком после разложения купферрона или без его разложения.

Реакция осаждения титана с помощью купферрона протекает по следующему уравнению:

$$\text{Ti}(SO_4)_2 + 4C_6H_5N(NO)ONH_4 = [C_6H_5N(NO)O]_4\text{Ti} + 2(NH_4)_2SO_4$$

Необходимые растворы

1. Смесь кислот для разложения ферросплава: 20 *мл* серной кислоты (1 : 1), 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19.
2. Соляная кислота (1 : 9).
3. Пиросернокислый калий.
4. 50%-ный раствор винной кислоты.
5. Аммиак.
6. 10%-ная серная кислота.
7. 5%-ный водный раствор купферрона; перед употреблением свежеприготовленный раствор отфильтровывают.

Определение кремния

Ход анализа

Навеску ферротитана в 0,5 *г* помещают в фарфоровую чашку и растворяют в 80 *мл* смеси кислот. По окончании бурной реакции раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении приливают 60 *мл* соляной кислоты (1 : 1), нагревают до растворения солей, фильтруют и промывают осадок соляной кислотой (1 : 9).

Осадок с фильтром осторожно сжигают в платиновом тигле, прока-

ливают при 1200°, охлаждают и взвешивают. Затем осадок обливают двумя-тремя каплями разбавленной серной кислоты (1 : 1) и 5 *мл* плавиковой кислоты. Содержимое тигля осторожно выпаривают досуха, прокаливают и снова взвешивают. Разность двух взвешиваний, а именно вес тигля с осадком до и после обработки плавиковой кислотой соответствует содержанию SiO_2.

Остаток после отгонки плавиковой кислоты смешивают с 2 *г* пиросернокислого калия и сплавляют. Сплав растворяют в 10 *мл* серной кислоты (1 : 1) и небольшим количеством воды. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату.

Определение железа

К фильтрату по удалении кремния прибавляют 10—12 *мл* 50%-ного раствора винной кислоты. Раствор нейтрализуют аммиаком и прибавляют серную кислоту, сначала до кислой реакции, а затем добавляют избыток ее 1 *мл*. В кислый раствор пропускают струю сероводорода до обесцвечивания жидкости для восстановления железа [1], а затем медленно, при помешивании прибавляют аммиак до яснощелочной реакции на лакмус. В раствор продолжают пропускать 20—30 мин. сероводород до полного осаждения железа. Раствор оставляют отстаиваться 10—15 мин. и по охлаждении быстро фильтруют через плотный фильтр и промывают свежеприготовленным раствором сернистого аммония (сероводород пропускают в раствор, содержащий 25 *мл* аммиака и 1 *г* винной кислоты на 1 *л* воды).

Осадок вместе с фильтром кладут в стакан с горячей соляной кислотой (1 : 1), по растворении осадка добавляют азотную кислоту для окисления железа и затем осаждают аммиаком гидроокись железа. Полученный осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают до окиси железа. Определение железа может быть закончено объемным путем — титрованием по методу Джонса после растворения осадка гидроокиси железа или даже прокаленной окиси железа в соляной кислоте или смеси соляной и серной кислот.

Примечание. В кислом растворе осаждается медь, которую отфильтровывают, промывают сероводородной водой, а затем подщелачивают фильтрат аммиаком.

Определение титана

Щелочный фильтрат по удалении железа подкисляют серной кислотой (1 : 1) до кислой реакции и добавляют избыток ее, так, чтобы на каждые 100 *мл* раствора свободной серной кислоты приходилось 10 *мл*. Раствор кипятят до удаления запаха сероводорода, охлаждают и затем титан осаждают на холоду 6%-ным водным раствором купферрона, прибавляемого до тех пор, пока не начнет выделяться белый, тонкий, тотчас же исчезающий осадок избытка купферрона. Спустя 20—30 мин. осадок отфильтровывают через 12,5-сантиметровый фильтр, покрытый сверху бумажной массой (кашицей).

Осадок промывают 20 раз соляной кислотой (1 : 9), содержащей 20 *мл* купферрона на 1 *л* кислоты. Фильтр с осадком кладут во взвешенный платиновый тигель, высушивают на плите, осторожно, избегая разбрызгивания, а затем прокаливают, причем сначала осторожно обугливают [1], а затем усиливают пламя, пока весь углерод не выгорит и температура не поднимется примерно до 1200°.

---

[1] Купферроновые осадки рекомендуется прокаливать под тягой. Пары купферрона ядовиты.

Содержание титана вычисляют по формуле

$$\% \text{ Ti} = \frac{a \cdot 0{,}5995 \cdot 100}{m},$$

где a — привес двуокиси титана в *г*;
m — навеска в *г*;
0,5995 — фактор пересчета двуокиси титана на титан.

Примечание. Если в ферротитане требуется определить наличие циркония, то прокаленный осадок двуокиси титана сплавляют с пиросернокислым калием. Сплав извлекают 10%-ной серной кислотой и цирконий осаждают фосфорнокислым аммонием в присутствии перекиси водорода, как при анализе сталей.

Определение алюминия

По удалении титана фильтрат используют для определения в нем алюминия. По разрушении органических веществ алюминий осаждают: а) аммиаком, б) ортооксихинолином.

а) Осаждение алюминия при помощи аммиака

Фильтрат, содержащий купферрон, кипятят до объема 50 *мл*, приливают в него 50 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и медленно выпаривают до появления густых паров серной кислоты. По охлаждении прибавляют еще азотную кислоту один или два раза для разложения купферрона и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Затем фильтрат снова охлаждают, приливают 100 *мл* воды и, когда соли растворятся, добавляют 2 *г* хлористого аммония и осаждают алюминий аммиаком в присутствии индикатора (метилрот). Прокипятив раствор 1 мин., оставляют его отстояться 15—20 мин., фильтруют и осадок гидроокиси алюминия промывают 2%-ным раствором NH_4NO_3.

Осадок кладут в платиновый тигель, сушат, сжигают, прокаливают до постоянного веса при 1200° и взвешивают окись алюминия. В ферротитане присутствует фосфор, поэтому необходимо ввести поправку на присутствие P_2O_5. Для этого прокаленную и взвешенную окись алюминия сплавляют в платиновом тигле с содой и сплав растворяют в азотной кислоте.

Фосфор определяют осаждением молибденовокислым аммонием, как в сталях. Полученное количество фосфора перечисляют на пятиокись фосфора умножением на фактор 2,29 и вычитают из веса «запрязненной» окиси алюминия.

б) Определение алюминия осаждением ортооксихинолином в аммиачном растворе

К фильтрату после удаления титана купферроном добавляют аммиак, оставляя раствор слабокислым, и вводят сначала 20—30 *мл* 3%-ного раствора ортооксихинолина в разбавленной уксусной кислоте (3 *г* ортооксихинолина растворяют в 8 *мл* ледяной уксусной кислоты и доливают водой до 100 *мл*), а затем аммиак (1 : 1) до щелочной реакции и под конец — избыток крепкого аммиака по 5 *мл* на каждые 100 *мл* раствора.

Раствор нагревают до 60—70° и оставляют в теплом месте для получения кристаллического плотного осадка. По охлаждении раствор фильтруют через слабый фильтр и промывают разбавленным 2%-ным аммиаком (фильтрат проверяют на полноту осаждения). Осадок промывают несколько раз холодной водой, затем прокаливают до окиси алюминия[1].

[1] Полученную окись алюминия проверяют на содержание марганца.

Определение алюминия в отдельной навеске

(Метод для рядовых анализов)

Для рядовых анализов применяют метод сплавления навески испытуемого материала со щелочью для отделения титана и железа от алюминия. Раствор алюминатов подкисляют соляной кислотой, удаляют сначала кремний, а затем осаждают алюминий аммиаком, как обычно.

Ход анализа

Навеску ферротитана в 1 *г* прокаливают в муфеле 15 мин. при 900°. Одновременно в никелевом тигле сплавляют 25—30 *г* едкого натра при 600°. Тигель со сплавом щелочи охлаждают и всыпают охлажденную прокаленную навеску в щелочь. Снова нагревают тигель до 600° и помешивают его содержимое никелевой палочкой. После охлаждения сплав растворяют в 400 *мл* воды, лучше в никелевой чашке или большом никелевом тигле. Раствор фильтруют и промывают осадок горячим 1%-ным раствором щелочи.

К фильтрату прибавляют соляную кислоту до кислой реакции и выпаривают досуха. Сухой остаток обливают 15 *мл* соляной кислоты и 100 *мл* горячей воды. Раствор фильтруют и осадок промывают соляной кислотой (1 : 10). К фильтру приливают 5—10 *мл* 3%-ной перекиси водорода для проверки наличия титана.

Если желтой окраски не появляется, значит титан и алюминий разделились количественно. В фильтрате алюминий осаждают аммиаком. Осадок гидроокиси алюминия отфильтровывают, промывают теплой водой и прокаливают при 1200°.

При расчете содержания алюминия вводят поправку на загрязнение щелочи алюминием. Если же качественной реакцией с перекисью водорода обнаружен титан, то по прокаливании гидроокиси алюминия вводят поправку на загрязнение его титаном. В этом случае прокаленную в платиновом тигле окись алюминия сплавляют с пиросернокислым калием, сплав извлекают 10%-ной серной кислотой и содержание титана определяют колориметрическим методом. Затем пересчитывают титан на двуокись титана, умножая найденное количество титана на фактор 1,668.

Эту величину вычитают из веса загрязненной окиси алюминия ($Al_2O_3 + TiO_2$).

Определение марганца

Так как содержание марганца в ферротитане не превышает 1%, то определение его производят обычным персульфатным методом — Кольтгофа, как в сталях.

Предварительно сплав разлагают в азотной кислоте с добавлением нескольких капель плавиковой кислоты или же в серной кислоте при последующем добавлении соляной и азотной кислот. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении к остатку добавляют 100 *мл* воды и по растворении солей определяют в полученном растворе марганец персульфатным методом.

Определение меди

Медь в ферротитане определяют, как в сталях, предварительно выделив кремний, как описано выше при определении кремния.

В фильтрате медь осаждают сероводородом. Заканчивают анализ

электролизом или иодометрическим путем (см. анализ сталей). Медь может быть также отделена от титана и железа двукратным осаждением аммиаком. Анализ заканчивают электролизом.

Определение фосфора

1 *г* ферротитана тщательно растирают и сплавляют с 10 *г* соды и 1 *г* натриевой селитры в платиновом тигле. Сплав извлекают горячей водой и полученный раствор фильтруют. Фильтрат подкисляют азотной кислотой и прибавляют 0,1 *г* алюмокалиевых квасцов, предварительно растворенных в азотной кислоте уд. в. 1,2.

Раствор нагревают до кипения и осаждают аммиаком алюминий и фосфор. По охлаждении раствор фильтруют и осадок растворяют в разбавленной азотной кислоте (1 : 3). Фосфор осаждают молибденовокислым аммонием и определение заканчивают объемным или весовым методом.

Определение серы

Серу в ферротитане определяют осаждением хлористым барием в виде сернокислого бария. Предварительно пробу разлагают сплавлением с содой и селитрой, как при определении фосфора. Если сплавление производят на газовой горелке, то платиновый тигель помещают в отверстие, проделанное в листе из асбестового картона[1], или навеску сплавляют в муфеле. Сплав охлаждают, извлекают горячей водой и фильтруют в стакан емкостью 500 *мл*. Осадок тщательно промывают 1%-ным раствором соды.

Стакан с фильтратом накрывают часовым стеклом, прибавляют соляную кислоту до кислой реакции и еще 2 *мл* избытка ее и нагревают до окончания реакции. Удалив стекло, раствор разбавляют водой до 200 *мл* и нагревают до кипения. К прозрачному раствору прибавляют горячий раствор хлористого бария; сульфат бария отфильтровывают и определение заканчивают, как обычно (см. анализ феррохрома и анализ шлаков).

Испытание двууглекислого натрия на присутствие в нем алюминия

10 *г* двууглекислого натрия растворяют в горячей воде, подкисляют соляной кислотой, добавив три капли индикатора метилрот. Осаждают алюминий аммиаком; последний приливают до изменения окраски индикатора и после этого добавляют две капли избытка его. Раствор нагревают до кипения и оставляют отстаиваться до следующего дня.

Выпавший осадок гидроокиси алюминия отфильтровывают и промывают водой. Осадок прокаливают в платиновом тигле при 1200° до получения постоянного веса. Прокаленный осадок проверяют на присутствие кремния обработкой его плавиковой и серной кислотами. По удалении кремния остаток в тигле пересчитывают на алюминий по формуле

$$\%\,Al = \frac{a \cdot 0{,}5291 \cdot 100}{m},$$

где a — привес окиси алюминия в *г*;
m — навеска в *г*;
0,5291 — фактор пересчета окиси алюминия на алюминий.

6. АНАЛИЗ ФЕРРОМАРГАНЦА И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАРГАНЦА

В ферромарганце обычно содержится до 80% Mn, 6—7% C, 12—13% железа. Выплавляют также ферромарганцы с содержанием мар-

[1] Во избежание попадания сернистых соединений из светильного газа.

ганца до 95% и с пониженным содержанием углерода — 0,25%. Металлический марганец содержит до 98% Mn.

Зеркальный чугун содержит от 16 до 21% Mn. Все эти сплавы содержат также кремний, фосфор, серу, хром, алюминий и др. Примерный состав ферромарганца и металлического марганца приведен в табл. 6.

Таблица 6

Наименование материалов	Химический состав в %										
	Mn	C	P	S	Si	Fe	Cu	Ni	Cr	V	Ti
Металлический марганец	97,25	0,06	0,235	0,001	0,407	1,50	0,16	0,045	0,18	0,19	0,001
Зеркальный чугун	19,93	4,05	0,07	0,016	2,22	73,46	0,019	0,015	0,009	0,012	0,20
Ферромарганец	80,67	6,87	0,300	0,014	0,235	11,47	0,077	0,10	0,025	0,08	0,045
Ферромарганец[1]	74,9	6,61	0,49	0,007	0,09	17,61	—	—	—	—	—

Способы растворения. Все сплавы ферромарганца растворяются в разбавленной азотной кислоте. Ферромарганец с повышенным содержанием кремния (выше 4%) растворяют в смеси разбавленной азотной и серной кислот с добавлением плавиковой кислоты.

Определение марганца

а) По методу Фольгарда-Вольфа

(Метод для рядовых анализов)

Сущность метода. Ферромарганец растворяют в соляной кислоте и, по окислении азотной кислотой, осаждают железо окисью цинка.

Железо выпадает в осадок, марганец остается в растворе. В фильтрат добавляют еще немного окиси цинка для связывания соляной кислоты, образующейся при последующем титровании, и титруют марганцевую соль при нагревании перманганатом.

Содержание марганца вычисляют по количеству перманганата, затраченного на титрование. Реакция окисления марганца протекает по уравнению

$$3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 2ZnO = 5MnO_2 + 2ZnCl_2 + 2KCl$$

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Окись цинка, предварительно прокаленная в муфеле: для приготовления суспензии окиси цинка тонкоизмельченную (растертую в порошок) окись цинка переносят в стакан и прибавляют при постоянном помешивании воду до тех пор, пока не образуется масса, которую легко можно переливать.
4. 0,1*N* раствор марганцевокислого калия: 3,2 *г* перманганата растворяют в 1 *л* воды.

[1] Стандартный образец № С/О 85 изготовлен Уральским институтом металлов.

Титр раствора перманганата устанавливают по нормальному образцу стали или ферромарганца и проводят эту операцию таким же образом, как и определение.

Титр раствора перманганата на марганец по образцу ферромарганца вычисляют по формуле

$$T_{Mn}=\frac{m\cdot b}{c\cdot 100},$$

где m — навеска образца ферромарганца в *г*;
b — процент содержания марганца в ферромарганце;
c — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*.

5. Хлорноватокислый калий.
6. Щавелевокислый натрий.
7. Железоаммонийные квасцы.

Ход анализа

В зависимости от содержания марганца навеску ферромарганца от 0,3 до 1 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 20—30 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и окисляют при нагревании 0,5—1 *г* бертолетовой соли, прибавляя последнюю постепенно. Если в растворе остаются черные, неразложившиеся частицы сплава, то добавляют две-три капли плавиковой кислоты и нагревают раствор. Если раствор окажется выпаренным досуха, то приливают 30 *мл* горячей воды, 8 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и снова нагревают до удаления хлора.

После нагревания с плавиковой кислотой иногда все же остаются черные частицы неразложившегося сплава, в таком случае раствор фильтруют, осадок промывают горячей водой и затем вместе с фильтром кладут в платиновый тигель, сжигают и сплавляют с 1 *г* соды или смеси калий-натрий углекислых.

Сплав выщелачивают в горячей воде, подкисляют соляной кислотой и присоединяют раствор к основному фильтрату. Соединенные растворы переливают в мерную колбу на 500 *мл*.

Раствор разбавляют водой до 400 *мл*, нагревают до кипения и при энергичном взбалтывании вливают суспензию из окиси цинка и воды, пока железо не осядет. Признаком осаждения служит помутнение жидкости и образование кружка белых частичек непрореагировавшей окиси цинка на дне колбы. По охлаждении раствор доливают водой до метки и тщательно перемешивают.

Через сухой фильтр отбирают порцию раствора (в зависимости от содержания марганца) от 50 до 100 *мл* в эрленмейеровскую колбу емкостью 750—1000 *мл*, добавляют снова немного окиси цинка и титруют горячий раствор перманганатом до появления розового окрашивания от избытка перманганата, появляющегося над осадком двуокиси марганца.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mn}=\frac{a\cdot T_{Mn}\cdot 100}{m},$$

где a — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;
m — навеска в *г*;
T_{Mn} — титр перманганата, выраженный в граммах марганца.

Примечания. 1. Гидроокись железа, полученную от окиси цинка, необходимо предварительно отфильтровать, так как титрование в присутствии последней приводит к повышенным результатам.

2. Перед титрованием к раствору добавляют немного окиси цинка, так как в отсутствие избытка окиси цинка при титровании выделялась бы свободная соляная кислота, в присутствии которой хлористый марганец перестал бы окисляться. По-

этому при титровании марганца необходимо все время следить за наличием избытка окиси цинка.

3. Чтобы получить точные результаты, растворы исследуемого сплава, а также стали-нормали или эталонного раствора должны титроваться при одинаковых условиях (скорость и температура).

4. Титрование нужно вести как можно быстрее, так как температура раствора не должна быть в конце титрования ниже 80°. Вторичное подогревание раствора приводит к повышенным результатам.

Арбитражные анализы ферромарганца на содержание марганца проводят хлоратным методом Гампе или висмутатным методом (см. анализ сталей).

В ферромарганце и зеркальных чугунах марганец определяют также персульфатным методом.

После растворения пробы в 0,2 *г* в азотной кислоте 1 : 1 добавляют 20 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 или 1 *г* фтористого натрия для удержания марганца в высшей степени окисления. Затем проводят окисление марганца персульфатом обычным путем (см. анализ сталей).

б) Методом Кнорре

Сущность метода состоит в том, что при нагревании слабосернокислого раствора, содержащего значительное количество марганца с надсернокислым аммонием, марганец количественно выпадает в виде гидрата двуокиси; последнюю отфильтровывают и промывают водой. Осадок растворяют в титрованном растворе соли Мора или щавелевой кислоте, избыток которых оттитровывают перманганатом. Содержание марганца вычисляют по количеству соли Мора, затраченной на восстановление четырехвалентного марганца до двухвалентного.

Необходимые растворы

1. Серная кислота 1 : 10.
2. 20%-ный раствор персульфата аммония.
3. 0,1 *N* раствор железа, сернокислого-закисного или соль Мора (см. титрованные растворы).
4. 0,1*N* раствор перманганата.

Ход анализа

Навеску в 0,3 *г* тонкоизмельченного ферромарганца растворяют в 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 в колбе емкостью 500—750 *мл* и кипятят раствор до удаления окислов азота. При анализе углеродистых материалов добавляют 5 *мл* 10%-ного раствора персульфата аммония и кипятят; после этого прибавляют 0,2 *г* металлического железа, предварительно растворенного в разбавленной серной кислоте, или 10 *мл* 20%-ного раствора железоаммонийных квасцов и нейтрализуют аммиаком.

Затем прибавляют 20 *мл* серной кислоты (1 : 5) и разбавляют до объема 300 *мл* водой. Раствор кипятят 10 мин., предварительно добавив 7 *г* персульфата аммония для осаждения двуокиси марганца. Колбу охлаждают в проточной воде, фильтруют раствор, осадок промывают холодной водой, растворяют в холодном титрованном растворе соли Мора и оттитровывают избыток последней перманганатом.

Расчет производят по формуле, как при анализе сталей.

Фильтрат проверяют на присутствие марганца, добавляя раствор азотнокислого серебра и персульфата.

Определение кремния

Навеску ферромарганца в 2—3 *г* растворяют в стакане емкостью 350 *мл* или в фарфоровой чашке диаметром 14 *см* в 60 *мл* смеси азотной и серной кислот (30 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, 40 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 130 *мл* воды). Раствор нагревают до полного разложения сплава, а затем выпаривают до появления паров серной кислоты (нагревать с момента появления паров серной кислоты не более 3 мин.). По охлаждении к остатку приливают 100 *мл* теплой воды, слегка подогревают для растворения солей и немедленно отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту. Осадок после промывания 5%-ной соляной кислотой помещают вместе с фильтром в платиновый тигель, сжигают и прокаливают при 1100°, после этого осадок обрабатывают плавиковой и серной кислотами, как в сталях.

Определение углерода

2 *г* металлического марганца или ферромарганца с малым содержанием углерода помещают в лодочку для сожжения и сжигают в печи Марса в струе кислорода при 1100—1150°. В качестве плавня добавляют в лодочку стружку мягкого железа, содержание углерода в котором определяют из отдельной навески, и вводят поправку при расчете.

Определение серы

Сера в ферромарганце различных марок может быть определена:

1) методом отгонки по Шульте для растворимых в соляной или серной кислоте образцов, как в сталях,

2) методом осаждения хлористым барием.

В том и другом случае берут навеску в 5 *г*. При определении серы весовым путем осаждением в виде сернокислого бария предварительно удаляют кремневую кислоту. Для удаления кремневой кислоты 5 *г* образца растворяют в 50 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и раствор выпаривают досуха. Остаток обрабатывают 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и снова выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, прибавляют 50 *мл* горячей воды, слабо подогревают до растворения солей и фильтруют. Остаток промывают горячей соляной кислотой (1 : 20). В фильтрате осаждают серу 10%-ным раствором хлористого бария, как описано выше (см. анализ феррохрома).

При расчете содержания серы вводят поправку на содержание серы во всех реактивах, применяемых для анализа; найденное содержание серы в реактивах вычитают из общего определенного количества серы.

Определение фосфора

Фосфор определяют в ферромарганце молибдатным методом, как в сталях: 2 *г* сплава растворяют в эрленмейеровской колбе емкостью 300—500 *мл* в 45 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2. Если сплав не растворяется полностью в азотной кислоте, то время от времени добавляют две-три капли плавиковой кислоты и нагревают раствор до полного растворения пробы.

После полного растворения образца к горячему раствору приливают 4%-ный раствор перманганата. Образовавшийся осадок двуокиси марганца растворяют в нескольких каплях нитрита натрия (1%-ный раствор) до получения прозрачного раствора. Вместо нитрита натрия добавляют по каплям раствор соли Мора или щавелевой кислоты.

Если остается графит, то его отфильтровывают, промывают 2%-ной азотной кислотой, затем прибавляют 2 *мл* аммиака и 40 *мл* молибденовокислого аммония и раствор оставляют отстаиваться на 2 часа. Определение фосфора заканчивают весовым или объемным методом, как в сталях.

Определение фосфора в сплавах, трудно растворимых в кислотах

В ферросплавах, труднорастворимых в кислотах, взятую пробу материала предварительно разлагают в платиновой чашке с помощью азотной и плавиковой кислот.

Ход анализа

Навеску ферромарганца в 2 *г* помещают в платиновую чашку, содержащую 30 *мл* азотной кислоты 1 : 1 и добавляют по каплям плавиковую кислоту до полного разложения сплава. Когда материал полностью растворится и на дне чашки не будет заметно черных частиц, добавляют 2—3 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и выпаривают раствор до полного удаления свободной плавиковой кислоты. К охлажденному остатку приливают 5 *мл* воды и выпаривание жидкости повторяют. После второго выпаривания к остатку приливают 20—30 *мл* азотной кислоты.

Когда соли растворятся, прибавляют аммиак для нейтрализации избытка азотной кислоты и, усреднив раствор, приливают еще 4 *мл* азотной кислоты и 40 *мл* молибденовокислого аммония. После отстаивания раствора в течение 1 часа осадок отфильтровывают и определение заканчивают, как в сталях весовым или объемным путем.

Определение меди и молибдена

Медь и молибден осаждают сероводородом. Осадок сернистых металлов отфильтровывают и определение заканчивают, как в сталях. Навеску ферромарганца в 5 *г* растворяют в стакане емкостью 800 *мл* в 100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и, прибавив 30 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, приливают 150 *мл* воды и нагревают до растворения солей. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают и промывают горячей водой.

Фильтр вместе с осадком сжигают в платиновом тигле и обрабатывают плавиковой и серной кислотой. Если после отгонки кремневой кислоты в тигле остается остаток, то его сплавляют с 1 *г* пиросернокислого калия, сплав извлекают водой и присоединяют к основному раствору. Раствор разбавляют водой до объема 60—100 *мл* и пропускают через него в течение 1 часа струю сероводорода. После этого раствор нагревают, одновременно пропуская сероводород в продолжение 30 мин., и фильтруют через бумажный фильтр. Осадок промывают несколько раз 1%-ной серной кислотой, насыщенной сероводородом.

Дальнейшие операции проводят, как при определении молибдена в сталях.

При наличии в сплаве меди и молибдена оба элемента осаждаются в виде сульфидов. Отделяют медь от молибдена так же, как в сталях.

Определение железа, алюминия и титана

По отфильтровывании сернистых меди и молибдена фильтрат кипятят до удаления запаха сероводорода. К раствору прибавляют азотную

кислоту для окисления железа, кипятят 1 мин. и осаждают аммиаком гидроокиси железа, алюминия и титана.

В фильтрате остаются кобальт и никель. Так как последние два элемента в ферромарганце находятся в весьма незначительных количествах, то для лучшего отделения их осадок после отмывания водой растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и, добавив две-три капли азотной кислоты, снова осаждают аммиаком гидроокиси железа, алюминия и титана.

Определение алюминия

Для определения алюминия осадок гидроокисей железа, алюминия и титана растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и кислый раствор приливают к 100 *мл* горячего 10%-ного раствора едкого натра. Раствор с выпавшим осадком кипятят 2 мин., охлаждают и фильтруют.

Осадок промывают 1%-ным раствором едкого натра. Для количественного отделения алюминия от железа повторно осаждают железо щелочью после растворения осадка гидроокисей в горячей соляной кислоте (1 : 1).

В соединенных фильтратах алюминий определяют осаждением аммиаком или ортооксихинолином.

Определение титана

После второй обработки раствора щелочью осадок гидроокисей титана и железа растворяют на фильтре в 100 *мл* горячей 10%-ной серной кислоты.

Раствор собирают в мерную колбу емкостью 250 *мл*. Для определения титана отбирают 20 *мл* этого раствора в колориметрический цилиндр Эггерца, добавляют в него 3 *мл* фосфорной кислоты для связывания солей железа в бесцветное комплексное соединение и затем 3 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Полученную окраску сравнивают с окраской стандартного раствора. Приготовление стандартного раствора и расчет содержания титана производят, как в сталях.

Определение железа

Из той же мерной колбы на 250 *мл* отбирают часть раствора, соответствующую навеске в 0,5 *г* для ферромарганца и навеске в 2 *г* для металлического марганца. К отобранному раствору приливают аммиак в избытке. После нагревания до кипения выпавший осадок гидроокиси железа отфильтровывают и промывают водой несколько раз. Затем осадок на фильтре растворят в горячей серной кислоте (1 : 1) и после восстановления титруют бихроматом калия в присутствии индикатора дифениламина, как обычно в редукторе Джонса.

Определение хрома и ванадия

Обычно содержание этих элементов бывает незначительным. В этом случае они определяются колориметрическими методами. Предварительно хром и ванадий отделяют от марганца путем сплавления с перекисью натрия в железном тигле. Сплав извлекают водой и фильтруют.

Марганец и железо выпадают в осадок, а хром и ванадий остаются в растворе в виде хроматов и ванадатов. Щелочный раствор подкисляют и определение хрома и ванадия заканчивают колориметрическим методом с дифенилкарбазидом для хрома и с перекисью водорода для ванадия.

Ход анализа

Навеску ферромарганца в 2 *г* сплавляют в железном тигле емкостью 30—40 *мл* с 15 *г* перекиси натрия. Сплав извлекают водой и кипятят, прибавляя 1 *г* перекиси натрия для разложения солей марганцовистой и марганцевой кислот. Охлажденный раствор разбавляют до объема 300 *мл* водой, вместе с осадком переливают в мерную колбу емкостью 500 *мл* и доливают водой до метки. Через сухой фильтр отбирают часть раствора, и если окраска раствора от хроматов слабая, то определение заканчивают колориметрическим путем с помощью дифенилкарбазида. При повышенном содержании хрома определение заканчивают титрованием солью Мора и перманганатом.

Ванадий тоже определяют колориметрическим путем после подкисления раствора серной кислотой (описание метода см. анализ сталей).

7. АНАЛИЗ ФЕРРОВАНАДИЯ

Обычно при рядовых анализах в феррованадии определяют углерод и ванадий, реже — серу, фосфор, алюминий и др.

Примерный химический соста феррованадия * приведен в табл. 7 (в %).

Таблица 7

V	C	Fe	Mn	P	S	Si	Al	Cu	Cr	Mo	Ti
35,55	0,24	47,0	3,35	0,06	0,016	1,19	12,5	0,94	0,02	0,89	0,02
31,15	1,15	52,8	3,57	0,246	0,003	7,78	0,02	0,29	0,52	0,72	0,23
38,42*	0,44	—	0,81	0,58	0,10	1,09	—	0,14	1,98	—	—

Способ растворения. Феррованадий растворяется в разбавленной азотной и серной кислоте или в смеси разбавленных азотной и серной кислот. В сплавах с содержанием кремния выше 4% и углерода выше 1% растворение в указанных кислотах протекает медленно. Чтобы ускорить растворение, добавляют плавиковую кислоту и выпаривают раствор с серной кислотой до появления паров SO_3.

Определение углерода

Углерод определяют обычным методом — сжиганием навески в 0,5 *г* (высокоуглеродистый материал) или 2 *г* (низкоуглеродистый материал) в печи Марса в струе кислорода.

В качестве плавня добавляют мягкое железо Армко и окись меди. Температура печи должна быть 1100°. При расчете содержания углерода вводят поправку на глухой опыт, для чего отдельно сжигают определенную навеску железа Армко.

Определение ванадия

Определение ванадия проводят следующими методами:

а) персульфатным;

б) окислением ванадия перманганатом и последующим титрованием закисным железом;

* Стандартный образец № 35 изготовлен Уральским институтом металлов.

в) отделением железа электролизом с ртутным катодом и последующим осаждением купферроном.

а) Персульфатный метод

(Для рядовых анализов)

Навеску феррованадия растворяют в смеси кислот. Для восстановления ванадия добавляют раствор соли Мора; избыток соли Мора разрушают персульфатом калия или аммония, который, окисляя закись железа, не действует на восстановленный ванадий. Последний оттитровывают перманганатом до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 2 мин. Содержание ванадия вычисляют по количеству перманганата, затраченного на титрование:

$$2H_3VO_4 + 4FeSO_4 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4 + V_2O_2(SO_4)_2 + 6H_2O \quad (1)$$

$$5V_2O_2(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 22H_2O = 10H_3VO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 7H_2SO_4 \quad (2)$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.
4. 0,1*N* раствор соли Мора (см. титрованные растворы).
5. 0,1 *N* раствор перманганата калия.
6. 3%-ный раствор красной кровяной соли.
7. 15%-ный раствор персульфата аммония.

Ход анализа

Навеску ферросплава в 0,5 *г* растворяют в колбе Эрленмейера емкостью 750 *мл* в 50 *мл* серной кислоты (1 : 5). Когда стружка растворится, добавляют азотную кислоту по каплям до прекращения вспенивания жидкости.

При анализе феррованадия с большим содержанием кремния при растворении навески добавляют несколько капель плавиковой кислоты. После добавления азотной кислоты раствор выпаривают до появления паров серной кислоты и по охлаждении добавляют воды (примерно 50—80 *мл*). Когда соли растворятся, раствор разбавляют водой до объема 350 *мл* и приливают 5 *мл* фосфорной кислоты. Затем в холодный раствор приливают перманганат до розового окрашивания.

Для восстановления ванадия приливают 30 *мл* 0,1*N* раствора закисного железа (капельная проба с 3%-ным раствором красной кровяной соли; от избытка закисного железа появляется синее окрашивание). Через 1 мин. прибавляют 10—12 *мл* 15%-ного свежеприготовленного персульфата аммония для окисления избытка закисного железа.

Полноту окисления закисного железа проверяют снова капельной реакцией с красной кровяной солью (капельная реакция должна дать желтое пятно).

После этого раствор титруют 0,1 *N* раствором марганцевокислого калия до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Для пересчета на ванадий применяют формулу

$$\%\ V = \frac{a \cdot T_{Fe} \cdot 0{,}913 \cdot 100}{m},$$

где a — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;
T_{Fe} — титр перманганата, выраженный в граммах железа (титр перманганата лучше установить по стали-нормали, содержащей ванадий).
m — навеска в *г*;
0,913 — фактор пересчета на ванадий.

б) Метод окисления ванадия перманганатом с последующим титрованием закисным железом

(для рядовых анализов)

Навеску феррованадия растворяют в смеси кислот. Ванадий на холоду окисляют перманганатом, избыток последнего разрушают нитритом натрия и затем титруют раствором сернокислого закисного железа. По количеству раствора сернокислого железа, затраченного на титрование, определяют содержание ванадия в испытуемом материале.

Окисление ванадия происходит по реакции (2) и последующее восстановление его — по реакции (1) предыдущего метода.

Ход анализа

Навеску феррованадия в 0,25—0,5 *г* растворяют в колбе Эрленмейера емкостью 750 *мл* в 30 *мл* серной кислоты (1 : 5). По растворении стружки добавляют азотную кислоту до прекращения вспенивания жидкости и снова нагревают до появления паров серной кислоты и удаления окислов азота.

Сухой остаток обливают 200 *мл* горячей воды. К охлажденному раствору приливают 5 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7. Раствор на холоду окисляют перманганатом до остающегося розового окрашивания. Спустя 10 мин. избыток перманганата разрушают нитритом натрия, а непрореагировавший нитрит натрия связывают 3—5 *г* мочевины.

После 10-минутной выдержки раствор титруют 0,1 N раствором закисного железа в присутствии двух капель 1%-ного дифениламина до перехода окраски от синей в зеленую.

Содержание ванадия вычисляют по формуле

$$\% \text{ V} = \frac{a \cdot T_V \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора закисного железа, затраченного на титрование, в *мл*;
m — навеска в *г*;
T_V — титр раствора закисного железа в граммах ванадия.

в) Определение ванадия с применением ртутного катода

(Для арбитражных анализов)

Сущность метода заключается в том, что железо, хром, медь и молибден отделяют от ванадия электролизом с ртутным катодом.

Окончание определения ванадия проводят осаждением его купферроном и прокаливанием до пятиокиси ванадия.

Ход анализа

Навеску феррованадия в 0,5 *г* помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 30 *мл* серной кислоты (1 : 5). Когда бурная реакция прекратится, приливают азотную кислоту и нагревают снова до появ-

ления паров серной кислоты. К охлажденному остатку прибавляют 100 *мл* воды, слегка нагревают и, когда соли растворятся, фильтруют и промывают водой. Осадок вместе с фильтром сжигают в платиновом тигле и обрабатывают плавиковой и серной кислотами, как обычно. По удалении кремневой кислоты, если в тигле остается осадок, добавляют 1 *г* пиросернокислого калия и сплавляют.

Сплав выщелачивают в воде и раствор присоединяют к основному фильтрату. Фильтрат сгущают до объема 70—80 *мл* и избыток кислоты нейтрализуют аммиаком до появления красной окраски раствора. После этого приливают серную кислоту (1 : 1) до исчезновения красной окраски и еще пять капель избытка. Полученный раствор переливают в прибор для электролиза с ртутным катодом и весь процесс проводят так же, как описано в главе «Определение алюминия в сталях».

Полноту отделения железа проверяют капельной реакцией — раствором красной кровяной соли. При отсутствии железа не должно быть синей окраски. По окончании электролиза к раствору приливают еще 10 *мл* серной кислоты (1 : 1) и свежеприготовленный 6%-ный водный раствор купферрона до появления белого исчезающего осадка. Выпавший розовато-коричневый осадок комплексного соединения ванадия отфильтровывают и промывают 1%-ной серной кислотой, содержащей 20 *мл* купферронового раствора на 1 *л* разбавленной кислоты. Осадок помещают в фарфоровый или платиновый тигель и сначала осторожно подсушивают, а затем прокаливают до пятиокиси ванадия.

Содержание ванадия вычисляют по формуле

$$\% \ V = \frac{a \cdot 0{,}5602 \cdot 100}{m},$$

где a — привес пятиокиси ванадия в *г*;
0,5602 — фактор пересчета пятиокиси ванадия на ванадий;
m — навеска в *г*.

Определение алюминия

а) Осаждением аммиаком

Фильтрат, остающийся после осаждения ванадия купферроном, выпаривают до объема 20—25 *мл*; затем к нему добавляют при сильном кипячении 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и выпаривают до появления паров серной кислоты. К охлажденному остатку снова приливают 25 *мл* горячей воды и 15 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении добавляют воду, две-три капли метилрота и осаждают алюминий аммиаком.

При малом содержании алюминия берут несколько навесок феррованадия по 0,5—1 *г* и отделяют железо и ванадий купферроном. В соединенных фильтратах после разрушения купферрона осаждают алюминий аммиаком. Раствор с выпавшим осадком гидроокиси алюминия отфильтровывают и промывают 2%-ным NH_4Cl. Для отделения алюминия от марганца осадок на фильтре растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и вновь осаждают алюминий аммиаком. После 15 мин. отстаивания раствор фильтруют через слабый фильтр с белой лентой, осадок промывают 2%-ным раствором NH_4Cl, затем прокаливают гидроокись алюминия до окиси алюминия. Содержание алюминия вычисляют, как при анализе сталей.

Определение железа и марганца

Навеску феррованадия в 1 *г* помещают в стакан емкостью 500 *мл* и растворяют в 50 *мл* серной кислоты (1 : 3). По окончании реакции добавляют азотную кислоту. Если материал содержит до 4% Si,

то во время растворения приливают три-четыре капли плавиковой кислоты. Раствор кипятят до появления белых паров серной кислоты и охлаждают. Затем прибавляют 40 *мл* горячей воды; когда соли растворятся, раствор нейтрализуют едким натром, оставляя его слабокислым на лакмус.

Раствор подогревают и приливают его к 100 *мл* 15%-ного едкого натра. Если в феррованадии имеется хром, то к раствору добавляют еще 1—2 *г* перекиси натрия. Стакан покрывают часовым стеклом и содержимое кипятят 5 мин. К охлажденному раствору приливают 300 *мл* воды и оставляют отстаиваться в течение 1 часа. Затем раствор фильтруют через 12,5-сантиметровый фильтр и промывают 1%-ным раствором едкого натра.

Осадок на фильтре растворяют в горячей серной кислоте (1 : 3) и повторяют осаждение едким натром. Полученный вторично осадок снова растворяют в серной кислоте (1 : 5) и прибавляют 0,2 *г* сульфита натрия. Раствор переливают в мерную колбу на 200 *мл* и доводят водой до метки. Половину этого раствора употребляют для определения марганца по персульфатному методу, а во второй половине определяют железо.

Определение марганца

Комбинированный метод

(Для рядовых анализов)

Навеску феррованадия в 1 *г* растворяют в 30 *мл* серной (1 : 4) и 5 *мл* азотной кислоты при нагревании. По удалении окислов азота кипячением приливают взмученную в воде окись цинка для осаждения железа и ванадия. Раствор вместе с осадком помещают в мерную колбу на 500 *мл* и доливают водой до метки. Через сухой фильтр отбирают 250 *мл* фильтрата, подкисляют азотной кислотой и определение марганца заканчивают серебряноперсульфатным методом.

Определение железа

Во второй половине сернокислого раствора еще раз осаждают железо аммиаком. Затем осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют вторично в соляной кислоте.

Испытуемый раствор сгущают до объема в 25 *мл*, нагревают почти до кипения, прибавляют по каплям раствор хлористого олова (150 *г* хлористого олова растворяют в 300 *мл* соляной кислоты и разбавляют водой до объема 1 *л*) при помешивании, пока желтая окраска окисного железа не исчезнет, и затем еще 1 каплю избытка. После быстрого охлаждения раствора в ледяной воде прибавляют 10 *мл* насыщенного раствора сулемы и хорошо перемешивают жидкость.

После стояния в течение 3 мин. приливают 25 *мл* сернофосфорнокислого раствора (150 *мл* серной кислоты смешивают с 300 *мл* воды, охлаждают, добавляют 150 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и разбавляют до 1 *л* водой), разбавляют до объема 350 *мл* холодной водой и прибавляют 3 капли раствора дифениламина. Титруют раствор до неисчезающей синей окраски 0,1*N* раствором бихромата. Под конец титрования зеленая окраска раствора переходит в синюю или фиолетовую.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\%\ \mathrm{Fe} = \frac{a \cdot T_{\mathrm{Fe}} K \cdot 100}{m},$$

где a — количество бихромата, затраченного на титрование, в *мл*;
T_{Fe} — титр бихромата, выраженный в граммах железа;
K — поправка на нормальность раствора;
m — навеска в *г*.

При отсутствии сулемы железо восстанавливают в редукторе Джонса и титруют раствором перманганата.

Определение никеля

В фильтрате по удалении кремния осаждают никель диметилглиоксимом. При выполнении арбитражных анализов производят переосаждение. Для этого осадок диметилглиоксима никеля растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение, как обычно.

Определение вольфрама

Вольфрам в феррованадии определяют обычным путем, как при анализе сталей. Навеску сплава в 2 *г* растворяют в стакане емкостью 350 *мл*, покрытом часовым стеклом, в 80 *мл* соляной кислоты (1 : 2), окисляют азотной кислотой и выпаривают досуха.

К раствору приливают 100 *мл* горячей воды и выдерживают на горячей плите 10 мин. Выделившуюся вольфрамовую и кремневую кислоты отфильтровывают и промывают разбавленной 2%-ной соляной кислотой, дальнейшее определение кремния и вольфрама проводят из одной навески, как в сталях.

Определение фосфора

1 *г* феррованадия растворяют в 35 *мл* азотной кислоты (1 : 1); по удалении окислов азота кипячением, окисляют 5%-ным раствором перманганата при кипячении. Выпавший осадок гидрата двуокиси марганца разрушают, добавляя по каплям 3%-ный раствор нитрита натрия или сульфита натрия. Затем в раствор добавляют 1 *г* гидразинсульфата для восстановления V_2O_5 в V_2O_4 (при отсутствии гидразинсульфата или гидроксиламина добавляют на 1 *г* ферросплава 4 *г* $FeSO_4$ и 0,5 *г* N_2SO_3). После этого без нагревания осаждают фосфор молибденовокислым аммонием; осадок фильтруют, промывают 2%-ным раствором азотнокислого калия и титруют щелочью.

При выполнении арбитражных анализов осадок молибденовокислого аммония растворяют на фильтре в аммиаке и переосаждают магнезиальной смесью (см. анализ сталей).

Определение фосфора после отделения ванадия и железа с помощью купферрона

1 *г* феррованадия растворяют в платиновой чашке в 50 *мл* азотной кислоты (1 : 1) с добавлением 5 *мл* HF. По растворении сплава добавляют 15 *мл* серной кислоты и выпаривают раствор досуха. В охлажденную чашку добавляют 50 *мл* воды, нагревают до растворения солей и переливают в стакан на 500 *мл*; разбавляют водой до 100 *мл*, добавляют перманганат до слаборозового окрашивания жидкости и осаждают ванадий и железо холодным 6%-ным водным раствором купферрона в избытке. Полноту осаждения ванадия и железа проверяют добавлением новой порции купферрона. От избытка купферрона выпадает белый, быстро исчезающий осадок. Спустя 30 мин. осадок железа и ванадия отфильтровывают, промывают разбавленной серной кислотой (1 : 2), содержащей 20 *мл* купферрона на 1 *л*. Фильтрат упари-

вают до объема 30—40 *мл*, добавляют 25 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и снова выпаривают до появления паров SO_3.

По охлаждении в стакан добавляют 30—40 *мл* воды и, если раствор окажется бурым, добавляют азотную кислоту и снова выпаривают до появления паров SO_3. После второго выпаривания добавляют 15 *мл* 5%-ной сернокислой соли окиси железа, нагревают до кипения и осаждают железо аммиаком, приливая его до щелочной реакции по лакмусу.

Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в 15 *мл* горячей азотной кислоты (1 : 1). Фильтр промывают водой, добавляют 5 *г* NH_4NO_3 и 5 *мл* 5%-ного раствора $FeSO_4$ и осаждают фосфор 50 *мл* молибденовокислого аммония без нагревания. Выпавший осадок фосфорно-молибденовокислого аммония отфильтровывают, промывают и заканчивают анализ обычным путем (см. анализ сталей).

Определение серы

Весовой способ

Серу в феррованадии определяют осаждением хлористым барием. Для предупреждения выпадения ванадата бария $Ba_3(VO_4)_2$ ванадий предварительно восстанавливают кипячением солянокислого раствора с металлическим цинком.

Ход анализа

В стакан емкостью 500 *мл* или, еще лучше, в фарфоровую чашку такого же объема наливают 100 *мл* азотной кислоты (1 : 1), покрывают часовым стеклом, а затем осторожно прибавляют небольшими порциями 5 *г* измельченного феррованадия. Реакция протекает бурно, поэтому во время растворения стакан или чашку помещают в сосуд с холодной водой. Когда весь сплав растворится, стекло снимают и споласкивают водой над стаканом.

К раствору приливают 30 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и выпаривают досуха. По охлаждении остаток обливают снова 30 *мл* соляной кислоты и повторяют выпаривание. Остаток сушат 20 мин. при 105°, охлаждают, приливают 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 25 *мл* воды. К раствору прибавляют 4—5 *г* металлического цинка, свободного от серы, и нагревают 20 мин. для восстановления ванадия и железа. Нерастворившийся цинк отфильтровывают вместе с выделившейся кремневой кислотой.

Осадок промывают 1%-ной соляной кислотой. Полученный раствор разбавляют 3%-ной соляной кислотой до 250 *мл*. В нагретом до 60° растворе осаждают серу 25 *мл* 10%-ного раствора хлористого бария. Раствор оставляют отстаиваться на ночь. Затем его фильтруют, промывают 1%-ной по объему холодной соляной кислотой, а затем 6—8 раз теплой водой.

Осадок сжигают в предварительно прокаленном и взвешенном тигле. Тигель охлаждают и взвешивают сернокислый барий. При вычислении содержания серы вводят поправку на содержание серы во всех реактивах, применяемых для анализа.

Сернокислый барий испытывают на содержание ванадия колориметрическим методом с перекисью водорода (см. анализ сталей) или титрованием закисным железом. Найденное количество ванадия пересчитывают на ванадат бария $Ba_3(VO_4)_2$ и вычитают из первоначального веса сернокислого бария.

Содержание серы вычисляют по формуле

$$\% S = \frac{a \cdot 0{,}1373 \cdot 100}{m},$$

где a — привес сернокислого бария в *г*;
m — навеска в *г*;
0,1373 — фактор пересчета сернокислого бария на серу.

При выполнении арбитражных анализов прокаленный осадок сернокислого бария обрабатывают 5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 или сплавляют с содой. Затем из тигля все переносят в стакан емкостью 300 *мл* и промывают 2%-ной соляной кислотой при нагревании. Разбавляют этой же кислотой до объема 150 *мл* и снова осаждают серу 8 *мл* 10%-ного хлористого бария в нагретом до 60° растворе. После отстаивания в течение ночи осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают, как в первом случае. Проверяют применяемые реактивы на содержание в них серы (глухой опыт) и при расчете вводят поправку.

Метод для рядовых анализов

При рядовых анализах серу в феррованадии определяют сжиганием в печи Марса при 1200°.

Определение мышьяка

Навеску феррованадия в 2—3 *г* растворяют в 30—40 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и 15 *мл* серной кислоты. По растворении навески раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток обрабатывают 50 *мл* соляной кислоты и осаждают мышьяк сероводородом.

Осадок сульфида мышьяка отфильтровывают и промывают сероводородной водой. После этого осадок на фильтре растворяют в горячей соляной кислоте, к которой предварительно добавляют несколько кристаллов бертолетовой соли. Раствор кипятят до удаления хлора и по охлаждении переливают его в колбу для дистилляции. Определение мышьяка заканчивают, как в сталях.

8. АНАЛИЗ ФЕРРОВОЛЬФРАМА И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

В ферровольфраме содержится до 85% W. Кроме железа и вольфрама, в сплаве определяют углерод, серу, марганец, кремний и др.

Химический состав наиболее типичных марок ферровольфрама приводится в табл. 8.

Таблица 8

Наименование материала	Химический состав в %								
	W	C	P	Si	Cu	Sn	Mo	As	Mn
Ферровольфрам	75,2 76,5	0,54 0,80	0,015 0,050	0,67 —	0,034 0,10	0,18 0,05	0,23 —	0,035 0,10	1,16 0,8
Металлический вольфрам	95	0,50	0,05	0,05	0,03	0,03	—	0,03	—

Способы растворения. Ферровольфрам растворяют в смеси азотной и плавиковой кислот. В других минеральных кислотах и их смесях ферровольфрам полностью не растворяется. Сплавы с высоким содержанием

углерода в кислотах растворяются труднее. Все сплавы ферровольфрама количественно и быстро разлагаются сплавлением их с перекисью натрия.

Определение углерода

Углерод определяют, как в сталях, сжиганием навески в 1 *г* в струе кислорода в печи Марса при 1050—1100°. В качестве плавня добавляют мягкое железо или сталь с низким содержанием углерода или окись меди. Отдельно сжигают мягкое железо или сталь и при расчете содержания углерода вводят соответствующую поправку.

Определение вольфрама

а) По методу Лендель, Гофман и Брайт

Ферровольфрам растворяют в смеси плавиковой и азотной кислот. Добавив серную кислоту, раствор выпаривают до появления белых паров серной кислоты. Остаток обливают соляной кислотой и водой. Вольфрамовая кислота, будучи мало растворимой в кислотах, выпадает в осадок при нагревании на водяной бане. Вольфрамовую кислоту отфильтровывают и промывают разбавленной соляной кислотой.

Для выделения незначительных количеств вольфрама, оставшихся в фильтрате, добавляют цинхонин. Отфильтровывают и промывают второй осадок вольфрамовой кислоты, присоединяют его к первому осадку и прокаливают до трехокиси вольфрама. Вольфрамовая кислота бывает обычно загрязнена окислами других металлов. Для определения действительного содержания вольфрама определяют все примеси и вычитают из веса «нечистой» трехокиси вольфрама.

Необходимые растворы

1. Раствор цинхонина для осаждения вольфрама: 125 *г* цинхонина растворяют в смеси 500 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 500 *мл* воды.
2. Раствор цинхонина для промывания осадка: 30 *мл* предыдущего раствора разбавляют до объема 1 *л* водой.
3. Аммиачный раствор для промывания осадка: 200 *мл* аммиака и 10 *мл* соляной кислоты разбавляют 1 *л* воды.

Ход анализа

Навеску ферровольфрама в 0,5 *г* помещают в платиновую чашку и обливают 10 *мл* плавиковой кислоты и 15 *мл* азотной кислоты, добавляя последнюю по каплям. По растворении навески приливают 15 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают жидкость до появления паров SO_3. Охладив чашку, приливают 100 *мл* воды и содержимое чашки переливают в стакан на 500 *мл*. Стенки чашки смывают водой. Вольфрамовую кислоту, остающуюся на стенках чашки, снимают кусочками фильтра, смоченными аммиаком. Все кусочки бумаги бросают в стакан, добавляют 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 200 *мл* воды. Нагревают раствор 5 мин. и, сняв с плиты, добавляют еще 150 *мл* воды, 10 *мл* раствора цинхонина и содержимое стакана нагревают при 70° в течение 40—50 мин.

По охлаждении раствор фильтруют через плотный 11-сантиметровый фильтр, покрытый предварительно бумажной массой. Осадок промывают 4—5 раз декантацией, не перенося на фильтр, порциями по 40—50 *мл* цинхониновой жидкости. Затем осадок переносят на фильтр и вновь промывают цинхониновой жидкостью и, наконец, 1%-ной соляной кислотой для удаления цинхонина. Фильтр с промытым осадком кладут в платиновый тигель и высушивают, нагревая маленьким пла-

менем; затем озоляют, сжигая весь углерод при возможно более низкой температуре.

После этого тигель охлаждают, прибавляют в него две капли серной кислоты (1 :1) и 2—3 *мл* плавиковой кислоты. Тигель ставят на плиту и осторожно выпаривают содержимое тигля до появления белых паров серной кислоты. Остаток прокаливают при 750° в муфельной печи. Если прокаливание производят на газовой горелке, то необходимо тигель закрыть платиновой крышкой и нагревание производить недолго при температуре темнокрасного каления. По охлаждении тигель взвешивают. Получают «нечистую» трехокись вольфрама, содержащую кроме трехокиси вольфрама Fe_2O_3, V_2O_5 и др.

Для удаления загрязнений трехокись вольфрама сплавляют с 5 *г* чистой безводной соды или смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3. Сплав выщелачивают в 100 *мл* горячей воды, отфильтровывают не перешедший в раствор осадок через беззольный фильтр и промывают горячей водой. Фильтр с осадком переносят снова в платиновый тигель, осторожно обугливают и сжигают до удаления углерода. Остаток снова сплавляют с 1 *г* соды.

Сплав извлекают 25 *мл* горячей воды, фильтруют и промывают фильтр и тигель горячей водой. Второй фильтрат соединяют с первым, переливают в мерную колбу на 200—250 *мл* и сохраняют для определения хрома, молибдена и ванадия (см. определение вольфрама в сталях). Фильтр с осадком помещают в тигель, сжигают, прокаливают и взвешивают.

Получают вес окиси железа (Fe_2O_3), который вычитают из веса нечистой трехокиси вольфрама. Разность соответствует содержанию чистой трехокиси вольфрама.

Содержание вольфрама в ферровольфраме вычисляют по формуле

$$\% \ W = \frac{a \cdot 0{,}7931 \cdot 100}{m},$$

где a — привес трехокиси вольфрама после вычета веса окиси железа, хрома и др. в *г*;

m — навеска в *г*;

0,7931 — фактор пересчета трехокиси вольфрама на вольфрам.

Примечания. 1. При выполнении рядовых анализов определение вольфрама проводят по вышеописанному методу без добавления раствора цинхонина. Вольфрамовую кислоту в этом случае промывают 5%-ной соляной кислотой. 2. Вольфрам может быть осажден с помощью азотнокислой закиси ртути (см. анализ победита).

б) С применением ортооксихинолина.

Вольфрам осаждают из уксуснокислого раствора при помощи ортооксихинолина в виде комплексного соединения следующего состава: $(C_9H_6ON)_2 \cdot WO_2$.

Реакция выражается следующим уравнением:

$$Na_2WO_4 + 2CH_3COOH + 2C_9H_7ON = (C_9H_6ON)_2 \cdot WO_2 + 2H_2O + 2CH_3COONa$$

Предварительно навеску ферровольфрама сплавляют в железном тигле с перекисью натрия. Сплав растворяют в воде; гидроокись железа отфильтровывают, в фильтрате осаждают вольфрам ортооксихинолином.

Ход анализа

0,5 *г* ферровольфрама, тонко измельченного и просеянного через сито, тщательно перемешивают с 10 *г* перекиси натрия и сплавляют

в железном тигле. Сплав извлекают водой и кипятят раствор для разложения перекиси.

Раствор вместе с осадком переливают в мерную колбу на 500—1000 *мл* и дополняют водой до метки. Через сухой фильтр отбирают часть раствора, соответствующую навеске в 0,1—0,2 *г*. Раствор нейтрализуют соляной кислотой, оставляя его слабощелочным по лакмусу, и добавляют 30—40 *мл* 5%-ного уксуснокислого раствора ортооксихинолина и 5 *г* уксуснокислого аммония (реакция испытуемого раствора по лакмусу должна быть кислой). Раствор подогревают до 80—90° и фильтруют. Осадок промывают водой и прокаливают до трехокиси вольфрама и проверяют на кремний обработкой с плавиковой кислотой.

Определение фосфора

Фосфор в ферровольфраме осаждают магнезиальной смесью в присутствии винной кислоты. Осадок пирофосфорнокислого магния не будет содержать вольфрама, молибдена, ванадия, титана, олова, так как эти элементы не осаждаются. Но осадок пирофосфата может быть загрязнен основными магниевыми соединениями. Для очистки растворяют осадок в соляной кислоте и выпаривают для удаления могущего быть мышьяка, а затем осаждают фосфор молибденовокислым аммонием, как в сталях.

Ход анализа

Навеску ферровольфрама в 1 *г* помещают в большую платиновую чашку, смачивают холодной водой и приливают 15 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и 3 *мл* плавиковой кислоты. Слегка нагревают, снова приливают плавиковую кислоту до полноты разложения навески; сгущают раствор до объема 10 *мл*, приливают три-четыре капли 4%-ного раствора перманганата и продолжают выпаривать до объема 5 *мл*. Затем добавляют 5 *мл* серной кислоты и продолжают выпаривание до появления белых паров серной кислоты. Сильного и продолжительного нагревания следует избегать, потому, что на дне чашки может образоваться твердый покров вольфрамовой кислоты.

Содержимое чашки охлаждают, приливают 30 *мл* воды, кипятят до растворения солей, прибавляют 0,1*N* раствор перманганата до розового окрашивания раствора и кипятят 1 мин.

Избыток перманганата разрушают добавлением нескольких капель свежеприготовленного 5%-ного раствора сернистокислого натрия (или нитрита натрия). Раствор нагревают до удаления запаха сернистого ангидрида и окислов азота, прибавляют 2 *г* кристаллической винной кислоты, снова нагревают до 50° и приливают 20 *мл* аммиака и 20 *мл* воды. Раствор переливают в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл* и, подогрев его до 50°, прибавляют 20 *мл* магнезиальной смеси и 100 *мл* избытка аммиака.

Колбу, закрыв ее пробкой, тщательно взбалтывают в течение 1 часа и оставляют стоять в течение ночи по возможности на холоду.

Осадок отфильтровывают и промывают разбавленным аммиаком (1 : 10). Осадок растворяют в горячей соляной кислоте, тщательно смывая фильтр, выпаривают полученный раствор до объема 8 *мл*, приливают 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 1 *г* бромистого калия и выпаривают до 3 *мл* для удаления мышьяка. Затем, прибавив 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, снова выпаривают до 3 *мл* и приливают 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Потом прибавляют аммиак до щелочной реакции и 10 *мл* азотной кислоты и осаждают фосфор молибденовокислым аммонием, как при анализе сталей.

Определение фосфора заканчивают весовым или объемным методом.

Определение железа

Вольфрам мешает определению железа. Поэтому раствор предварительно обрабатывают щелочью. Железо отделяется в осадок, а вольфрам остается в растворе.

Ход анализа

Навеску ферровольфрама в 0,5 *г* помещают в платиновую чашку, обливают 3 *мл* плавиковой кислоты и по каплям прибавляют азотную кислоту до полного разложения пробы. В случае неполного разложения добавляют еще плавиковую кислоту.

Раствор нагревают до кипения, приливают 10 *мл* серной кислоты 1 : 1) и выпаривают досуха. Остаток обливают 100 *мл* воды и полученный раствор приливают к 300 *мл* горячего 2%-ного раствора щелочи. Тщательно перемешав раствор, нагревают его до кипения и фильтруют. Фильтр очень тщательно промывают 1%-ным раствором щелочи. В осадке остается железо в виде гидроокиси. В раствор переходит вольфрам.

Осадок на фильтре растворяют в горячей серной кислоте (1 : 1) и определение железа заканчивают по методу Джонса.

Определение марганца

Метод для арбитражных анализов

Марганец в ферровольфраме определяют обычным персульфатным методом. Основную массу вольфрама предварительно отделяют фильтрованием после растворения пробы в смеси азотной и плавиковой кислот.

Ход анализа

Навеску ферровольфрама в 1 *г* помещают в платиновую чашку и растворяют в смеси азотной и плавиковой кислот, приливая последнюю по каплям до полного разложения сплава. Затем приливают 5 *мл* серной кислоты и выпаривают раствор до появления белых паров серной кислоты.

По охлаждении приливают в чашку 100 *мл* воды и нагревают до растворения солей железа и марганца (вольфрамовая кислота остается в осадке). Остаток отфильтровывают и промывают горячей 1%-ной серной кислотой. Фильтрат оставляют для определения в нем марганца. Осадок вместе с фильтром помещают в стакан на 300 *мл*, приливают 100 *мл* 5%-ного едкого натра и нагревают до кипения.

Раствор фильтруют и осадок промывают 1%-ным раствором щелочи. В фильтрате остается вольфрам. В осадке могут остаться незначительные количества марганца, которые растворяют в горячей разбавленной серной кислоте (1 : 4) с несколькими каплями перекиси водорода (или нитрита натрия) или раствором сернокислой закиси железа.

Полученный раствор приливают к основному фильтрату и марганец определяют по персульфатному методу Кольтгофа.

Метод для рядовых анализов

1 *г* тонкоизмельченного ферровольфрама сплавляют в железном или фарфоровом тигле с 10—12 *г* перекиси натрия. Сплав растворяют в воде, раствор вместе с осадком переливают в мерную колбу емкостью 500 *мл*, подкисляют серной кислотой (1 : 1) и кипятят для разложения перекиси натрия. Железо осаждают окисью цинка. Фильтрат доливают водой до метки. Вольфрамовая кислота тоже остается в осад-

ке. Через сухой фильтр отбирают часть раствора и определение марганца заканчивают персульфатным методом. Об осаждении окисью цинка см. определение марганца в сталях комбинированным методом.

Примечание. Определение железа и марганца в металлическом вольфраме: навеску металлического вольфрама в 1—2 *г* помещают в платиновый тигель и прокаливают в муфеле при 600—700° до получения окиси вольфрама (содержимое тигля окрашивается в желтый цвет — WO_3). По охлаждении тигля осадок переносят в стакан, содержащий 50—100 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. Окись вольфрама растворяется. Нагревают до кипения; осадок гидроокиси железа и двуокиси марганца фильтруют и промывают 2%-ным раствором щелочи. Полученный осадок растворяют на фильтре в 10%-ной серной кислоте. Раствор делят на две части. Определение железа и марганца проводят колориметрическим путем.

Определение кремния

Навеску ферровольфрама сплавляют с перекисью натрия. Выщелочив сплав в воде, раствор подкисляют смесью серной и фосфорной кислот и выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении добавляют к остатку горячую воду и отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту. Вольфрамовая кислота остается в растворе в виде $H_3PO_4 \cdot 12WO_2$.

Определение кремния заканчивают обычным способом.

Ход анализа

Навеску ферровольфрама в 1 *г* смешивают в железном тигле с 12 *г* перекиси натрия и сплавляют, держа тигель щипцами над слабым пламенем газовой горелки до полного расплавления материала. Содержимое тигля перемешивают, чтобы не оставалось темных частиц сплава. Нагревание производят осторожно при темнокрасном калении. Когда сплав в тигле затвердеет, тигель переносят в стакан емкостью 500 *мл*, покрытый часовым стеклом, и растворяют в 50 *мл* 15%-ной HCl; добавляют 40 *мл* смеси серной и фосфорной кислот (2 части фосфорной + 1 часть серной кислоты и 2 части воды).

Содержимое стакана выпаривают до появления паров серной кислоты (с момента появления паров серной кислоты нагревание продолжают не более 3 мин.). По охлаждении в стакан приливают 100 *мл* воды; когда соли растворятся, отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту и промывают 5%-ной HCl и затем теплой водой до исчезновения кислой реакции в промывных водах.

Осадок вместе с фильтром сжигают во взвешенном платиновом тигле и прокаливают до постоянного веса при 1000—1100°. Полученный осадок кремневой кислоты проверяют на чистоту обработкой плавиковой и серной кислотами. Содержание кремния вычисляют, как в сталях.

Примечание. Фильтрат до удаления кремневой кислоты используют для определения марганца по персульфатному методу Кольтгофа.

9. Анализ ферроалюминия

В сплавах ферроалюминия определяют содержание железа, меди, кремния, углерода, серы, фосфора. Допустимые количества примесей: до 3% Si, до 4% Cu, до 1% C. Содержание всех примесей не должно превышать 6%.

Кремний определяют разложением пробы в кислотах, в фильтрате медь выделяют гипосульфитом или внутренним электролизом. По удалении меди в полученном растворе выделяют железо аммиаком и заканчивают определение по методу Джонса.

Содержание алюминия вычисляют по разности. При выполнении арбитражных анализов алюминий выделяют ортооксихинолином в виде $(C_9H_6ON)_3Al$ и заканчивают определение титрованием бромат-бромидом.

Определение кремния

Навеску сплава в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 50 *мл* смеси кислот (3 части соляной кислоты, 1 часть азотной кислоты и 4 части воды) при нагревании. К полученному раствору добавляют 10 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и продолжают нагревание до появления паров SO_3. К охлажденному остатку добавляют 100 *мл* воды и по растворении солей отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту.

Осадок кремневой кислоты промывают 1%-ной (по объему) серной кислотой до исчезновения реакции на железо в последних каплях промывных вод. Осадок кремневой кислоты промывают 3 раза водой. Если остается нерастворимый остаток, что узнают при фильтровании, то осадок после фильтрования и сжигания с фильтром сплавляют с 2—3 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 50 *мл* горячей воды; полученный раствор приливают к основному фильтрату и выпаривают почти досуха.

Остаток смачивают 100 *мл* горячей воды. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают и промывают 1%-ной серной кислотой. Промытый осадок сжигают, прокаливают, охлаждают и взвешивают. Чистоту полученного осадка SiO_2 проверяют обработкой плавиковой кислотой, как обычно.

Определение меди

Фильтрат с промывными водами нагревают до кипения и осаждают медь 30 *мл* 50%-ного раствора гипосульфита. Раствор нагревают до полного просветления. Выделившийся осадок полусернистой меди отфильтровывают и промывают 10 раз горячей водой. Определение меди заканчивают электролизом или иодометрически (см. анализ сталей).

Определение железа

В фильтрат, освобожденный от меди, добавляют азотную кислоту и кипятят до полного удаления окислов азота. Охлажденный раствор переливают в мерную колбу на 500—1000 *мл* и доливают водой до метки.

От полученного раствора отбирают аликвотную часть, соответствующую навеске 0,25 *г*, в стакан емкостью 500 *мл*, нейтрализуют 30%-ным раствором едкого натра и добавляют 40 *мл* избытка. При этом железо выделяется в осадок, а алюминий остается в растворе. Раствор фильтруют, осадок промывают 2%-ным раствором едкого натра. Выделившийся осадок гидроокиси железа растворяют на фильтре в серной кислоте и определение железа заканчивают по методу Джонса.

Экспресс-метод. Сплав растворяют в серной кислоте с добавлением соляной. Образовавшееся закисное железо оттитровывают бихроматом в присутствии индикатора дифениламина.

Ход анализа

Навеску ферроалюминия в 0,25—0,5 *г* растворяют в 40—50 *мл* 10%-ной серной кислоты, при замедлении растворения добавляют 3 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Нерастворившуюся медь отфильтровывают через фильтр или кащицу и промывают теплой водой. По охлаждении

фильтрата титруют 0,05 *N* раствором бихромата в присутствии двух-трех капель дифениламина; 1 *мл* 0,05 *N* раствора бихромата соответствует 0,002792 *г* железа.

Определение алюминия

При выполнении рядовых анализов содержание алюминия вычисляют по разности.

При выполнении арбитражных анализов алюминий выделяют ортооксихинолином в виде $(C_9H_6ON)_3Al$ и заканчивают определение титрованием с бромат-бромидом.

Для этого отбирают часть сернокислого раствора, оставшегося после удаления кремния и соответствующего навеске 0,25 *г*, и подвергают электролизу с ртутным катодом для удаления меди и железа. Предварительно избыток серной кислоты нейтрализуют аммиаком, так, чтобы содержание кислоты соответствовало 1—2 *мл*. По удалении железа и меди раствор сливают в стакан и нейтрализуют аммиаком; если выпадает осадок, то добавляют соляную кислоту до кислой реакции (избыток две капли), приливают к нему 25 *мл* 20%-ного уксуснокислого аммония и 50—60 *мл* 5%-ного уксуснокислого раствора ортооксихинолина.

Раствор с выделившимся осадком оксихинолата алюминия отфильтровывают и промывают теплой водой до исчезновения желтой окраски промывных вод. Промытый осадок растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и добавляют еще 50 *мл* соляной кислоты. В охлажденный раствор добавляют избыток 0,5 *N* раствора бромат-бромида в присутствии спиртового раствора метилрота или индигокармина. Спустя 5 мин. к раствору добавляют 20 *мл* 20%-ного раствора иодистого калия и титруют 0,1 *N* раствором гипосульфита в присутствии крахмала; 1 *мл* 0,5*N* раствора бромат-бромида соответствует 0,001125 *г* алюминия.

Определение фосфора

Фосфор определяют, как в сталях, после удаления из раствора кремневой кислоты. Для этого навеску сплава в 1 *г* растворяют в смеси соляной и азотной кислот. Раствор выпаривают досуха. Остаток смачивают 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 50 *мл* воды. Выделившийся осадок кремневой кислоты отфильтровывают и промывают 5%-ной соляной кислотой. Фильтрат выпаривают 2 раза с азотной кислотой для удаления избытка соляной кислоты. Выпаривание с азотной кислотой ведут осторожно до объема в 3—5 *мл*. После второго выпаривания добавляют 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и определение фосфора проводят, как в сталях молибдатным методом.

Определение углерода и серы

Углерод и серу определяют сжиганием пробы в печи Марса в струе кислорода, как в сталях.

Определение марганца

Марганец определяют обычным персульфатным методом по Кольтгофу.

10. АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА[1]

В металлическом кобальте определяют содержание кобальта, марганца, никеля, железа, кремния, фосфора, углерода, серы, меди, мышьяка, свинца.

Определение кобальта

Метод потенциометрический

Работу проводят на потенциометре с компенсационной установкой (типа Агроприбор, Москип и др.).

Сущность метода

Содержание кобальта определяют по количеству красной кровяной соли, затраченной на образование кобальтосинеродистого калия $K_3[Co(CN)_6]$. Избыток красной кровяной соли оттитровывают потенциометрически. Электродом сравнения служит насыщенный каломелевый элемент, а в качестве индикаторного электрода применяют платиновую спираль. Спираль ежедневно промывают горячей хромовой смесью.

Ход анализа

Навеску кобальта в 1,2 *г* помещают в стакан емкостью 200 *мл*, покрытый часовым стеклом, приливают 20 *мл* воды, 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и по каплям 0,5 *мл* азотной кислоты (1 : 1), после чего осторожно нагревают до прекращения реакции. Затем прибавляют несколько капель азотной кислоты (1 : 1) и продолжают нагревание до полного растворения металла, после чего кипятят 5—7 мин. для удаления окислов азота. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 1 *л* и разбавляют до метки водой; 50 *мл* этого раствора переносят при помощи пипетки в стакан емкостью 300 *мл*, содержащий 25 *мл* 0,05 мол. раствора красной кровяной соли (16,459 *г* перекристаллизованного $K_3Fe(CN)_6$ растворяют в 1 *л* воды) и 60 *мл* аммиака, и разбавляют водой до 150 *мл*.

Избыток красной кровяной соли оттитровывают потенциометрически 0,05 мол. раствором кобальтовой соли, приливаемой из полумикробюретки емкостью 10 *мл* (1 *мл* 0,05 мол. раствора красной кровяной соли соответствует 2,947 *мг* кобальта). Степень точности $\pm 0{,}25\%$.

Метод электролитический[2]

Навеску кобальта в 0,5—1 *г* растворяют в стакане емкостью 250 *мл* в 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1).

По окончании растворения кипятят раствор до удаления окислов азота, смывают стекло над стаканом и, добавив 20 *мл* серной кислоты (1 : 1), осторожно выпаривают до появления густых белых паров. Стакан охлаждают, приливают 10 *мл* воды и вновь выпаривают до появления белых паров. По охлаждении приливают 50 *мл* воды, нагревают до полного растворения сернокислых солей, прибавляют 5 *г* сернокислого аммония, аммиака до изменения цвета (темновишневый цвет аммиачного комплекса кобальта) и дополнительно избыток аммиака — 50 *мл*. Затем прибавляют 1,5—2 *г* сернокислого гидразина и перемешивают раствор до полного растворения введенной соли. Небольшой

[1] Изложено в соответствии с новым проектом общесоюзного стандарта на металлический кобальт, подготовленный Институтом редких металлов в 1941 г.

[2] Метод описан в разделе „Анализ сталей. Определение кобальта".

осадок гидроокиси железа не мешает определению. Полученный раствор подвергают электролизу при комнатной температуре при силе тока 2—2,5 А до обесцвечивания раствора и после этого еще 30 мин.

Испытание на полноту осаждения кобальта производят следующим образом. 0,5 *мл* электролита переносят в фарфоровый тигель емкостью около 25 *мл*. Осторожно выпаривают на водяной бане для удаления избытка аммиака и прибавляют три-четыре капли насыщенного раствора роданистого аммония. В присутствии железа появляется розовая окраска, которую полностью обесцвечивают прибавлением нескольких капель насыщенного фтористого аммония или пирофосфата натрия. Затем прибавляют 0,5 *мл* ацетона. Наличие кобальта вызывает синее окрашивание.

По окончании электролиза опускают стакан с электролитом, подставляют стакан с чистой водой и на 0,5—1 мин. пускают в ход мешалку. Затем опускают стакан с водой, выключают ток, вынимают электрод из зажимов, обмывают катод сначала водой, затем спиртом, высушивают в сушильном шкафу при 60°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Из полученного привеса катода вычитают количество никеля и меди, осаждающихся вместе с кобальтом.

Определение марганца

Марганец окисляют персульфатом аммония до $HMnO_4$. Определение заканчивают колориметрически, сравнивая полученную окраску с эталонным раствором. Колориметрирование ведут на фоне окраски раствора кобальта.

Ход анализа

Часть сернокислого раствора в 100 *мл*, изготовленного в тех же условиях, как для определения кобальта электролизом, переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 250 *мл*. Туда же добавляют 15 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и 5 *мл* 0,1 *N* раствора азотнокислого серебра, нагревают до кипения и затем приливают 10 *мл* 10%-ного раствора персульфата аммония.

Раствор оставляют 10—15 мин. на водяной бане, охлаждают, переливают в мерную колбу на 200 *мл* и доводят объем до метки водой. Для колориметрирования отбирают 50 *мл* окисленного раствора. Во второй цилиндр отбирают 25 *мл* раствора сернокислого кобальта, 20 *мл* воды и из микробюретки добавляют по каплям 0,01 *N* раствор перманганата до уравнения окрасок в обоих цилиндрах. При окончательном сравнении окрасок объемы растворов в цилиндрах уравнивают водой.

1 *мл* 0,01 *N* раствора перманганата соответствует 0,11 *мг* марганца.

Определение никеля

Кобальт осаждают нитритом калия в виде $2K_3[Co(NO_2)_6] \cdot 3H_2O$; в фильтрате осаждают никель диметилглиоксимом. Полученный осадок отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают в виде диметилглиоксима никеля.

Ход анализа

Навеску кобальта в 1 *г* растворяют в стакане емкостью 100 *мл* в 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Раствор упаривают до объема 2—3 *мл* (не давать упариваться досуха). Затем добавляют 10—15 *мл* воды и

по каплям концентрированный раствор едкого кали или углекислого калия до образования неисчезающего осадка, который осторожно растворяют в 80%-ной уксусной кислоте и прибавляют избыток этой же кислоты в количестве 10 *мл*. К раствору медленно, при помешивании, прибавляют 50 *мл* раствора азотистокислого калия (50 *г* KNO_2 растворяют в 100 *мл* воды) и подкисляют уксусной кислотой по лакмусу.

Стакан с выпавшим осадком кобальт-нитрита калия оставляют 1,5 часа на водяной бане, после чего фильтруют через фильтр средней плотности диаметром 11 *см*, стараясь не переносить осадок на фильтр.

Осадок в стакане, промытый несколько раз декантацией, промывают жидкостью (10 *г* CH_3COOK и 10 *г* KNO_2, растворяют в 1 *л* воды и подкисляют 2 *мл* уксусной кислоты). В случае отсутствия уксуснокислого калия 6 *г* едкого кали растворяют в 200—300 *мл* воды и нейтрализуют уксусной кислотой по лакмусу. Затем прибавляют азотистокислый калий, разбавляют водой до 1 *л* и подкисляют 2 *мл* уксусной кислоты. К фильтрату прибавляют 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, кипятят до удаления окислов азота и нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции.

Появившуюся неисчезающую муть гидроокиси железа растворяют в незначительном количестве соляной кислоты (1 : 5), прибавляют 0,25 *г* винной или лимонной кислоты, разбавляют объем до 300 *мл*, а затем осторожно при перемешивании прибавляют 10 *мл* 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и аммиака до слабощелочной реакции. Стакан с раствором ставят на 1 час на водяную баню и фильтруют выделившийся осадок через стеклянный фильтр (№ 2). Осадок промывают горячей водой и сушат в сушильном шкафу при 120° до постоянного веса. Фактор пересчета на никель 0,2032.

Степень точности для марки K_1 $\pm 0{,}05\%$; для марки K_2 $\pm 0{,}08\%$; для марки K_3 $\pm 0{,}10\%$.

Определение железа

В нейтральном растворе осаждают железо углекислым натрием. Осадок отфильтровывают, промывают, потом растворяют в серной кислоте и определение железа заканчивают колориметрическим методом с роданидом.

Ход анализа

Навеску кобальта в 0,5 *г* растворяют при умеренном нагревании в 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1). По охлаждении раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления не исчезающей при перемешивании мути, которую растворяют добавлением нескольких капель азотной кислоты (1 : 1). Затем добавляют по каплям (из капельницы) раствор углекислого натрия также до появления не исчезающей при перемешивании мути. Далее раствор нагревают до кипения и дают отстояться 30 мин. на водяной бане.

Отстоявшийся осадок фильтруют через неплотный фильтр и промывают на фильтре горячей водой. Промытый осадок растворяют на фильтре в 50 *мл* 1 *N* серной кислоты и промывают фильтр водой.

Раствор и промывные воды собирают в мерную колбу на 250 *мл* и доводят до метки водой. Для колориметрирования отбирают 1—5 *мл* испытуемого раствора в трубку Эггерца, добавляют туда же 5 *мл* 25%-ного раствора роданистого аммония и разбавляют до объема 30 *мл* 0,5 *N* раствором серной кислоты. Во вторую трубку приливают 5 *мл* раствора роданистого аммония, разбавляют 0,5 *N* серной кислотой до объема 25 *мл* и добавляют из микробюретки типовой раствор

железа, содержащий 0,01 *мг* железа в 1 *мл* этого раствора, до уравнения окрасок с испытуемым раствором.

Железо может быть определено по методу Джонса. Предварительно навеску металлического кобальта растворяют в азотной кислоте и в присутствии 5 *г* хлористого аммония осаждают железо аммиаком. Осадок растворяют в 20—30 *мл* горячей серной кислоты (1 : 1) и определение заканчивают по методу Джонса или иодометрически (см. анализ шлаков и алюминиевые сплавы).

Кремний и фосфор в металлическом кобальте определяют обычно, как в сталях.

Определение углерода

Навеску металлического кобальта в 1 *г* в виде мелкой стружки сжигают в печи Мора при 1100—1200° в токе кислорода. Для ускорения реакции вводят в качестве катализатора 0,5 *г* металлического свинца (в виде стружек) или 1—2 *г* прокаленной окиси меди. Определение заканчивается газометрически в приборе типа Вюрца.

Степень точности для марки $К_1 \pm 0{,}025\%$; для марок $К_2$ и $К_3 \pm 0{,}04\%$.

Определение серы

Серу определяют в металлическом кобальте сжиганием в печи Марса при 1300° в токе кислорода.

Анализ выполняют таким же путем, как и в сталях.

К образцам кобальта, полученным путем восстановления, метод сожжения не может применяться; в подобных случаях серу определяют методом отгонки по Шульте (см. анализ сталей).

Определение меди

Содержание меди определяют внутренним электролизом (см. внутренний электролиз).

Определение мышьяка

Мышьяк в металлическом кобальте определяют, как в сталях, путем выделения его в виде металла с помощью гипофосфита кальция [$Ca(H_2PO_2)_2$].

Ход анализа

Навеску кобальта в 7—8 *г* растворяют при умеренном нагревании в стакане емкостью 400 *мл* в 40—50 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Раствор разбавляют до объема 150 *мл* водой, добавляют 3—4 *г* хлористого аммония и нейтрализуют аммиаком до появления не исчезающего при перемешивании осадка.

Осадок растворяют в нескольких каплях азотной кислоты (1 : 1), к раствору добавляют по каплям 10%-ный раствор соды до появления не исчезающего при перемешивании осадка. Раствор с осадком нагревают до кипения и оставляют в течение 30 мин. отстояться на водяной бане.

Затем осадок отфильтровывают и тщательно промывают на фильтре горячей водой. Осадок растворяют на фильтре в 50 *мл* нагретой до 60—70° соляной кислоты, собирая фильтрат в коническую колбу на 250 *мл*. Добавляют 3 *г* гипофосфита кальция и 2 *мл* 5%-ного раствора медного купороса. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают 20 мин. до кипения, а затем кипятят 30 мин. Далее раствор охла-

ждают и фильтруют через заранее приготовленный фильтр из мацерированной бумаги.

Фильтр готовят следующим образом. Конец воронки с длинной и узкой трубкой зажимают пальцем. Трубку и нижнюю часть воронки заполняют водой, следя за тем, чтобы в трубке не оказалось пузырьков воздуха. В воронку бросают неплотно свернутый из фильтровальной бумаги шарик, по размерам несколько больше отверстия трубки. Дают медленно стечь воде из воронки, в результате чего фильтровальная бумага засасывается в нижнюю часть воронки. Приготовленный таким образом фильтр перед употреблением промывают несколько раз водой.

Фильтр с осадком мышьяка промывают сначала несколько раз разбавленной соляной кислотой (1 : 3), а затем 6—7 раз 5%-ным раствором хлористого аммония и переносят фильтр с осадком в коническую колбу емкостью 250 *мл*. Колбу закрывают воронкой, через которую велось фильтрование, и через нее вводят из бюретки избыток 0,01 *N* раствора иода (примерно 5—10 *мл*). Встряхивают колбу до полного растворения мышьяка, прибавляют 50 *мл* раствора бикарбоната натрия (3 *г* $NaHCO_3$ растворяют в 300 *мл* воды, прибавляют 1 *мл* 1 *N* соляной кислоты, 5 *мл* 0,5%-ного раствора иода до появления синей окраски) и затем из бюретки 0,01 *N* раствор мышьяковистой кислоты до обесцвечивания иода и 2—3 *мл* избытка.

Далее раствор хорошо взбалтывают, чтобы иод, который может быть адсорбирован фильтровальной бумагой, прореагировал с мышьяковистой кислотой, и оттитровывают избыток последней 0,01 *N* раствором иода. Титрование ведут медленно, сильно взбалтывая раствор после прибавления каждой капли раствора иода. Содержание мышьяка в процентах вычисляется по формуле, приведенной в главе «Определение мышьяка в сталях». 1 *мл* 0,01 *N* раствора иода соответствует 0,00015 *г* мышьяка.

Следует производить глухой опыт на все реактивы, проводя его через все стадии анализа.

Степень точности $\pm 0{,}002\%$.

Определение свинца

Содержание свинца весьма незначительно. Предварительно его осаждают аммиаком для отделения от кобальта. Определение свинца заканчивают колориметрическим путем с дитизоном.

Ход анализа

Навеску кобальта в 2 *г* растворяют при умеренном нагревании в 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Раствор разбавляют до 80 *мл* водой, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления не исчезающей при перемешивании мути, затем быстро, при перемешивании, приливают 25 *мл* крепкого аммиака. К прозрачному раствору приливают 1 *мл* 12,5%-ного раствора фосфорнокислого натрия (63 *г* Na_2HPO_4 растворяют в 500 *мл* воды), 2 *мл* 10%-ного раствора углекислого натрия и 1 *мл* 20%-ного раствора хлористого кальция. Осадку дают отстояться на холоду 20—30 мин., после чего фильтруют через складчатый фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей промывной жидкостью (5 *г* NH_4Cl + 3 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 100 *мл* воды). Промывание ведут до тех пор, пока промывные воды станут бесцветными. Осадок растворяют на фильтре в 5 *мл* соляной кислоты (1 : 1) [1] и промывают фильтр горячей водой.

[1] Большого количества кислоты брать не следует.

К раствору объемом 40—50 *мл* приливают 5 *мл* свежеприготовленного 1%-ного раствора гидроксиламина и кипятят 10 мин. Раствор охлаждают и разбавляют в мерной колбе до 100 *мл*.

Для колориметрирования из мерной колбы отбирают, в зависимости от содержания свинца, 1—5 *мл* испытуемого раствора, вносят в трубку Эггерца, разбавляют дистиллированной водой до объема 5—6 *мл*, прибавляют 5 капель 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 2 *мл* 10%-ного раствора лимоннокислого натрия, 1 каплю фенолфталеина и раствор перемешивают. Затем добавляют по каплям разбавленный аммиак (1 : 1) до появления слаборозовой окраски. В присутствии кобальта или железа окраска раствора бывает желтой с розовым оттенком. В другую трубку берут соответственно 1—5 *мл* раствора, содержащего в 100 *мл* 5 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 5 *мл* 1%-ного раствора гидроксиламина и затем остальные реактивы в тех же количествах, которые вводились в исследуемый раствор.

Окраска стандартного раствора после подщелачивания должна быть слаборозовой, как и в испытуемом растворе. Далее к растворам добавляют по 10 капель 10%-ного раствора цианистого калия и после перемешивания точно по 5 *мл* 0,002%-ного раствора дитизона в хлороформе (приготовление см. ниже). Затем трубку с испытуемым раствором встряхивают в течение 30 сек. К стандартному раствору добавляют типовой раствор свинца, содержащий 0,01 *мг* свинца в 1 *мл*.

Типовой раствор готовят следующим образом: 0,1598 *г* $Pb(NO_3)_2$ растворяют в мерной колбе на 1 *л* в нескольких миллилитрах воды с добавлением 0,5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и разбавляют до метки водой. 20 *мл* полученного раствора, содержащего 0,1 *мг* Pb в 1 *мл*, разбавляют до 200 *мл* водой. Полученный раствор содержит 0,01 *мг* Pb в 1 *мл*. После этого раствор также энергично встряхивают 30 сек. и сравнивают окраски хлороформенных слоев в обоих цилиндрах.

Колориметрирование ведется по смешанной фиолетовой окраске. Если испытуемый раствор содержит много железа (что видно по пожелтению раствора при нейтрализации), то следует прибавить 20 капель 10%-ного раствора цианистого калия и после этого перед добавлением дитизона усереднить раствор соляной кислотой (1 : 1). В этом случае при каждом добавлении типового раствора свинца стандартный и испытуемый растворы следует встряхивать 30 сек.

В объеме хлороформа, равном 5 *мл*, удобно колориметрировать до 7—8 гамм свинца[1] в объеме 10 *мл* — до 16—18 гамм свинца. Все реактивы проверяют на содержание свинца. Степень точности $\pm 0{,}002\%$.

Приготовление запасного 0,04%-ного раствора дитизона: 40 *мг* дитизона растворяют в делительной воронке на 1 *л* в 40 *мл* хлороформа; дитизон при растворении окрашивает хлороформ в зеленый цвет. Затем в воронку приливают 200 *мл* NH_4OH (1 : 200) и воронку встряхивают, при этом дитизон переходит в аммиачный раствор. Продукты окисления дитизона остаются в хлороформенном слое, который после отстаивания сливают. В воронку, содержащую водный раствор, приливают 100 *мл* чистого хлороформа, подкисляют аммиачный раствор несколькими каплями соляной кислоты (1 : 1), после чего воронку снова встряхивают. Дитизон вновь переходит в хлороформенный слой. Отделив раствор дитизона в хлороформе от водной фазы, промывают его дважды дистиллированной водой, после чего сохраняют в склянке из темного стекла.

---

[1] Гамма = 0,000001 *г*.

Для колориметрирования 5 *мл* запасного раствора разбавляют до объема 100 *мл* хлороформом. Разбавление производят в день употребления раствора.

11. АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ

В металлическом никеле (ОСТ по химическому анализу 634-41, а также ОСТ ЦМ 25-39) определяют содержание никеля, кобальта, железа, кремния, меди, серы, углерода.

Определение никеля

Содержание никеля определяют электролизом, как в металлическом кобальте.

Определение кобальта

Содержание кобальта определяют потенциометрически на приборе типа Агроприбор, Москип.

Навеску металлического никеля в 3 *г* растворяют в 20 *мл* азотной кислоты (3 : 2), упаривают до объема 6 *мл*, добавляют 20 *мл* воды, 50 *мл* аммиака, 10 *мл* 10%-ного раствора хлористого аммония и 4 *мл* 50%-ного раствора лимонной кислоты. Тщательно перемешав раствор, приливают еще 15—18 *мл* 0,05 *N* раствора красной кровяной соли, электроды погружают в стакан и мешалку приводят в действие. Избыток красной кровяной соли оттитровывают 0,05 *N* раствором азотнокислого кобальта, приливаемого из бюретки на 10 *мл* со скоростью 25—30 капель в минуту.

Приливание раствора азотнокислого кобальта прекращают, когда стрелка гальванометра станет на нуль.

1 *мл* 0,05 *N* раствора азотнокислого кобальта соответствует 0,0196 *г* кобальта. При приготовлении точного 0,05 *N* раствора красной кровяной соли ее предварительно перекристаллизовывают из воды и высушивают при 70—75° в сушильном шкафу.

Определение кремния, железа и кобальта в одной навеске

Содержание кобальта может быть определено в фильтрате от кремния осаждением при помощи нитрозо-β-нафтола. Определение кобальта производят из раствора после удаления кремневой кислоты и железа.

Навеску никеля в 5 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в 25 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4.

К полученному раствору добавляют 50 *мл* воды и 20 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84. Раствор выпаривают до появления паров SO_3. Спустя 3 мин. с момента появления паров SO_3 стакан снимают с плиты, охлаждают и добавляют 150—200 *мл* воды. По растворении солей отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту, промывают 1%-ной горячей серной кислотой до исчезновения реакции на железо, а потом горячей водой — до нейтральной реакции.

Фильтр с осадком кремневой кислоты прокаливают до SiO_2. Обработку осадка SiO_2 плавиковой кислотой проводят обычно. В полученном фильтрате осаждают железо аммиаком. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Для лучшего отделения железа от никеля осадок гидроокиси железа растворяют в серной кислоте, фильтр промывают горячей водой. Железо вторично осаждают избытком аммиака. Так как фильтрат используют для определения кобальта, то операцию осаждения железа аммиаком повторяют три раза. Определение железа заканчивают иодометрически или восстановлением в редукторе Джонса.

Второй метод

(при отсутствии в лаборатории сулемы)

Необходимые реактивы

1. Азотная кислота разбавленная (3 : 2).
2. Аммиак химически чистый.
3. Соляная кислота разбавленная (1 : 1).
4. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.
5. Плавиковая кислота 40%-ная.
6. Дифениламин: раствор 1 *г* реактива в 100 *мл* серной кислоты (уд. в. 1,84).
7. Металлический мелкогранулированный свинец (чистый, для анализа).
8. Титрованный раствор бихромата калия: 2,1958 *г* $K_2Cr_2O_7$ (очищенного двукратной кристаллизацией и высушенного при 150—160°) переносят в мерную колбу емкостью 1 *л*, растворяют в 500—600 *мл* воды, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают; 1 *мл* этого раствора соответствует 0,0025 *г* железа.

Ход анализа

Растворение навески никеля, выделение осадка гидроокиси железа и растворение его в соляной кислоте производят, как в первом методе.

К раствору хлорного железа прибавляют мелкогранулированный свинец в таком количестве, чтобы им было покрыто дно стакана, приливают 2 *мл* 10%-ного раствора сернокислой меди, покрывают стакан часовым стеклом и осторожно кипятят до обесцвечивания раствора. Железо при этом восстанавливается до двухвалентного, а медь, выделяясь в виде металла, покрывает свинец тонкой пленкой, препятствующей слипанию отдельных его зерен.

Дав раствору немного остыть, декантируют его в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл* и несколько раз промывают оставшийся в стакане свинец горячей дистиллированной водой, которую присоединяют к основному раствору.

Полученный прозрачный раствор охлаждают, прибавляют к нему 3—4 *мл* фосфорной кислоты (уд. в. 1,7) или 3 *мл* плавиковой кислоты (40%), две-три капли 1%-ного раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и титруют раствором бихромата калия до появления синего окрашивания.

Аммиачный фильтрат переливают в мерную колбу объемом 500 *мл* и дополняют водой до метки. После тщательного перемешивания отбирают 250 *мл* этого раствора в стакан емкостью 500 *мл*, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции и, нагрев почти до кипения, осаждают кобальт избытком нитрозо-β-нафтола (растворенного в 50%-ной уксусной кислоте). Через некоторое время после отстаивания осадка прибавляют еще небольшое количество раствора нитрозо-β-нафтола для полноты осаждения. После отстаивания осадка в течение нескольких часов (лучше оставить на ночь) его отфильтровывают на беззольном фильтре, промывают сначала холодной, затем теплой 12%-ной соляной кислотой и наконец горячей водой. Осадок сжигают мокрым в платиновом тигле, закрывая его сначала крышкой, затем крышку снимают и для лучшего окисления остающегося угля тигель ставят наклонно. Взвешиванием определяют количество Co_3O_4, которое перечисляют на кобальт умножением на 0,74.

Определение кобальта

Содержание кобальта определяют колориметрическим методом.

Необходимые реактивы

1. Разбавленная азотная кислота (3 : 2).
2. Концентрированная соляная кислота (уд. в. 1,19).
3. Роданистый аммоний.
4. Сульфит натрия.
5. Пирофосфат натрия. Может быть приготовлен из обычного двузамещенного фосфата натрия Na_2HPO_4 прокаливанием его в фарфоровом тигле.
6. Фенолфталеин, спиртовой раствор.
7. Аммиак, 12%-ный раствор.
8. Ацетон чистый.
9. Стандартный раствор хлористого кобальта, содержащий 0,0001 *г* кобальта в 1 *мл*.

Ход анализа

Навеску металлического никеля (4 *г* марок Н1 и Н2, 1,5 *г* марки Н3 и 1 *г* марки Н4) помещают в стакан и обрабатывают 20 *мл* (для навески 4 *г*) или 10 *мл* (для навески 1,5—1 *г*) разбавленной азотной кислотой (3 : 2). По окончании раство-

рения прибавляют 10 *мл* концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха. Выпаривание досуха повторяют еще 2 раза, прибавляя каждый раз по 5 *мл* соляной кислоты (уд. в. 1,19). После этого смачивают сухой остаток 3—5 *мл* соляной кислоты, слегка нагревают, приливают 50 *мл* горячей воды и продолжают нагревание до полного растворения хлоридов (остается маленький остаток углерода и кремневой кислоты). По растворении переливают раствор (не фильтруя) в мерную колбу емкостью 1 *л* и разбавляют водой до метки. После тщательного перемешивания отбирают пипеткой несколько проб, по 25 *мл* каждая, перенося их в маленькие колбы (емкостью 50—100 *мл*).

Отмеренные аликвотные части раствора выпаривают каждую до объема 10 *мл*. Затем прибавляют несколько кристалликов NH_4CNS и немного сульфита натрия и нагревают при 80—90° до тех пор, пока окраска раствора не станет чисто зеленой. По охлаждении растворов всыпают в каждую колбочку по 1 *г* пирофосфата натрия, прибавляют по одной капле фенолфталеина и нейтрализуют аммиаком (12%-ным раствором), приливая его по каплям до появления розовой окраски. Тогда вводят по 5 *г* NH_4CNS, разбавляют содержимое каждой колбы до 15 *мл*, хорошо взбалтывают, приливают по 15 *мл* чистого ацетона и одну-две капли раствора аммиака. Затем энергично встряхивают 1—2 мин. Содержимое каждой колбочки разделяется при этом на два слоя: сверху — ацетоновый слой голубого цвета, внизу — густая масса зеленого цвета.

Оставляют колбочки на 2—3 мин. для более полного разделения слоев и сливают верхние слои в градуированные пробирки Эггерца емкостью по 30 *мл*. При этом надо полностью перенести верхний слой в пробирку; если при этом в пробирку попадает немного нижней зеленой массы, она не помешает дальнейшему определению.

Для сравнения полученных голубых окрасок со стандартом поступают следующим образом. В отдельной колбочке растворяют 3 *г* роданистого аммония в 12—13 *мл* воды; приливают 15 *мл* ацетона, одну каплю аммиака, переносят раствор в пробирку Эггерца и прибавляют из микробюретки небольшими порциями стандартный раствор хлористого кобальта до тех пор, пока окраска раствора в этой пробирке не сравняется с окраской исследуемых растворов. После каждого добавления стандартного раствора жидкость в пробирке надо тщательно перемешивать. Сравнивать окраску следует на белом фоне.

Определение меди, серы, углерода

Содержание меди определяют внутренним электролизом, как в металлическом кобальте. Содержание углерода и серы определяют, как в сталях.

В. АНАЛИЗ ШЛАКОВ

Шлаки, получающиеся в результате выплавки железа, чугуна, сталей в качестве отхода металлургического процесса, представляют собой твердое вещество — сложные силикаты. В зависимости от характера выплавляемого металла шлаки разделяются на основные, содержащие низкий процент кремневой кислоты и высокий процент окиси кальция, и кислые (например, бессемеровский шлак), содержащие много кремневой кислоты и мало окиси кальция.

Анализ типичных шлаков приведен в табл. 9.

Таблица 9

Наименование шлака	Химический состав в %								
	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Ca O	MgO	$FeO+Fe_2O_3$	MnO	CaS	F
Бессемеровский	58,0	—	3,00	0,30	0,20	20,00	18,00	—	—
Мартеновский	22,00	1,50	3,00	43,00	3,00	10,00	12,00	0,50	0,25
Доменный	33,00	—	10,04	8,00	2,00	0,5	1,50	5,00	—

По химическому составу шлаки разделяются на обыкновенные, без легированных примесей, и специальные шлаки, получающиеся при вы-

плавке специальных чугунов и легированных сталей. В специальных шлаках присутствуют, в зависимости от состава шихты выплавляемой специальной стали, соединения вольфрама, хрома, никеля, кобальта, молибдена и др.

Отбор пробы

Для химического анализа от шлаков отбирают среднюю пробу, как обычно; большие куски разбивают молотом на наковальне, а малые истирают в металлической ступке в порошок; окончательное измельчение производят в агатовой ступке, так, чтобы не чувствовалось отдельных крупинок при растирании порошка пальцами рук.

Измельчение производят вручную или при помощи механических приспособлений. Измельченную пробу просеивают через сито с 50 отверстиями на 1 *см*². Оставшиеся крупные частицы снова измельчают.

I. АНАЛИЗ ОБЫКНОВЕННЫХ ШЛАКОВ

В простых шлаках последовательно из одной навески определяют SiO_2, Fe_2O_3, Mn_3O_4, P_2O_5, Al_2O_3, CaO, MgO и из отдельных навесок — углерод, серу, фтор.

Шлак разлагают соляной кислотой, и, если остается нерастворимый остаток, то его сплавляют с содой. Выделяют кремневую кислоту после двукратного выпаривания солянокислого раствора и подсушивания остатка при 135°.

Фильтрат переливают в мерную колбу на 250—500 *мл*. В одной порции этого раствора определяют Fe_2O_3, Al_2O_3 и т. д. Для определения фосфора берут отдельную порцию раствора. По удалении $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и др. в полученном растворе осаждают кальций, а в фильтрате после отделения кальция осаждают магний.

Определение SiO_2 в шлаках, разлагаемых кислотами

2—3 *г* тонкоизмельченного и просеянного шлака помещают в стакан емкостью 500 *мл* или же большую фарфоровую чашку и при помешивании приливают 50 *мл* горячей воды, а затем 40—60 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Раствор нагревают (но не кипятят) до полного растворения пробы и окисляют 3—5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, приливая последнюю по каплям. После этого раствор выпаривают досуха, а затем сухой остаток выдерживают на плите при 135° не менее 20 мин. Высушивание при более высокой температуре нежелательно, потому что могут образоваться труднорастворимые основные соли железа и алюминия.

Сухой остаток смачивают 10—15 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и затем 20 *мл* горячей воды. По растворении солей выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают через 11-сантиметровый фильтр и промывают 1%-ной соляной кислотой до исчезновения реакции на железо (проба с роданистым аммонием). Затем осадок промывают водой до исчезновения реакции на ион хлора (2—3 *мл* промывных вод подкисляют азотной кислотой и добавляют 2%-ный раствор азотнокислого серебра; мути не должно появляться). Фильтрат и промывные воды снова выпаривают досуха в том же стакане или чашке. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и водой. Кремневую кислоту выделяют вторично таким же образом, как и первый раз.

Осадки кремневой кислоты *1* и *2* помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают и сжигают фильтр на небольшом пламени горелки, после чего прокаливают тигель в электрическом муфеле при

1000—1100° до полного побеления осадка. После прокаливания тигель охлаждают и взвешивают. Осадок смачивают в тигле несколькими каплями воды, прибавляют три капли серной кислоты (1 : 1) и 2—3 *мл* плавиковой кислоты и выпаривают досуха. Затем тигель прокаливают в муфеле 10 мин., снова охлаждают тигель и взвешивают.

Разность в весе тигля до и после обработки плавиковой и серной кислотами соответствует чистому весу SiO_2, улетучившейся в виде SiF_4.

д) Определение кремния в шлаках, не разлагаемых кислотами (Разложение шлака сплавлением)

Шлаки, не разлагаемые кислотами, сплавляются с содой или смесью соды и поташа. Сплавление шлака может быть произведено с пиросернокислым калием.

1 *г* тонкоизмельченного шлака, высушенного при 105°, смешивают в платиновом тигле с 8 *г* углекислого натрия или смеси калий-натрий углекислых и сплавляют 1,5—2 часа на паяльной горелке. Сплав выщелачивают 100—150 *мл* горячей воды, подкисляют соляной кислотой уд. в. 1,19 до кислой реакции и выпаривают раствор досуха. Остаток выдерживают 1 час при 135°.

К охлажденному осадку прибавляют 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 60 *мл* горячей воды. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают, промывают последовательно соляной кислотой (2 : 100) и горячей водой. Фильтрат и промывные воды вторично выпаривают досуха. Остаток снова смачивают соляной кислотой, разбавляют горячей водой, отфильтровывают выделившийся осадок кремневой кислоты и промывают его разбавленной соляной кислотой и водой, как в первом случае.

В дальнейшем сжигание соединенных осадков кремневой кислоты и обработку плавиковой кислотой производят, как описано для растворимых в кислотах шлаков.

Определение суммы Al_2O_3, Fe_2O_3, P_2O_5 и др.

(Осаждение аммиаком)

Весь фильтрат и промывные воды по удалении кремния переливают в мерную колбу емкостью 500 *мл*, отбирают после тщательного перемешивания 100 *мл* раствора в стакан емкостью 300 *мл*, нагревают до кипения, прибавляют аммиака до слабого запаха и 0,5—1 *г* персульфата аммония, предварительно растворенного в небольшом количестве воды. После этого добавляют еще несколько капель аммиака и нагревают не более 1 мин.

В осадок выпадают гидроокиси железа, алюминия, а также гидрат двуокиси марганца и фосфаты железа и алюминия:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

В присутствии больших количеств железа и алюминия образуется также нерастворимая фосфорножелезная или алюминиевая соль:

$$FeCl_3 + H_3PO_4 + 3NH_4OH = FePO_4 + 3NH_4Cl + 3H_2O$$

Полученный осадок гидроокисей железа, алюминия и марганцеватистой кислоты отфильтровывают через 11-сантиметровый фильтр с белой

лентой, промывают 2%-ным раствором NH_4Cl и горячей водой, прокаливают и взвешивают сумму окислов

$$Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Mn_3O_4 + P_2O_5 \text{ (а также CaO и MgO)}$$

Осадок полученных окислов адсорбирует соли магния и кальция. Поэтому рекомендуется до прокаливания гидроокисей металлов (Fe, Al и Mn) растворить осадок на фильтре в горячей соляной кислоте (1 : 1) и повторить осаждение аммиаком. Для определения в отдельности элементов полученный осадок сжигают, охлаждают, взвешивают, затем сплавляют с пиросернокислым калием, сплав извлекают водой и раствор переливают в мерную колбу. Затем для определения железа, марганца и др. отбирают отдельные порции раствора. Так как метод сплавления с пиросернокалиевой солью длителен, то для более быстрого определения фосфора, железа и др. анализ проводят также путем отбора отдельных порций раствора от основного фильтрата по удалении из него кремневой кислоты.

Определение железа

Отдельную порцию солянокислого раствора нагревают до кипения и осаждают аммиаком гидроокись железа. Определение железа заканчивают по методу Циммермана-Рейнгардта (см. ниже метод определения окиси и закиси железа).

Определение марганца

Марганец в обыкновенных шлаках определяют:
а) по персульфатному методу,
б) по методу Фольгарда-Вольфа.

а) Персульфатный метод

Часть солянокислого фильтрата по удалении кремния выпаривают до объема 5 *мл*, приливают 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и снова выпаривают до образования сиропа. После этого прибавляют 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и 10 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 и снова выпаривают до начала появления паров SO_3. Заканчивают определение обычным персульфатным способом.

б) Определение марганца по методу Фольгарда-Вольфа

Часть солянокислого фильтрата, полученного после выделения кремневой кислоты, отбирают в мерную колбу емкостью 500 *мл* и в горячем растворе осаждают железо окисью цинка. При этом марганец остается в растворе, а железо выпадает в осадок.

Раствор нагревают до кипения и титруют 0,1 *N* раствором перманганата. Содержание марганца вычисляют по количеству перманганата, затраченного на титрование. Реакция окисления двухвалентного марганца до четырехвалентного протекает по уравнению

$$3MnCl_2 + 2ZnO + 2KMnO_4 = 2KCl + 2ZnCl_2 + 5MnO_2$$

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Окись цинка, предварительно прокаленная в муфеле: для приго-

товления суспензии тонкоизмельченную окись цинка переносят в стакан и прибавляют при постоянном перемешивании воду до тех пор, пока не образуется масса, которую легко можно переливать.

4. 0,1 *N* раствор перманганата: 3,2 *г* перманганата растворяют в 100 *мл* воды, полученный раствор переливают в мерную колбу на 1 *л* и затем доводят водой до метки.

Титр раствора перманганата может быть установлен: по стали-нормали или по нормали ферромарганца, для чего растворяют навеску эталона и полученный раствор проводят по всем операциям хода анализа, изложенного ниже.

Ход анализа

По удалении кремния из солянокислого раствора весь фильтрат с промывными водами собирают в мерную колбу на 250 или 500 *мл* и доливают водой до метки. После тщательного перемешивания отбирают часть раствора в 50 или 100 *мл*, переливают в мерную колбу на 500 *мл*, раствор нагревают до кипения и осаждают железо взмученной окисью цинка. Окись цинка приливают до выпадения гидроокиси железа. Признаком конца осаждения служат помутнение жидкости и образование кружка белых частичек непрореагировавшей окиси цинка на дне колбы.

По охлаждении раствора доливают колбу водой до метки и тщательно перемешивают. Через сухой фильтр отбирают половину объема в эрленмейеровскую колбу емкостью 750 *мл*, добавляют снова немного окиси цинка и горячий раствор титруют перманганатом. При титровании раствор тщательно перемешивают и ставят колбу в наклонное положение для лучшего наблюдения за концом титрования, который узнается по появлению розового окрашивания, не исчезающего при отстаивании осадка.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mn} = \frac{a \cdot T_{\text{Mn}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*;

T_{Mn} — титр перманганата, выраженный в граммах марганца.

Определение окиси алюминия

Содержание окиси алюминия в шлаке определяют по разности между общим содержанием окислов ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) + $Mn_3O_4 + P_2O_5$ и суммой окислов, найденной из отдельных навесок или из отдельных порций солянокислого фильтрата без окиси алюминия. Алюминий может быть определен с помощью фосфата аммония (см. анализ ферросилиция).

Определение фосфора

Содержание фосфора обычно невелико. Содержание фосфорной кислоты в шлаках редко достигает 2–3%.

Фосфорную кислоту в шлаках определяют из аликвотной части раствора после удаления кремния; чаще берут отдельные навески. Фосфор осаждают в виде комплексной фосфорномолибденовоаммониевой соли [$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$], как в сталях и чугунах.

Так как фосфор в шлаках присутствует в виде фосфорной кислоты, то перманганатом фосфор не окисляют. При содержании P_2O_5 больше

2% навеску берут в 0,3—0,5 *г*; если ниже 0,1%, то навеску увеличивают до 5 *г*.

Навеску шлака помещают в фарфоровую чашку, покрытую часовым стеклом, и разлагают последовательно горячей водой и азотной кислотой, как описано при определении кремневой кислоты. По растворении в азотной кислоте раствор выпаривают досуха. Остаток смачивают 15—20 *мл* крепкой соляной кислоты и разбавляют раствор 40 *мл* воды; когда соли растворятся, отфильтровывают в колбу емкостью 500 *мл*; осадок промывают на фильтре сперва разбавленной соляной кислотой, а потом горячей водой.

Общий объем фильтрата должен быть не более 150 *мл*; к нему приливают аммиак до начала образования осадка, который вновь растворяют в азотной кислоте уд. в. 1,4. Избытка азотной кислоты следует избегать. После нейтрализации азотной кислоты фильтрат сгущают выпариванием до объема 100 *мл* и, если содержание фосфора в шлаках невелико, прибавляют 20 *мл* 50%-ного раствора азотнокислого аммония. Затем в растворе, нагретом до 60°, осаждают фосфор 50—70 *мл* молибденовой жидкости, сильно перемешивают и оставляют стоять 2 часа. При малом содержании фосфора время отстаивания осадка удлиняют до 4—6 час. Осадок фосфорномолибденовой соли отфильтровывают и промывают таким же путем, как при анализе стали или чугуна.

Определение фосфора может быть закончено весовым или объемным путем, как в сталях. Для пересчета на пятиокись фосфора (P_2O_5) полученную величину фосфора умножают на фактор 2,29.

Определение железа и его окислов

В шлаках определяют общее содержание железа и отдельно окись, закись железа и металлическое железо.

Определение общего содержания железа

Общее содержание железа определяют обычно осаждением аммиаком из фильтрата, по удалении кремния.

Солянокислый фильтрат, полученный после удаления кремния, собирают в мерную колбу на 1 *л*. Часть солянокислого раствора, соответствующую навеске 0,25—0,4 *г*, помещают в стакан емкостью 750 *мл*, раствор нагревают до кипения и осаждают железо аммиаком. Раствор с выпавшим осадком гидроокиси железа кипятят одну минуту, отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором хлористого аммония и растворяют на фильтре горячей разбавленной соляной кислотой.

Определение железа заканчивают титрованием по методу Джонса или иодометрически.

Определение закиси железа

Сущность метода основывается на том, что закись железа, содержащаяся в шлаке, растворяется в соляной или серной кислоте без доступа воздуха, не окисляясь.

Образовавшиеся сернокислые или хлористые соли закисного железа (в зависимости от взятой кислоты) титруют перманганатом. Реакции протекают по уравнениям:

$$FeO + H_2SO_4 = H_2O + FeSO_4$$

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Содержание закиси железа в шлаке рассчитывают по количеству перманганата, затраченного на титрование.

Необходимые растворы и оборудование

1. Серная кислота (1 : 3).
2. Сода.
3. 0,1 *N* раствор перманганата.
4. Соляная кислота уд. в. 1,19.
5. Смесь Рейнгардта: 200 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ растворяют в 1000 *мл* воды, добавляют 400 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7, 400 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и 1200 *мл* воды.

Вместо фосфорной кислоты можно употребить фосфорнокислый натрий: 67 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ и 167 *г* фосфорнокислого натра растворяют в 500 *мл* воды и 167 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84; раствор доливают водой до объема 1 *л*.

Описание прибора. Для определения закиси железа в шлаках пользуются колбой Эрленмейера емкостью 500 *мл*, снабженной пробкой с воронкой (контакт Геккеля). В воронку наливают насыщенный раствор двууглекислого натрия.

При отсутствии указанной воронки применяют эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную резиновой пробкой с трубкой, согнутой под прямым углом (см. фиг. 14). Свободный конец трубки опускают в стакан, содержащий насыщенный раствор двууглекислого натрия.

Ход анализа

Навеску тонкоизмельченного шлака в 1 *г* помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*, бросают в нее кусочек плавленной соды в виде горошины и приливают 100 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Колбу закрывают трубкой, снабженной контактом Геккеля, или согнутой под прямым углом трубкой, свободный конец которой опускают в содовый раствор.

Когда сода растворится и выделившаяся из нее углекислота вытеснит весь воздух из колбы, раствор кипятят в течение непродолжительного времени, затем охлаждают, не обращая внимания на неразложившийся[1] шлак.

К охлажденному раствору прибавляют 30 *мл* смеси Рейнгардта и титруют 0,1 *N* раствором перманганата до появления неисчезающего розового окрашивания.

При анализе шлаков, растворимых в кислотах, удобнее растворять навеску в серной кислоте (1 : 3).

Содержание закиси железа вычисляют по формуле

$$\% \, FeO = \frac{a \cdot 0{,}00718 \cdot k \cdot 100}{m},$$

где a — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;
k — поправка на нормальность раствора перманганата;
m — навеска в *г*.

1 *мл* точно 0,1 *N* раствора перманганата соответствует 0,00718 *г* закиси железа.

---

[1] При остывании колбы раствор соды ($NaHCO_3$) будет подниматься по трубке и вливаться в колбу; образующаяся при этом углекислота выталкнет его обратно в стакан, и это будет повторяться много раз до охлаждения раствора.

Определение металлического железа

Содержание металлического железа в шлаках определяют различными способами; из них наиболее употребительны:

а) метод окисления металлического железа нейтральным раствором хлорной ртути (сулемы);

б) метод отбора металлического железа магнитом.

Первый способ. Метод основан на окислении металлического железа нейтральным раствором хлорной ртути (сулемы).

Реакция протекает по уравнению

$$Fe + Hg^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + Hg$$

с образованием двухвалентного железа и металлической ртути наряду с некоторым количеством каломели. Окислы железа остаются при этом неизменными.

Содержание металлического железа вычисляют по количеству перманганата, затраченного на титрование образовавшегося хлористого железа.

Необходимые растворы

1. Сулема — насыщенный раствор или в твердом виде.
2. Серная кислота (1 : 3).
3. 0,1 *N* раствор перманганата.
4. Смесь Рейнгардта (см. определение закиси железа в шлаках).

Описание прибора. Эрленмейеровскую колбу емкостью 250—500 *мл* закрывают резиновой пробкой с тремя отверстиями, в одно из которых введена трубка, согнутая под прямым углом и доходящая почти до дна колбы. Через эту трубку подводится углекислота из баллона или аппарата Киппа. В аппарате Киппа углекислота добывается действием соляной кислоты на мрамор.

Во второе отверстие резиновой пробки вставляется капельная воронка. Через третье отверстие пробки пропускается трубка, согнутая под прямым углом. Эта трубка служит для отвода газа, и потому конец ее должен находиться над жидкостью в колбе.

Ход анализа

1 *г* тонкоизмельченного шлака помещают в сухую эрленмейеровскую колбу емкостью 250—500 *мл* и добавляют 10 *г* порошкообразной сулемы. Из колбы удаляют кислород, пропуская не менее 10 мин. углекислоту через всю установку. Затем, добавив 100 *мл* воды из капельной воронки, перемешивают содержимое колбы и нагревают до кипения и после этого нагревают еще 5 мин. Раствор охлаждают, не прерывая струи углекислоты.

Затем колбу открывают, содержимое колбы вместе с осадком переливают в мерную колбу на 250 *мл*, споласкивают колбу прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой и раствор доводят водой до метки.

Через сухой складчатый фильтр из неплотной бумаги отбирают часть раствора, равную 100 *мл*. Раствор переливают в коническую колбу емкостью 1 *л*, куда предварительно наливают смесь из 400 *мл* воды, 10 *мл* раствора Рейнгардта и 20 *мл* серной кислоты (1 : 3). Раствор перемешивают и немедленно титруют 0,1*N* раствором перманганата до появления неисчезающего розового окрашивания.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*;

T_{Fe} — титр перманганата, выраженный в граммах железа.

Второй способ. Металлическое железо можно определить также путем отбирания его магнитом, для чего из 100 *г* тщательно истертого шлака отбирают магнитом металлическое железо, взвешивают его и относят к 100 *г* взятой навески.

Содержание окиси железа вычисляют по разности между общим содержанием железа и определенным из отдельных навесок 1) количеством закиси железа и 2) металлического железа.

В таком случае содержание окиси железа вычисляют по формуле

$$a - (b + c) \cdot T_{\text{Fe}}\, 1{,}429,$$

где a — количество 0,1 N раствора перманганата в *мл*, затраченного на титрование общего содержания железа из навески шлака в 1 *г*;

b — количество 0,1 N раствора перманганата в *мл*, затраченного при определении закиси железа из навески шлака в 1 *г*;

c — количество 0,1 N раствора перманганата в *мл*, затраченного при определении содержания металлического железа в 1 *г* шлака;

T_{Fe} — титр перманганата, выраженный в граммах железа;

1,429 — фактор пересчета железа на окись его.

Определение кальция

По удалении $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и др. фильтрованием в полученном фильтрате определяют кальций осаждением щавелевокислым аммонием. Реакция протекает по следующему уравнению:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

Осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают, промывают, растворяют в серной кислоте и титруют перманганатом образовавшуюся щавелевую кислоту:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Содержание кальция вычисляют по количеству щавелевой кислоты, связанной с кальцием.

Ход анализа

Аммиачный раствор помещают в стакан емкостью 500 *мл*, нейтрализуют соляной кислотой в присутствии трех капель метилоранжа и добавляют 5 *мл* избытка концентрированной соляной кислоты. В холодный раствор приливают 50 *мл* 6%-ного горячего раствора щавелевокислого аммония.

Раствор нагревают до 80°. После этого к нему прибавляют по каплям, при помешивании, разбавленный аммиак (1 : 1) до перехода окраски раствора из красной в желтую. Раствор оставляют стоять при комнатной температуре 1 час и затем фильтруют через 11-сантиметровый бумажный фильтр. Осадок промывают 5 раз холодным 0,1%-ным

раствором щавелевокислого аммония и растворяют на фильтре в 50 *мл* горячей разбавленной (1 : 100) соляной кислоты.

Полученный раствор с промывными водами разбавляют до объема 200 *мл*. Затем к раствору добавляют 20 *мл* щавелевокислого аммония, нагревают раствор до 80—90° и снова осаждают кальций, прибавляя разбавленный раствор аммиака, как при первом осаждении.

Раствор с осадком оставляют 1—2 часа отстаиваться, осадок отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают холодным 0,1%-ным раствором щавелевокислого аммония. Фильтраты и промывные воды от первого и второго осаждений сохраняют для определения в них магния. Дальнейшее определение кальция ведется весовым или объемным методом.

Весовой метод (взвешивание осадка в виде окиси кальция)

Промытый осадок щавелевокислого кальция помещают во взвешенный платиновый тигель, озоляют фильтр при низкой температуре, а затем прокаливают на паяльной горелке 30 мин. Во время прокаливания тигель закрывают платиновой крышкой и только во время сильного каления крышку на мгновение приоткрывают для удаления двуокиси углерода.

Тигель, покрытый крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают[1]. Затем снова прокаливают 15 мин., охлаждают и взвешивают. Прокаливание производят в муфеле при 1100°.

Вместо платинового тигля применяют фарфоровый, и прокаливание производят также в муфеле при 1100°.

Содержание окиси кальция вычисляют по формуле

$$\% \text{ CaO} = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — привес окиси кальция в *г*;
m — навеска шлака в *г*.

Объемный метод

После промывания осадка щавелевокислого кальция 0,1%-ным раствором щавелевокислого аммония, его промывают холодной водой до исчезновения в промывных водах реакции на хлор-ионы. Следует избегать употребления большого количества воды. Промытый осадок помещают в стакан или колбу, где производилось осаждение кальция, растворяют в горячей серной кислоте (1 : 5) вместе с фильтром и тщательно перемешивают жидкость до превращения фильтра в кусочки. Раствор разбавляют водой так, чтобы на каждые 100 *мл* раствора приходилось 5 *мл* серной кислоты.

Нагретый до 80° раствор медленно титруют 0,1 N раствором перманганата до появления неисчезающей розовой окраски. Перед титрованием кальция устанавливают соотношение растворов щавелевой кислоты и перманганата, причем в отмеренный объем щавелевой кислоты кладут изорванный фильтр, добавляют серную кислоту, подогревают и титруют.

Содержание окиси кальция вычисляют по формуле

$$\% \text{ CaO} = \frac{T \cdot a \cdot 100}{m},$$

[1] Прокаленный осадок CaO всегда взвешивают вместе с крышкой, чтобы избежать повышенных результатов вследствие поглощения осадком влаги и углекислоты из воздуха.

где a — количество перманганата, израсходованного на титрование, в *мл*;

m — навеска в *г*;

T_{CaO} — титр перманганата, выраженный в граммах окиси кальция.

1 *мл* точно 0,1 N раствора перманганата соответствует 0,0028 окиси кальция (титр перманганата по железу умножают на фактор 0,5014).

Определение магния

Магний в шлаках определяют двумя методами:

а) осаждением фосфорнокислым аммонием и

б) осаждением ортооксихинолином.

Сущность фосфорнокислого метода заключается в том, что в аммиачном растворе магний осаждают фосфорнокислым аммонием или натрием в виде фосфорнокислого магния:

$$MgCl_2 + (NH_4)_3PO_4 = MgNH_4PO_4 + 2NH_4Cl.$$

Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают в виде $Mg_2P_2O_7$.

$$2Mg(NH_4)PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Во втором случае магний выделяют из аммиачного раствора с помощью ортооксихинолина в виде оксихинолата магния. Реакция осаждения магния может быть выражена следующим уравнением:

$$MgCl_2 + 2C_9H_7ON = Mg(C_9H_6ON)_2 + 2HCl$$

Определение заканчивают прокаливанием промытого осадка комплексного соединения магния в фарфоровом тигле до окиси магния или объемным путем бромометрическим титрованием (о бромометрическом титровании см. методику определения молибдена и алюминиевые сплавы).

Фосфатный метод (весовой)

Соединенные фильтраты, оставшиеся после отделения кальция, упаривают до объема 100—150 *мл*. Раствор затем нагревают до кипения, прибавляют соляной кислоты до кислой реакции на лакмус, затем прибавляют при помешивании 10—12 *мл* 10%-ного раствора фосфорноаммониевой соли и тотчас добавляют 1% аммиака, так, чтобы объем жидкости увеличился на одну треть.

Раствор снова тщательно перемешивают и оставляют отстаиваться на 4 часа или, лучше, на ночь. Особенно при малом содержании магния необходимо продолжительное отстаивание раствора.

Холодный раствор фильтруют через 7-сантиметровый фильтр и промывают осадок разбавленным аммиаком (1 часть 10%-ного аммиака и 3 части воды).

Промывание аммиаком производят 7—10 раз, пока проба промывных вод (15 капель), подкисленная азотной кислотой, не перестанет давать мути с каплей 1%-ного раствора азотнокислого серебра.

Осадок вместе с фильтром предварительно высушивают в сушильном шкафу, затем кладут во взвешенный фарфоровый тигель, смачивают насыщенным раствором азотнокислого аммония для ускорения выгорания углерода и постепенно нагревают на маленьком пламени горелки, не давая бумаге загораться.

Когда весь фильтр обуглится, нагревание усиливают и, наконец, прокаливают на паяльной горелке, держа тигель полуоткрытым. Прока-

ливание производят до побеления осадка и получения постоянного веса.

Содержание окиси магния вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mg} = \frac{a \cdot 0{,}3621 \cdot 100}{m},$$

где a — привес пирофосфорнокислого магния в *г*;
m — навеска, соответствующая объему взятого раствора;
0,3621 — фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на MgO.

Примечания. 1. Прокаливать осадок фосфорнокислого магния в платиновых тиглях не рекомендуется во избежание образования фосфористой платины и порчи тигля.

2. Необходимо прокаливать осадок пирофосфорнокислого магния до постоянного веса, хотя цвет осадка может быть серым, но результаты анализа магния получатся правильными.

3. Осадок пирофосфата магния растворяют в азотной кислоте и полученный раствор проверяют на содержание марганца персульфатным методом. При нахождении марганца вводят поправку.

Осадок магнийфосфатаммония, выделенный по описанному выше способу и промытый разбавленным аммиаком, высушивают от избытка аммиака в сушильном шкафу при 50—60° в течение 20 мин. Затем фильтр вместе с осадком кладут в колбу Эрленмейера на 500 *мл*, содержащую 50 *мл* дистиллированной воды. Стеклянной палочкой разрывают фильтр, добавляют в присутствии индикатора — метилоранжа 50—80 *мл* 0,1 *N* раствора серной кислоты и оттитровывают избыток кислоты 0,1 *N* раствором щелочи при тщательном перемешивании.

1 *мл* 0,1*N* H_2SO_4 соответствует 0,001216 *г* Mg. Фактор пересчета Mg на MgO —1,66.

Определение серы

В шлаках сера содержится в виде сульфидов CaS и в виде сульфатов $CaSO_4$. Чаще определяют общее содержание серы. В некоторых случаях определяют отдельно сульфидную и сульфатную серу.

а) Метод сжигания

Определение серы сжиганием производят по методу Касслера. Предварительно материал тщательно измельчают и просеивают. Затем берут навеску шлака в 1 *г*, перемешивают с 2 *г* стружки электролитного железа и помещают в лодочку для сжигания. Печь нагревают до 1300—1350°. Вся сера, находящаяся в шлаках, окисляется до сернистого ангидрида, который поглощается водой. Содержание серы вычисляют по количеству иода, затраченного на титрование образовавшейся сернистой кислоты. Титр раствора иода устанавливают по сталинормали. Металлическое железо, применяемое как плавень, проверяют предварительно на содержание в нем серы и при расчетах содержания серы в шлаках вводят поправку.

б) Осаждение хлористым барием

Сернистый кальций при обработке бромной водой и соляной кислотой или при сплавлении с содой образует растворимый сернокислый натрий. При добавлении к подкисленному раствору хлористого бария выпадает осадок сернокислого бария по реакции

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2NaCl.$$

Осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают, как сернокислый барий. Разложение пробы производят: а) растворением пробы бромной водой и соляной кислотой и б) сплавлением пробы с содой.

Ход анализа

Способ I. Навеску шлака в 1 *г* (предварительно измельченного, просеянного и высушенного при 105°) взбалтывают в стакане с 30—40 *мл* воды, а потом приливают 80 *мл* насыщенной бромной воды.

Смесь оставляют на 3 часа отстаиваться при комнатной температуре. Затем прибавляют по 2 *мл* соляную кислоту (1 : 1) при помешивании до полного разложения навески. Раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 15 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и снова выпаривают. Остаток обливают 40 *мл* воды. Когда соли растворятся, фильтруют и промывают разбавленной соляной кислотой, содержащей 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 на 1 *л* воды.

Фильтрат с промывными водами доводят до объема в 400 *мл*. Раствор нагревают до кипения и приливают 10 *мл* горячего 10%-ного раствора хлористого бария. Осадок оставляют в теплом месте отстаиваться. После этого отфильтровывают его через плотный беззольный фильтр и промывают теплой разбавленной соляной кислотой, содержащей 20 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 на 1 *л* воды.

Фильтр вместе с осадком сжигают в платиновом тигле. Остаток обрабатывают в тигле плавиковой кислотой для удаления захваченной кремневой кислоты и потом снова прокаливают при температуре светлого каления до постоянного веса.

Способ II. Если шлак не растворяется в кислотах, то его сплавляют с содой следующим образом.

Навеску в 1 *г* тонкоизмельченного, просеянного и высушенного при 105° шлака сплавляют в платиновом тигле с 6 *г* соды и 0,5 *г* селитры или в железном тигле с 8 *г* смеси углекислых калий-натрия и 5 *г* перекиси натрия.

Если сплавление производят на горелке, то тигель плотно вставляют в асбестовый картон размером примерно 10×10 *см*. Кольцо штатива ставят в наклонном положении вместе с тиглем. Асбестовый щит препятствует попаданию в тигель сернистого газа и других продуктов горения светильного газа. Затем тигель со сплавом ставят в стакан и сплав выщелачивают 100 *мл* горячей воды; тигель вынимают из стакана и споласкивают водой. Раствор переливают в мерную колбу на 400 *мл*, по охлаждении доводят объем водой до метки, перемешивают содержимое колбы и через сухой фильтр отбирают 250 *мл* раствора и слабо подкисляют его соляной кислотой. После разбавления раствора до 400 *мл* и нагревания до кипения осаждают серу хлористым барием, как описано выше.

Содержание серы вычисляют по формуле

$$\% S = \frac{a \cdot 0{,}1373 \cdot 100}{m},$$

где a — привес сернокислого бария в *г*;

m — навеска в *г*;

0,1373 — фактор пересчета сернокислого бария на серу.

Глухим опытом проверяют реактивы на содержание в них серы и при расчете вводят соответствующую поправку.

Определение сульфидной серы

Содержание сульфидной серы определяют мокрым способом по Шульте.

Сернистый кальций, содержащийся в свежих шлаках, легко разлагается кислотами с образованием сероводорода.

Анализ производят следующим путем. Навеску шлака в 3—5 *г* по-

мещают в колбу аппарата Шульте, обливают ее 50 *мл* воды, пропускают струю углекислоты и нагревают колбу. Необходимо следить за тем, чтобы шлак не лежал плотным слоем. После этого приливают 100 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,12. В поглотительные склянки наливают по 50 *мл* уксуснокислого кадмия. Определение серы заканчивают весовым или объемным путем, как в сталях.

Сульфидная сера в шлаках может быть определена по разности между общим содержанием серы и серы сульфатной.

Сульфидная сера, присутствующая в шлаках, обычно перечисляется на сернистый кальций, для чего процентное содержание сульфидной серы умножают на фактор 2,25.

Кальций, связанный с серой в виде сульфида, перечисляют на CaO, умножая процентное содержание серы на 1,75 и вычитая полученный результат из общего процентного содержания CaO.

Определение сульфатной серы

2 *г* шлака помещают в стакан емкостью 300 *мл*, взмучивают с 50 *мл* воды и добавляют небольшими порциями 40 *мл* соляной кислоты (1 : 1) при комнатной температуре. Жидкость в стакане все время непрерывно помешивают. Когда проба полностью разложится, стакан с раствором ставят на плиту и выпаривают досуха. Остаток высушивают при 135° в течение 1 часа. Затем обливают 10 *мл* соляной кислоты в 100 *мл* горячей воды. По растворении солей фильтруют раствор и осадок промывают. В фильтрате осаждают серу хлористым барием, как описано выше (см. определение общего содержания серы).

Определение углерода

Углерод в шлаках находится в свободном состоянии, в виде карбидов и в виде углекислоты.

Определение общего содержания углерода

1 *г* шлака, предварительно тонко измельченного и высушенного при 105°, помещают в лодочку и сжигают в печи Марса, как при анализе сталей.

Определение свободного углерода

1 *г* или больше шлака, в зависимости от предполагаемого содержания углерода, взмучивают в горячей воде и растворяют при кипячении в соляной кислоте уд. в. 1,19 с добавлением нескольких капель плавиковой кислоты. После разбавления водой нерастворимый осадок отфильтровывают через прокаленный асбест, промывают горячей соляной кислотой (1 : 3) и затем горячей водой для отмывания от кислоты.

Осадок укладывают в фарфоровую лодочку и после высушивания при 105° прокаливают в печи Марса так же, как графит в чугунах.

Разница между общим содержанием углерода и количеством свободного углерода может быть рассмотрена, как карбид кальция. Для пересчета на карбид кальция полученную величину углерода умножают на фактор 2,67.

Анализ шлаков, содержащих фтор

В шлаках, содержащих фтор, определение некоторых компонентов, например P_2O_5, Al_2O_3 и других, производят после предварительной от-

гонки фтора с серной и плавиковой кислотой. Для определения фтора и кремневой кислоты применяют специальные методы.

Определение марганца, углерода, хрома и других элементов производят, как в обыкновенных шлаках.

Определение фтора и кремневой кислоты

Шлаки сплавляют с углекислым натрием. В фильтрате водного раствора сплава выделяют кремневую кислоту с помощью углекислого аммония в нейтральной среде. Затем фтор осаждают из уксуснокислого раствора хлористым кальцием. Отфильтровывают осадок, прокаливают и взвешивают в виде фтористого кальция.

Ход анализа

Навеску шлака в 0,5—1 *г* в виде тонкого порошка хорошо смешивают с углекислым натрием и калием в платиновом тигле и осторожно в течение 1 часа сплавляют над пламенем газовой горелки. Не следует нагревать сплав выше 900° во избежание потерь фтора. Сплав выливают в сухую фарфоровую чашку. Остаток из тигля извлекают водой и присоединяют к основной массе. Чашку с содержимым нагревают при помешивании жидкости до полного разложения сплава, проверяют на отсутствие несплавившихся частиц, помешивая стеклянной палочкой. Гидроокиси железа и марганца, окиси кальция, окиси магния и кремневую кислоту промывают декантацией водой, не перенося осадок на фильтр. Осадок, оставшийся в стакане, обливают 200 *мл* горячей воды, добавляют 2 *г* углекислого натрия и кипятят раствор 2 мин. Раствор оставляют отстаиваться. Затем фильтруют через тот же фильтр и осадок промывают 8—10 раз горячей водой. Фильтр с содержимым отставляют в сторону, как осадок *1*, для извлечения из него кремневой кислоты.

Фильтрат нейтрализуют азотной кислотой уд. в. 1,4 в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора до ослабления перехода окраски. При этом красный цвет не должен исчезать полностью. К раствору добавляют 5 *г* твердого углекислого аммония и кипятят до тех пор, пока запах аммиака станет лишь очень слабо заметным, и оставляют раствор на плите при температуре около 40° на 8—12 час. Образовавшийся осадок кремневой кислоты отфильтровывают через плотный фильтр, содержащий немного кашицы из фильтровальной бумаги, промывают теплым 0,5%-ным раствором углекислого аммония и оставляют для определения кремния, как осадок *2*.

Определение фтора

Фильтрат от осаждения углекислым аммонием подкисляют уксусной кислотой в закрытом стакане и при температуре кипения добавляют 25 *мл* 20%-ного раствора хлористого кальция. При этом весь фтор выпадает в осадок в виде фтористого кальция.

Раствор кипятят и после двухчасового отстаивания на горячей плите фильтруют через двойной фильтр, содержащий кашицу из фильтровальной бумаги, и промывают осадок сначала 4 раза холодной водой, содержащей 0,5 *г* хлористого кальция и 3 *мл* 80%-ной уксусной кислоты на 1 *л* воды, а затем 2 раза холодной водой.

Фильтр с осадком фтористого кальция обугливают в платиновом тигле.

Для отделения углекислых солей осадок растворяют в горячей раз-

бавленной уксусной кислоте. Фтористый кальций остается без изменения, известь превращается в уксуснокислую соль. Раствор выпаривают досуха. Сухую массу выщелачивают водой, фильтруют и промывают водой. Осадок переносят во взвешенный платиновый тигель, прокаливают до постоянного веса и взвешивают $CaF_2(SiO_2)$.

Для отделения кремневой кислоты от осадка обрабатывают содержимое тигля плавиковой кислотой (без серной кислоты). Раствор в тигле выпаривают досуха, прокаливают снова при 750° и взвешивают CaF_2.

Содержание фтора вычисляют по формуле

$$\% F = \frac{a \cdot 0{,}4867 \cdot 100}{m},$$

где a — привес фтористого кальция в *г*;
m — навеска в *г*;
0,4867 — фактор пересчета CaF_2 на фтор.

Определение фтора титрованием азотнокислым серебром

Шлак сплавляют с содой, как указано выше. Сплав выщелачивают горячей водой и фильтруют по окончании разложения. К фильтрату прибавляют 1 *г* ZnO, растворенной в 20 *мл* разбавленной азотной кислоты (1 : 9), кипятят 1 мин., фильтруют и тщательно промывают горячей водой. Осадок сохраняют для определения кремневой кислоты. К фильтрату прибавляют азотную кислоту до нейтральной реакции и выпаривают до объема 200 *мл*, наблюдая за тем, чтобы раствор оставался щелочным во время выпаривания. Нейтрализацию концентрированного раствора доводят до конца, прибавляя азотную кислоту (1 : 9) до очень слаборозовой окраски.

Затем прибавляют 1 *г* ZnO, растворенной в NH_4OH и $(NH_4)_2CO_3$ [1 *г* ZnO и 2 *г* $(NH_4)_2CO_3$ растворяют в 20 *мл* воды и 2 *мл* аммиака и нагревают на паровой бане до получения прозрачного раствора], и кипятят в покрытой часовым стеклом платиновой чашке до исчезновения запаха аммиака. Для этого обычно нужно кипятить раствор, пока его объем не уменьшится примерно до 50 *мл*. По удалении всего аммиака добавляют 50 *мл* горячей воды, перемешивают, дают постоять несколько минут, затем фильтруют и промывают осадок холодной водой. Осадок сохраняют для определения кремневой кислоты.

К фильтрату прибавляют две капли раствора индикатора бромфенолблау и 3 *мл* 10%-ного раствора хлористого калия, доводят объем раствора до 250 *мл*, прибавляют разбавленной азотной кислоты до появления желтой окраски и затем разбавленного едкого натра до перехода окраски в синий цвет. Прибавив 2 *мл* разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и 5 *г* твердого $Pb(NO_3)_2$, нагревают на паровой бане и по растворении азотнокислого свинца добавляют 5 *г* уксуснокислого натрия при тщательном перемешивании жидкости. Раствор оставляют стоять на водяной бане 30 мин. После этого оставляют раствор на 12 час. при комнатной температуре, потом декантируют через плотный фильтр. Осадок, стакан и фильтр промывают один раз холодной водой, затем пять раз холодным насыщенным раствором PbClF и еще раз холодной водой.

Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором производилось осаждение, превращают фильтр в бумажную массу, прибавляют 100 *мл* азотной кислоты (5 : 95) и нагревают на паровой бане до растворения осадка (достаточно 5 мин.). Прибавив затем небольшой избыток 0,2 *N* раствора $AgNO_3$, дают постоять полчаса на паровой бане, охлаждают до комнатной температуры, ограждая от дневного света, и фильтруют. Осадок промывают холодной водой и определяют в фильтрате $AgNO_3$, титруя титрованным раствором KCNS (титр раствора KCNS устанавливают сравнением с титрованным раствором $AgNO_3$ при тех же условиях, как и при проведении анализа; раствор готовят примерно 0,1 *N*), применяя в качестве индикатора 5 *мл* раствора железных квасцов (насыщенных).

Количество $AgNO_3$, найденное в фильтрате, вычитают из первоначально прибавленного количества. Разность соответствует количеству $AgNO_3$, затраченному на соединение с хлором из PbClF. Отсюда может быть вычислено содержание фтора (1 *мл* 0,2 *N* раствора $AgNO_3$ отвечает 0,0038 *г* фтора). Результаты определения фтора получаются удовлетворительными в пределах 0,01—0,1 *г* фтора.

Определение кремния

Осадок *1*, полученный при выщелачивании содового сплава, смывают с фильтра и растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и небольшом количестве перекиси водорода.

Раствор выпаривают 2 раза досуха, остаток обливают крепкой соляной кислотой и горячей водой. Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают и промывают разбавленной соляной кислотой и водой, как обычно (осадок *1*).

Полученный фильтрат используют для определения общего содержания окиси кальция и окиси магния. Последний осадок кремневой кислоты, а также осадок 2 прокаливают в одном тигле, взвешивают, обрабатывают плавиковой и серной кислотами и снова взвешивают; потеря в весе соответствует содержанию SiO_2.

Определение фосфорной кислоты

Навеску шлака в 2 *г* помещают в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 60 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и плавиковой кислоты по каплям до разложения шлака. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты.

По охлаждении в чашку приливают 30—40 *мл* воды, снова нагревают и переливают раствор в стеклянный стакан. К нагретому раствору добавляют 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 5 *мл* азотной для окисления железа и нагревание продолжают. Если на дне обнаружится осадок, то его отфильтровывают и промывают 4 раза горячей водой. Осадок сжигают в платиновом тигле и сплавляют со смесью углекислого калий-натрия. Сплав выщелачивают в горячей воде, фильтруют и полученный фильтрат присоединяют к главному фильтрату.

Соединенные фильтраты нагревают до кипения и добавляют к ним избыток аммиака. Фосфорная кислота осаждается вместе с гидроокисью железа; осадок отфильтровывают и промывают 4 раза горячей водой. Затем осадок смывают в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл* и растворяют в азотной кислоте. В полученном растворе осаждают фосфор с помощью молибденовокислого аммония обычным путем.

При анализе шлаков, бедных железом, но богатых фосфором, рекомендуется добавлять в раствор шлака хлорное железо, а затем осаждать аммиаком железо и фосфор.

Определение общего содержания серы

1—3 *г* шлака помещают в платиновый тигель и сплавляют с 8 *г* соды. Тигель защищают экраном от попадания серы из пламени светильного газа. Сплав выщелачивают в горячей воде.

Раствор подкисляют соляной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток смачивают соляной кислотой и выпаривание повторяют 2 раза. Наконец, остаток обливают 10 *мл* соляной кислоты и 100 *мл* горячей воды.

Выделившуюся кремневую кислоту отфильтровывают и в фильтрате осаждают серу хлористым барием, как обычно (описание метода см. выше).

Определение алюминия и железа

При определении алюминия и железа предварительно фтор отгоняют в виде SiF_4 обработкой навески шлака плавиковой и серной кислотами. 1 *г* шлака смачивают водой в платиновой чашке, а затем обрабатывают смесью 15 *мл* серной кислоты (1 : 4) и 20 *мл* плавиковой кислоты. Раствор нагревают до разложения пробы, а затем выпаривают до появления паров серной кислоты.

К охлажденному раствору добавляют снова 15 *мл* серной кислоты (1 : 1) и 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4. Раствор выпаривают снова

почти досуха, а затем прокаливают 1—2 мин. над горелкой. Остаток по охлаждении извлекают 50 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и переливают в стеклянный стакан; добавив еще 50 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, раствор кипятят до полного растворения солей.

Нерастворимый осадок отфильтровывают и промывают водой. Затем фильтр с осадком сжигают в платиновом тигле и сплавляют с пиросернокислым калием. Сплав извлекают водой и присоединяют к главному фильтрату. К полученному раствору добавляют 3 *мл* азотной кислоты; железо и алюминий осаждают аммиаком в присутствии метилрота.

Для более полного отделения железа и алюминия от марганца полученный осадок снова растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение аммиаком. Затем осадок растворяют на фильтре в горячей серной кислоте, раствор переливают в мерную колбу и доводят водой до метки. Из отдельных порций полученного раствора определяют алюминий с применением ртутного катода или фосфатным методом и железо титрованием по методу Джонса или иодометрически.

Определение марганца, хрома и других элементов во фтористых шлаках производят так же, как в обыкновенных шлаках.

Быстрый анализ растворимого шлака

Метод упрощен и ускорен по сравнению с обычным тем, что кремний и марганец определяют путем одновременного выпаривания раствора с азотной кислотой (метод Гампе) и, кроме того, по удалении гидроокисей (железа, алюминия) аммиаком магний осаждают оксихинолином из раствора, содержащего осажденный, но не отфильтрованный, щавелевокислый кальций. Одновременно с определением магния определяют кальций с помощью щавелевокислого аммония (объемным путем).

Примерный состав растворимого шлака, анализируемого по данному методу: 10—11% SiO_2; 23—25% MgO; 3,5% Al_2O_3; 4,5% Mn_3O_4; 43—45% CaO и 4% Fe_2O_3.

Определение кремния и марганца

Две навески шлака по 0,5 *г* помещают в стакан емкостью 500 *мл* и обливают сначала 20 *мл* горячей воды; образовавшиеся комки растирают стеклянной палочкой и прибавляют 20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2. Раствор выпаривают до малого объема. Остаток вновь обрабатывают 30 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и прибавляют 3 *г* бертолетовой соли; раствор сгущают до сиропа. Реакция окисления марганца протекает по уравнению

$$Mn(NO_3)_2 + 2KClO_3 + H_2O = H_2OMnO_2 + 2KNO_3 + 2ClO_2$$

Выпавший осадок гидрата двуокиси марганца отфильтровывают при добавлении 30 *мл* холодной воды. Осадок промывают сначала холодной, а потом теплой водой до исчезновения реакции на хлор. После этого осадок вместе с фильтром опускают в коническую колбу емкостью 500 *мл*, содержащую 40—50 *мл* серной кислоты (1 : 3) и 30—40 (иногда более) *мл* щавелевой кислоты (0,1 *N* раствор), разбавляют 100 *мл* горячей воды (двуокись марганца при этом растворяется) и титруют избыточную щавелевую кислоту 0,1 *N* раствором перманганата при температуре 70°.

Для пересчета на марганец титр марганцевокислого калия, выраженный по железу, умножают на фактор 0,493; для пересчета на закись — окись марганца — на фактор 1,39. Параллельную пробу, содер-

жащую на фильтре кремний и марганец, промывают 10 раз 10%-ной соляной кислотой и 2 раза водой, сжигают в платиновом тигле, взвешивают и обрабатывают осадок плавиковой кислотой обычным путем. Разность между первым и вторым взвешиваниями соответствует количеству SiO_2, содержащемуся в навеске.

Определение окиси железа и окиси алюминия

В фильтрате по удалении марганца осаждают аммиаком железо и алюминий, для чего прибавляют к раствору 3 *г* хлористого аммония или 5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 на каждые 100 *мл* раствора и две капли метилрота, а затем аммиак до изменения окраски индикатора. Раствор кипятят 1 мин., отфильтровывают осадок гидроокисей через слабый фильтр и промывают его 2%-ным раствором NH_4Cl.

Осадок прокаливают и взвешивают $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$, потом растворяют в соляной кислоте с добавлением нескольких капель азотной кислоты.

Железо определяют по методу Джонса обычным путем.

Для пересчета на окись железа найденное количество железа умножают на фактор 1,43. Полученную величину окиси железа вычитают из суммы окисей $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5$. Разность соответствует содержанию $Al_2O_3 + P_2O_5$. Фосфор определяют из отдельной навески, как в сталях. Пересчитывают на P_2O_5 умножением на фактор 2,29 и вычитают из суммы $Al_2O_3 + P_2O_5$. Полученная разность соответствует окиси алюминия.

Определение окиси кальция

Первый вариант. Аммиачный фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 500 *мл*; для определения кальция отбирают 250 *мл*; из второй порции фильтрата определяют магний.

Для определения кальция раствор подогревают и по каплям осаждают кальций 30—50 *мл* насыщенного раствора щавелевокислого аммония. Раствор с выпавшим осадком оставляют стоять 60 мин. на водяной бане. Осадок отфильтровывают и промывают водой до исчезновения реакции на хлор.

Осадок вместе с фильтром обрабатывают 50 *мл* серной кислоты (1 : 3); к раствору приливают 150 *мл* горячей воды и немедленно титруют марганцевокислым калием до появления розового окрашивания. Содержание окиси кальция вычисляют по вышеприведенной формуле.

Второй вариант. Определение кальция можно провести без отфильтровывания осадка щавелевокислого кальция, т. е. по остатку не вошедшего в реакцию щавелевокислого аммония. В аммиачный фильтрат, подлежащий определению на содержание в нем кальция, приливают из бюретки точное количество щавелевокислого аммония (50—100 *мл*). Осадок оставляют на плите и вновь прибавляют из бюретки несколько миллилитров щавелевокислого аммония для проверки полноты осаждения.

Осаждение производится в мерной колбе емкостью 500 *мл*. После отстаивания и охлаждения колбу доливают водой до метки, тщательно перемешивают содержимое и после отстаивания отбирают пипеткой 100 *мл* раствора; подогревают раствор до 80°, подкисляют 30—40 *мл* серной кислоты (1 : 3) и титруют 0,1 *N* раствором перманганата до появления неисчезающего розового окрашивания.

Содержание окиси кальция вычисляют по формуле

$$\%\,CaO = \frac{(a_1 c - b)\,K \cdot 0{,}002804 \cdot 100}{m},$$

где a — количество щавелевокислого аммония, введенного для осаждения кальция, в *мл*;

b — количество перманганата, затраченного на титрование избыточного щавелевокислого аммония, в *мл*;

c — соотношение растворов щавелевокислого аммония и перманганата;

K — поправка на титр для пересчета на точно 0,1 N;

0,002804 — количество окиси кальция в *г*, которому соответствует 1 *мл* 0,1 N раствора перманганата;

m — навеска в *г*.

Для определения магния во второй порции аммиачного фильтрата осаждают кальций. Выпавшему осадку щавелевокислого кальция дают отстояться 15 мин. К подогретому до 70° раствору приливают 40—50 *мл* 3%-ного спиртового раствора ортооксихинолина, а потом аммиак по 10 *мл* на каждые 100 *мл* объема. Раствор тщательно перемешивают и оставляют на 10—15 мин. в теплом месте; осадок оксихинолата магния отфильтровывают через слабый фильтр и промывают теплой водой до исчезновения окраски оксихинолина.

Промытый осадок растворяют на фильтре в соляной кислоте (10 *мл* соляной кислоты и 100 *мл* воды). К раствору прибавляют еще 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1), разбавляют до 200 *мл* водой и в охлажденный раствор из бюретки приливают 0,5 N раствор бромат-бромида с индигокармином, применяемым как индикатор. От избытка бромат-бромида исчезает окраска индикатора. Спустя 5 мин. к раствору прибавляют 15—20 *мл* 20%-ного раствора иодистого калия и титруют 0,1 N раствором гипосульфита в присутствии крахмала.

Для установки титра $KBrO_3$ отбирают по 5 *мл* раствора бромат-бромида, подкисляют 20—25 *мл* соляной кислоты (1 : 1), прибавляют 20 *мл* 20%-ного иодистого калия и оттитровывают выделившийся иод раствором гипосульфита.

Если испытуемый раствор титруют вместе с фильтром, то следует и установку (соотношение) производить вместе с фильтром.

Для титрования больших количеств магния лучше применять 0,5 N раствор бромат-бромида, 1 *мл* которого соответствует 0,0152 *г* Mg. Титр раствора бромат-бромида устанавливают по металлическому магнию (см. анализ дуралюмина на содержание магния).

Для пересчета Mg на MgO умножают полученное значение на фактор 1,67.

2. АНАЛИЗ СПЕЦИАЛЬНЫХ ШЛАКОВ

Пробу для анализа специальных шлаков готовят таким же путем, как для анализа обыкновенных шлаков.

Наличие окислов легирующих элементов (хрома, вольфрама, ванадия, молибдена и др.) делает специальные шлаки трудно растворимыми в кислотах. Примерный состав специальных шлаков приведен в табл. 10.

Таблица 10

Примерный состав специальных шлаков в %

№ образца	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	NiO	CaO	MgO
1	21,4	3,2	1,5	0,57	0,26	61,8	10,8
2	26,0	3,4	2,5	1,50	0,27	16,5	49,5
3	55,0	2,9	2,4	—	0,40	33,6	5,6

Растворение шлаков может быть произведено следующим образом:

а) сплавлением навески со смесью калий-натрий углекислых;

б) растворением шлака в разбавленной соляной кислоте и дополнительным сплавлением нерастворившейся части с содой или пиросернокислым калием;

в) растворением шлака в смеси азотной и плавиковой кислот.

В последнем случае определение кремния исключается.

Определение кремневой и вольфрамовой кислот

Навеску шлака в 0,5—1 *г* растворяют в разбавленной соляной кислоте (1 : 1). Нерастворившуюся часть отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой (5 : 95). Осадок вместе с фильтром сжигают и сплавляют с содой или пиросернокислым калием. Сплав растворяют в горячей воде и присоединяют к основному раствору.

Солянокислый раствор шлака, полученный после растворения его в кислотах, или раствор, полученный после сплавления навески (способы 1 и 2 см. анализ обыкновенных шлаков), выпаривают 2 раза с соляной кислотой. Сухой остаток обливают 25 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 150 *мл* горячей воды.

Выделившуюся вольфрамовую и кремневую кислоты отфильтровывают. Осадок промывают разбавленной соляной кислотой. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 500—1000 *мл*. Осадок вместе с фильтром сжигают, прокаливают и охлаждают, после чего взвешивают сумму окислов $SiO_2 + WO_3$. После обычной обработки осадка плавиковой и серной кислотами осадок снова взвешивают. Разница между взвешиваниями соответствует содержанию SiO_2.

По остатку, полученному в тигле после обработки плавиковой кислотой, вычисляют содержание трехокиси вольфрама. Последняя обычно бывает загрязнена окислами железа, хрома и других элементов. При расчете содержания трехокиси вольфрама вводят поправку на эти загрязнения (см. определение вольфрама в сталях).

Определение молибдена в меди

По удалении кремневой и вольфрамовой кислот в солянокислом фильтрате, соответствующем навеске 0,5 *г*, осаждают молибден и медь сероводородом. Выделившийся осадок сернистого молибдена и меди отфильтровывают и промывают сероводородной водой. Промытый осадок осторожно прокаливают. Получают окись молибдена и меди (способ разделения меди от молибдена см. анализ сталей).

Определение общего содержания железа, алюминия, титана и других элементов

По удалении молибдена фильтрат кипятят до полного уничтожения запаха сероводорода и добавляют 10 *мл* 3%-ной перекиси водорода, 10 *г* хлористого аммония и аммиака до слабого запаха. Раствор нагревают до кипения.

Выделившийся осадок гидроокиси железа, алюминия, хрома, титана, ванадия и др. отфильтровывают, в фильтрате остаются марганец, кобальт, никель, магний, кальций. Осадок промывают 2%-ным раствором NH_4Cl.

Для более полного отделения кальция и магния полученный осадок гидроокисей растворяют на фильтре в соляной кислоте и повторяют осаждение аммиаком в присутствии 3%-ной перекиси водорода и 5 *г* хлористого аммония.

Определение железа, титана, ванадия

Осадок гидроокисей сжигают и прокаливают в платиновом тигле, взвешивают сумму окислов $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + P_2O_5 + Cr_2O_3 + Mn_3O_4 + TiO_2$ и т. д.

Прокаленный осадок окислов металлов сплавляют с 3—5 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 100 *мл* 10%-ной серной кислоты и переливают в мерную колбу емкостью 500 *мл*.

Определение титана

Для определения титана из мерной колбы емкостью 500 *мл* отбирают 100 *мл* раствора, добавляют 2 *г* персульфата аммония и аммиака, раствор кипятят 10—15 мин. до полного окисления хрома. По охлаждении выделившийся осадок отфильтровывают и промывают теплой водой.

Осадок растворяют на фильтре в горячей 10%-ной серной кислоте. По охлаждении раствор переводят в мерную колбу и определение титана заканчивают колориметрическим путем с перекисью водорода.

Определение ванадия и железа

К сернокислому раствору шлака, полученному вышеописанным путем, прибавляют после добавления фосфорной кислоты и перекиси водорода 1—2 *мл* плавиковой кислоты. Желтая окраска, указывающая на присутствие титана, в этом случае разрушается. При наличии ванадия остается буро-красное окрашивание, не разрушающееся от плавиковой кислоты.

После определения титана сернокислый раствор может быть разделен на две части, причем в одной порции раствора определяют ванадий колориметрическим путем или титрованием, как в сталях.

Содержание железа определяют во второй порции раствора по методу Кнопп титрованием бихроматом в присутствии индикатора дифениламина. В последнем методе титан и ванадий определению железа не мешают.

Железо может быть отделено от титана или ванадия осаждением сероводородом при добавлении винной кислоты (см. анализ ферротитана) и закончено иодометрически или по Джонсу.

Определение фосфора

Фосфор определяют из отдельной навески шлака или из отдельной части солянокислого фильтрата по удалении кремневой кислоты и упаривания избытка соляной. Определение фосфора производят осаждением его с помощью молибденовокислого аммония, как в сталях.

Определение хрома

По удалении кремневой кислоты часть солянокислого фильтрата, соответствующую навеске 0,25 *г*, выпаривают с серной кислотой до появления паров SO_3 (избегать сильного прокаливания).

По охлаждении остаток обливают водой и, когда соли растворятся, в полученном растворе определяют хром персульфатным методом.

Определение хрома из отдельной навески. Навеску шлака в 0,25 *г* сплавляют в железном тигле с перекисью натрия. Сплав растворяют в воде, тигель вынимают и споласкивают водой. Полученный раствор подкисляют серной кислотой, кипятят для разрушения перекиси, до-

бавляют персульфат аммония и раствор азотнокислого серебра и нагревают для полного окисления хрома.

Определение хрома заканчивают обычным персульфатным методом.

Определение алюминия

Содержание алюминия в шлаках вычисляют по разности между общим весом окислов и весом остальных окислов элементов, определяемых из отдельных порций раствора, как указано выше, без алюминия.

Определение марганца

В шлаках, содержащих выше 3% Cr, марганец определяют из раствора, полученного после удаления кремневой кислоты комбинированным персульфатным методом.

Определение кальция

В шлаках, не содержащих кобальта и никеля, по удалении аммиаком железа и алюминия, в фильтрате остаются частично марганец, кальций и магний.

К аммиачному фильтрату добавляют бромной воды и нагревают раствор. Выделившийся осадок гидрата двуокиси марганца отфильтровывают и промывают водой. В полученном фильтрате осаждают кальций щавелевокислым аммонием. По удалении щавелевокислого кальция фильтрованием магний осаждают с помощью фосфата аммония.

В шлаках, содержащих никель и кобальт, при аммиачном отделении железа, алюминия и хрома в фильтрате остаются марганец, кобальт, никель, кальций и магний.

В этом случае перед осаждением кальция отделяют марганец в аммиачном растворе бромной водой, затем, добавив уксусную кислоту до слабокислой реакции и 10 *г* хлористого аммония, осаждают никель и кобальт сернистым аммонием. Последний прибавляют до прекращения выпадения черного осадка сернистых никеля и кобальта и после этого добавляют еще избыток сернистого аммония в 1—2 *мл*.

Раствор с выпавшим осадком оставляют отстаиваться в теплом месте на 8 час. и более. После этого осадок отфильтровывают и промывают сероводородной водой. Осадок сернистых соединений кобальта и никеля сжигают, получают сумму окислов $Co_3O_4 + NiO$. Фильтрат кипятят до удаления запаха сероводорода, добавляют бромную воду и снова нагревают раствор. Выделившуюся серу отфильтровывают. В полученном растворе осаждают кальций, а затем магний.

Анализ специальных шлаков с применением сернистого аммония для отделения элементов III группы от кальция и магния

В специальных шлаках элементы III группы отделяют от кальция и магния при помощи сернистого аммония. Описанный выше аммиачный способ отделения элементов III группы при добавлении бромной воды или перекиси водорода не всегда обеспечивает полное отделение марганца. Применение же сернистого аммония обеспечивает количественное отделение элементов III группы и, главным образом, марганца от кальция и магния.

Отделение в шлаках кремневой, вольфрамовой кислот и молибдена производится так же, как описано выше при аммиачном способе отделения элементов III группы. По удалении сернистого молибдена раствор нейтрализуют аммиаком, добавляют 1 *мл* уксусной кислоты,

10 *г* хлористого аммония, нагревают до кипения, прибавляют осторожно свежеприготовленный раствор сернистого аммония[1] до прекращения выпадения черного осадка. После этого добавляют избыток 1—2 *мл* сернистого аммония.

Раствор с выпавшим осадком оставляют отстаиваться 8—10 час. Выпавший осадок сернистых металлов III группы отфильтровывают и промывают сероводородной водой. Осадок вместе с фильтром сжигают, прокаливают и взвешивают, как сумму окислов:

$$Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + Mn_3O_4 + Co_3O_4 + Al_2O_3 + TiO_2$$

Полученный осадок сплавляют с пиросернокислым калием и сплав растворяют в серной кислоте[2].

Определение всех элементов проводят, как указано выше при описании аммиачного способа.

В шлаках, содержащих одновременно несколько легирующих элементов, например ванадий, хром, никель, кобальт и титан, вышеописанный метод сжигания суммы окислов этих металлов после выделения их гидроокисей аммиаком оказывается сложным.

Определение окиси алюминия по разности не дает точности. Анализ подобных шлаков проводят с применением щелочи и перекиси натрия для отделения титана, железа, кобальта от алюминия, хрома и ванадия.

Систематический анализ проводят следующим путем. Навеску шлака в 1 *г* сплавляют в платиновом тигле с содой. Сплав выщелачивают в воде и подкисляют соляной кислотой. После двукратного выпаривания фильтрата с соляной кислотой выделяют вольфрамовую и кремневую кислоты, как обычно. Фильтрат насыщают сероводородом для осаждения молибдена и меди. Если качественными реакциями предварительно установлено отсутствие этих элементов, то сероводород не пропускают.

После отфильтровывания сернистых меди и молибдена фильтрат кипятят для удаления сероводорода, окисляют перекисью водорода, нагревают и переливают в мерную колбу на 1 *л*. К раствору добавляют 10 *г* хлористого аммония и затем, осторожно перемешивая, приливают сернистый аммоний до выпадения черного осадка сернистых металлов. Сернистый аммоний с момента появления осадка добавляют с избытком в 1—2 *мл*. Раствор доливают водой до метки и оставляют до следующего дня.

В осадке остаются железо, титан, хром, марганец, кобальт, никель, а в фильтрате — кальций и магний. Отбирают 500 *мл* фильтрата, подкисляют соляной кислотой и по удалении сероводорода кипячением добавляют бромной воды. Раствор нагревают до кипения. В случае выпадения серы последнюю отфильтровывают.

Осадок сернистых железа, кобальта, никеля, марганца, хрома и др. отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте с добавлением перекиси водорода. Раствор кипятят до разложения перекиси водорода, добавляют серную кислоту и выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении остаток растворяют в горячей воде, добавляют едкий натр до щелочной реакции и 3 *г* перекиси натрия. Раствор кипятят для окисления хрома. В осадок отделяются в виде гидроокиси железо, титан, кобальт, никель, марганец. В растворе остаются хром, алюминий, фосфор и ванадий.

Щелочной фильтрат переливают в мерную колбу на 500 *мл* и доливают водой до метки. Из мерной колбы отбирают 100 *мл* раствора

[1] Для приготовления сернистого аммония смешивают равные объемы аммиака и дистиллированной воды. Разбавленный аммиак насыщают сероводородом 2—3 часа.

[2] Осадок сернистых металлов может быть растворен в соляной кислоте (1 : 1) с добавлением перекиси водорода. После кипячения до разложения перекиси водорода добавляют 10 *мл* серной кислоты и выпаривают до появления паров SO_3.

для определения хрома иодометрическим методом. Во второй порции в 100 *мл* определяют алюминий. Раствор подкисляют азотной кислотой, осаждают аммиаком, отфильтровывают, прокаливают и получают $Al_2O_3 + P_2O_5$.

Содержание фосфора определяют из третьей порции раствора молибдатным методом.

Ванадий определяют колориметрическим методом или титрованием закисным железом. Осадок гидроокисей кобальта, железа, титана, никеля и марганца растворяют в соляной кислоте с добавлением перекиси водорода. Железо и титан осаждают аммиаком и переосаждают для лучшего отделения кобальта и никеля.

Железо определяют по Рейнгарду или Джонсу, титан — колориметрически. По удалении железа в аммиачный фильтрат добавляют уксусную кислоту до слабокислой реакции и осаждают никель и кобальт сероводородом.

Осадок сернистых кобальта и никеля отфильтровывают, промывают сероводородной водой, затем растворяют в азотной кислоте (1 : 1), к полученному раствору добавляют серную кислоту и выпаривают до появления паров SO_3. По охлаждении добавляют 100 *мл* воды; кобальт и никель выделяют электролизом (см. анализ сталей).

Получают сумму двух металлов (Co + Ni). Катод погружают в теплую азотную кислоту (1 : 1). В полученном растворе никель определяют диметилглиоксимом. Содержание кобальта определяется по разности.

Определение кальция и магния

После обработки испытуемого раствора сернистым аммонием и удаления из раствора элементов III группы фильтрат подкисляют соляной кислотой и кипятят с бромной водой. Выделившуюся серу отфильтровывают. В полученном растворе осаждают кальций щавелевокислым аммонием, а по удалении кальция выделяют магний с помощью фосфата аммония (см. анализ обыкновенных шлаков).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ПО АНАЛИЗУ ШЛАКОВ

1. Стандартные методы химического анализа металлов (Американское о-во испытания материалов) под редакцией проф. Монастырского Д. Н.
2. Untersuchungsmethoden fur Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen, Kassler, 1932.
3. Мур, Химический анализ редких технических металлов, 1931.
4. Митчел и Уорд, Новые методы количественного химического анализа, 1933.
5. Дымов А. М., Заводские методы металлургического анализа, 1933.
6. Лендель, Гофман и Брайт, Анализ черных металлов, 1934.
7. Гиллебранд и Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, 1935.
8. Bauer und Deiss, Probenahme und Analyse vor Eisen und Stahl, 1932.
9. Берг, Оксихинолин, 1936.
10. Lunge—Berl, Chemische-Technische Untersuchungsmethoden.
11. Кольтгоф и Сендэл Е. Б., Количественный анализ.
12. Gregory and Stevenson, Chemical Analysis, Metals und Alloys, London and Glasgow, 1937.
13. Scott, Standard Methods of Chemical Analysis.
14. Krug K., Die Praxis des Eisenhüttenchemikers, 1923.

VI. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ВАНН

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ, ХЛОРА и pH В НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ВАННАХ

Примерный состав ванн: 140 *г* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 80 *г* Na_2SO_4, 20 *г* H_3BO_3, 2 *г* NaCl, 1 *г* H_2SO_4 на 1 *л* воды.

Метод определения в основном заключается в осаждении натрия из концентрированного раствора в нейтральной или слабоуксуснокислой среде в виде тройной соли состава

$$(UO_2)_3 \cdot ZnNa(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O.$$

Этот осадок растворяется в горячей воде. При кипячении раствора с серной кислотой шестивалентный уран посредством металлического алюминия восстанавливается до четырехвалентного и титруется перманганатом.

Ход анализа

Электролитный раствор предварительно отфильтровывают от механических примесей.

В стакан емкостью 200 *мл* вливают из микробюретки 1—2 *мл* электролитной ванны и прибавляют очень немного воды, так, чтобы в каждом миллилитре раствора было не больше 8 *мг* натрия (приблизительно 1—2 *мл*). Приливают три капли уксусной кислоты и 3 *мл* спирта. Стакан ставят в охладитель. Осаждают натрий 20—50 *мл* реактива (из расчета на каждый миллиграмм натрия 1,5—2 *мл* раствора цинкуранилацетата) при перемешивании в течение 5 мин. взбалтыванием (для перемешивания не употреблять стеклянных палочек). Осадку дают отстояться полтора часа, время от времени перемешивая раствор взбалтыванием, затем его отфильтровывают через тигель Шотта и промывают 8—10 раз 5 *мл* спирта, а спирт удаляют эфиром, промывая осадок 5 раз по 3—5 *мл*. Каждую промытую порцию жидкости хорошо отсасывают. Эфир необходимо удалять, пропуская воздух через тигель Шотта 15 мин. или высушиванием в сушильном шкафу 5 мин. при температуре 110° (не выше).

Сухой осадок натрия смывают в стакан горячим 1%-ным раствором серной кислоты, тигель кипятят отдельно 2—3 мин. в 1%-ном растворе серной кислоты и присоединяют раствор к основному. Приливают 30 *мл* серной кислоты (1 : 3) и перманганата до розовой окраски. В розовый раствор погружают алюминиевую спираль и кипятят раствор не меньше часа для восстановления урана.

Не вынимая спирали, быстро охлаждают стакан. Холодный раствор

титруют 0,1*N* раствором перманганата. Перед титрованием спираль вынимают и смывают водой. Одновременно проводят и холостой опыт.

1 *мл* 0,1*N* раствора перманганата соответствует 0,000384 *г* натрия.

Необходимые растворы

1. Раствор цинкуранилацетата:

а) 10 *г* уксуснокислого уранила, 4 *мл* 70%-ной уксусной кислоты, 65 *мл* воды;

б) 30 *г* уксуснокислого цинка, 4 *мл* 70%-ной уксусной кислоты, 65 *мл* воды.

Горячий раствор *«а»* вливают в горячий раствор *«б»*; смесь отфильтровывают через два плотных фильтра, не раньше чем через сутки.

2. Этиловый спирт.
3. Эфир.
4. 0,1 *N* раствор перманганата.
5. Разбавленный раствор серной кислоты (1 : 3).

Определение хлора

Определение производится по методу Фольгарда, сущность которого заключается в следующем: к раствору, содержащему хлориды, прибавляют азотнокислое серебро, образующее с хлоридами хлористое серебро. Азотнокислое серебро вводится с избытком, который оттитровывают затем роданистым аммонием. Титрование основано на осаждении роданистого серебра при взаимодействии азотнокислого серебра и роданистого аммония.

Реакция происходит в слабоазотнокислой среде по уравнению

$$AgNO_3 + NH_4CNS = AgCNS + NH_4NO_3.$$

Индикатором при титровании является трехвалентное железо в виде железоаммонийных квасцов. В момент полного осаждения AgCNS и при избытке NH_4CNS образуется соединение $(NH_4)_3[Fe(CNS)_6]$, обладающее красным оттенком, по которому устанавливается конец реакции.

Чтобы лучше заметить конец реакции, перед титрованием роданистым аммонием приливают толуол. Последний сворачивает хлористое серебро на границе с водным раствором и тем препятствует взаимодействию AgCl с $(NH_4)_3[Fe(CNS)_6]$.

Ход анализа

Раствор электролитной ванны предварительно отфильтровывают от механических примесей. Затем в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл* отмеряют пипеткой 10 *мл* раствора электролита. Разбавляют водой до объема 100 *мл*, прибавляют 5 *мл* насыщенного на холоду и подкисленного азотной кислотой (2) раствора железоаммонийных квасцов и 10 *мл* азотной кислоты (1 : 6) и приливают точно отмеренное бюреткой количество 0,05 *N* раствора азотнокислого серебра с избытком в 3—5 *мл* (приблизительно 12—15 *мл*).

К сильно помутневшему от образования хлористого серебра раствору быстро приливают 5 *мл* толуола и взбалтывают для суспендирования осадка в слое толуола. Через 2—3 мин. избыток нитрата серебра титруют 0,05 *N* раствором роданистого аммония до появления ясно заметного красноватого окрашивания.

Содержание хлора, выраженное в *г/л*, рассчитывают по формуле

$$Cl\ г/л = \frac{T_{Cl}(a - c \cdot d) \cdot 1000}{b},$$

где T_{Cl} — титр раствора азотнокислого серебра, выраженный в граммах хлора;

a — количество затраченного раствора нитрата серебра в *мл*;

b — количество электролитной ванны, взятое пипеткой для анализа, в *мл*;

c — соотношение между растворами азотнокислого серебра и роданистого аммония, устанавливаемое следующим образом: в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл* вливают 30 *мл* титрованного 0,05 *N* раствора нитрата серебра; затем приливают 5 *мл* квасцов и 10 *мл* азотной кислоты (1:6) и титруют раствор азотнокислого серебра 0,05 *N* раствором роданистого аммония до появления красноватого цвета;

d — количество раствора роданистого аммония, затраченного на титрование, в *мл*.

Необходимые растворы

1. 0,1 *N* раствор хлористого натра, приготовленный из ампулы с меткой: «стандарт титр», или химически чистая прокаленная соль NaCl.

2. Разбавленный (1 : 6) раствор азотной кислоты; раствор кипятят для разложения азотистой кислоты.

3. Раствор железоаммонийных квасцов: к насыщенному на холоду раствору квасцов прибавляют азотной кислоты, лишенной окислов азота, до исчезновения бурой окраски раствора.

4. 0,05 *N* раствор нитрата серебра: растворяют 8,5 *г* азотнокислого серебра в 1 *л* воды.

5. 0,05 *N* раствор роданистого аммония (предпочтительно перед роданистым калием, так как он почти не содержит хлоридов): отвешивают около 4,5 *г* (вместо 3,8 *г*, так как роданистый аммоний очень гигроскопичен), растворяют в воде и разбавляют водой до объема 1 *л*.

6. Толуол.

Титр 0,05 *N* раствора нитрата серебра устанавливают по химически чистой соли хлористого натрия так же, как и при определении.

Навеску в 0,1 *г* поваренной соли, перекристаллизованной и прокаленной при 500—600°, растворяют в колбе емкостью 500 *мл* в 100 *мл* воды (или же в колбу емкостью 500 *мл* наливают из бюретки точно отмеренное количество 0,1 *N* раствора хлористого натрия, приготовленного из ампулы с меткой «стандарт титр»). Затем прибавляют 5 *мл* насыщенного раствора железоаммонийных квасцов, 10 *мл* азотной кислоты (1 : 6) и дальше поступают точно так же, как при определении хлора в электролите. Титр раствора нитрата серебра рассчитывают по формуле

$$T_{Cl} = \frac{a \cdot 0{,}606}{b - cd},$$

где T_{Cl} — титр 0,05 *N* раствора нитрата серебра, выраженный в граммах хлора;

a — затраченное количество хлористого натрия в *г*;

b — количество раствора нитрата серебра, взятого с избытком, в *мл*;

c — соотношение между растворами азотнокислого серебра и роданистого аммония;

d — количество раствора роданистого аммония, затраченного на титрование, в *мл*;

0,606 — фактор пересчета хлористого натрия на хлор.

Определение pH

Определение pH производится колориметрическим путем. Пользуются набором индикаторов Михаэлиса.

Сущность способа состоит в том, что при прибавлении к испытуемому раствору универсального индикатора раствор получает окраску, характерную для определенной величины pH.

Определение производится таким образом: 0,5 *мл* электролитного раствора испытывается на палетке с двумя каплями универсального индикатора (флакон имеется в приборе Михаэлиса). По появившейся окраске находят, какому pH она соответствует на шкале с образцами окрасок. Чтобы уточнить pH, находят, какой из четырех индикаторов реагирует на соответствующее число pH (ищут по надписям на этикетках флаконов).

В одну из чистых сухих пробирок (обозначим ее *1*) наливают 6 *мл* испытуемого раствора, вливают пипеткой 1 *мл* соответствующего индикатора (находится в одном из четырех флаконов) и ставят в компаратор рядом с запаянной ампулой; на последней указан найденный индикатор и соответствующая окраске цифра pH. Так как испытуемый раствор окрашен солями никеля за счет сернокислого никеля, то за ампулой с индикатором ставится пробирка с 6 *мл* испытуемого раствора, долитого водой до уровня с пробиркой *1*. За пробиркой *1*, содержащей испытуемый раствор с индикатором, ставится пробирка с водой.

Таким образом при сравнении в компараторе стоит 4 пробирки. По мере необходимости заменяют ампулу, то одной, то другой соседними из этого ряда ампулами. Замечают цифру pH последней ампулы, дающей при сравнении в компараторе одинаковую окраску с окраской испытуемого раствора.

Для уточнения величины pH вносят солевую поправку на индикатор. От найденного числа pH отнимают 0,45, так как в никелевых электролитах данные, полученные колориметрическим путем, всегда выше истинных, найденных хингидронным методом [1], на величину, довольно постоянную и ровную в среднем 0,45.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, УГЛЕКИСЛОГО НАТРИЯ И СВОБОДНОГО ЦИАНИДА В МЕДНОЩЕЛОЧНОЙ ЦИАНИСТОЙ ВАННЕ

Примерный состав ванны: 30 *г* $CuCN$, 110 *г* $NaCN$, 0,5 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 4—6 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, 5—11 *г* Na_2CO_3.

Определение меди

Метод I. Сущность метода заключается в разложении цианистого комплекса меди выпариванием с концентрированной серной и азотной кислотами и определении меди путем иодометрического титрования, причем большая часть иодистого калия заменяется роданистым калием.

Ход анализа

5—10 *мл* электролита переносят в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*. Раствор разбавляют до объема 20 *мл*, осторожно приливают 3 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и столько же азотной кислоты уд. в. 1,4 [2] и выпаривают до появления паров серной кислоты. Для полного уда-

[1] Маршак и Степанов, «Заводская лаборатория» № 5, 1934.

[2] Работу следует проводить под хорошей тягой.

ления азотной кислоты продолжают выпаривать раствор с выделением паров серной кислоты еще минут 5 (не больше).

Сиропообразную массу охлаждают, разбавляют водой до объема 20—30 *мл*, прибавляют от 1 до 3 *г* пирофосфата натрия, затем 10—25 *мл* (в зависимости от содержания меди) смеси роданистого и иодистого калия и тотчас титруют гипосульфитом.

В конце титрования прибавляют 5 *мл* крахмала. Конечная точка распознается по исчезновению синего окрашивания.

Содержание меди в *г/л* вычисляют по формуле

$$\text{Cu } г/л = \frac{T_{Cu} \cdot a \cdot 1000}{b}$$

где T_{Cu} — титр раствора гипосульфита, выраженный в граммах меди;
a — количество раствора гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;
b — количество электролита, взятого для определения, в *мл*.

Необходимые растворы

1. Серная кислота уд. в. 1,84.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Смесь растворов иодистого калия и роданистого калия: 114 *г* роданистого калия и 25 *г* иодистого калия на 1 *л* воды.
4. Раствор гипосульфита: 19,52 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ на 1 *л* воды; 1 *мл* такого раствора гипосульфита соответствует ~ 0,005 *г* меди.
5. Смесь кислот для установления титра: 500 *мл* воды, 250 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и 250 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4.
6. Раствор крахмала: 1 *г* крахмала на 120 *мл* воды нагревают до кипения и после растворения охлаждают. Раствором можно пользоваться в течение 1—2 дней.

Установление титра раствора гипосульфита

Навеску электролитической меди в 0,2 *г* растворяют в 10 *мл* вышеуказанной смеси кислот. Раствор выпаривают до 2—3 *мл*, как при определении меди в электролитном растворе. По охлаждении прибавляют 20 *мл* воды и 25 *мл* раствора смеси иодистого калия и роданистого калия и титруют гипосульфитом, применяя в конце титрования крахмал. Навеску меди делят на употребленное число миллилитров гипосульфита и получают количество граммов меди, соответствующее 1 *мл* раствора гипосульфита.

Метод II[1]. В этом методе определения вместо азотной кислоты, переводящей осадок цианистой меди в раствор двухвалентной меди, применяют 3%-ный раствор перекиси водорода; таким образом избегают выпаривания до паров SO_3.

Ход анализа

5—10 *мл* электролита переносят в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*, приливают 20 *мл* 10%-ной серной кислоты и кипятят 5 мин. В горячий раствор вливают 10—15 *мл* 3%-ной перекиси водорода. В течение приблизительно 1 мин. выпавший осадок меди растворяется при нагревании, раствор приобретает окраску двухвалентной

[1] Метод описан Стрижевским и Чеховичем в журнале «Заводская лаборатория» за 1938 г., № 2; требует большего навыка при выполнении, чем первый метод, и несколько уступает ему в точности.

меди. Прибавляют 15—20 *мл* воды, кипятят 8—10 мин. (не больше) для удаления синильной кислоты и разложения перекиси водорода. Некоторое количество оставшейся перекиси водорода разлагают прибавлением по каплям 0,1 *N* раствора перманганата до появления слаборозовой окраски.

Избыточный перманганат при взбалтывании разлагается, и окраска его исчезает. Раствор разбавляют до объема 50 *мл* водой, прибавляют несколько кристалликов фтористого натрия, 10 *мл* раствора Брунса и иод оттитровывают гипосульфитом, как обычно.

Содержание меди вычисляют по формуле, указанной в первом методе.

Необходимые растворы

1. 10%-ный раствор серной кислоты.
2. 3%-ный раствор перекиси водорода.
3. 0,1 *N* раствор перманганата.
4. Фтористый натрий — сухая соль.
5. Раствор Брунса: 134 *г* роданистого калия и 20 *г* иодистого калия на 1 *л* воды.
6. Раствор гипосульфита такой же, как и при первом методе. Устанавливают его титр так же, как в первом методе.
7. Раствор крахмала.

Определение углекислого натрия

Сущность метода заключается в осаждении ионов SO_3, SO_4'' и CO_3'' раствором нитрата бария. Пользуясь нерастворимостью сульфата бария в разбавленной соляной кислоте, титруют карбонаты соляной кислотой, предварительно окислив перекисью водорода $BaSO_3$ в $BaSO_4$ в водном растворе.

Ход анализа

50—25 *мл* электролита переносят в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*, разбавляют до объема 100 *мл* водой и приливают 40—80 *мл* 7%-ного раствора нитрата бария.

Колбу закрывают резиновой пробкой и для коагуляции раствор оставляют стоять 2 часа, а в присутствии сульфитов 4 часа, затем фильтруют через два плотных фильтра с небольшим количеством бумажной массы. В первых порциях фильтрата устанавливают полноту осаждения добавлением нескольких миллилитров раствора азотнокислого бария. Промывают водой раза 4. Осадок смывают с фильтра в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*. Приливают 5 *мл* 30%-ной перекиси водорода, охлаждают раствор струей проточной воды, закрывают колбу пробкой и оставляют стоять несколько часов. Осадок отфильтровывают через два плотных фильтра, промывают три раза холодной, а затем тщательно горячей водой.

Фильтр с осадком опускают в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*, приливают в два приема 30 *мл* воды, две капли 0,2%-ного раствора метилоранжа и титруют 1,0 *N* раствором соляной кислоты до красноватого окрашивания. В конце титрования прибавляют еще одну каплю метилоранжа. Параллельно проводят глухой опыт с водой и реактивами. Весь анализ проводят, применяя воду, свободную от углекислого газа.

Содержание углекислого натрия рассчитывают по формуле

$$Na_2CO_3\ г/л = \frac{T_{HCl} \cdot 1{,}4586 \cdot a \cdot 1000}{b},$$

где T_{HCl} — титр раствора соляной кислоты в граммах соляной кислоты;
1,4536 — коэфициент пересчета соляной кислоты на углекислый натрий;
a — количество раствора соляной кислоты, затраченного на титрование, в *мл*;
b — количество электролита, взятого для определения, в *мл*.

Необходимые растворы

1. 7%-ный раствор нитрата бария.
2. 30%-ный раствор перекиси водорода.
3. 1,0 *N* раствор соляной кислоты: 83 *мл* химически чистой соляной кислоты разбавляют водой до объема 1 *л*. Титр HCl определяют по 1,0 *N* раствору едкого натра определенной концентрации.
4. 1,0 *N* раствор едкого натра: 42 *г* химически чистого едкого натра растворяют в 50 *мл* воды в цилиндре с притертой пробкой; раствор оставляют на несколько дней. При этом карбонаты, имеющиеся в растворе едкого натра, осаждаются на дно. Раствор забирают из цилиндра пипеткой, переливают в мерную колбу емкостью 1 *л* и разбавляют до метки водой.

Титр устанавливают по щавелевой кислоте; последнюю предварительно перекристаллизовывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги, а затем над $CaCl_2$ в эксикаторе до постоянного веса.

5. 0,2%-ный раствор метилоранжа в горячей воде.

Все растворы приготовляют на воде, свободной от углекислого газа.

Определение свободного цианида по методу Либиха-Денижe

Результаты определения выражаются в граммах NaCN в 1 *л*.

Сущность метода заключается в определении свободного цианида натрия титрованием нитратом серебра в присутствии иодистого калия.

Реакция проходит по уравнению

$$2NaCN + AgNO_3 = Na[Ag(CN)_2] + NaNO_3.$$

Когда весь свободный цианид свяжется в комплекс, в конце титрования образуется нестойкая муть цианистого серебра по уравнению

$$Na[Ag(CN)_2] + AgNO_3 = NaNO_3 + 2AgCN$$

Чтобы сделать более ясной конечную точку, прибавляют раствор иодистого калия. Конец реакции распознается по появлению плохо растворимого в аммиаке осадка иодистого серебра, образующегося по уравнению.

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3$$

Ход анализа

От 5 до 40 *мл* электролита (в зависимости от содержания NaCN) переносят в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*. Раствор разбавляют до объема 100 *мл* водой, прибавляют 1,5 *мл* 25%-ного раствора аммиака и 2 *мл* 5%-ного раствора иодистого калия и титруют 0,1 *N* раствором азотнокислого серебра, прибавляемого по каплям при постоянном перемешивании раствора. Конечная точка титрования распознается по появлению неисчезающей желтоватой опалесценции.

Содержание свободного цианида в электролитном растворе вычисляют по формуле

$$NaCN\ г/л = \frac{T_{NaCN} \cdot a \cdot 1000}{b},$$

где T_{NaCN} — титр раствора нитрата серебра, выраженный в граммах цианида натрия;

a — количество раствора нитрата серебра, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество электролита, отмеренного для анализа, в *мл*.

Необходимые растворы

1. 25%-ный раствор аммиака.
2. 5%-ный раствор иодистого калия.
3. 0,1 *N* раствор нитрата серебра: 17 *г* на 1 *л*.

Титр раствора нитрата серебра устанавливают по химически чистой поваренной соли или по 0,1*N* раствору хлористого натрия, приготовленному из фиксанала. При установлении титра пользуются методом Мора.

3. АНАЛИЗ МЕДНОКИСЛОЙ ВАННЫ НА СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ И СВОБОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Примерный состав ванны: 200—250 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 2—5 *г* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 30—70 *г* H_2SO_4 на 1 *л*.

Определение меди

Электролитический способ

Отмеривают пипеткой 10 *мл* профильтрованного раствора ванны; помещают в стакан емкостью 200—250 *мл* и прибавляют 10—12 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2. Кипячением в течение 2 мин. удаляют окислы азота и, разбавив до объема 100—120 *мл*, подвергают электролизу.

Медь выделяется при силе тока от 1 до 2 А и напряжении 2—3 V_e. При перемешивании электролита выделение заканчивается за 1—$1^1/_2$ часа. Полноту осаждения проверяют осторожным двукратным приливанием воды по стенкам стакана спустя полчаса после обесцвечивания раствора.

Электролиз считается законченным, если медь не будет выделяться на платине.

Иодометрический способ

Основой метода, как всякого иодометрического титрования, служит реакция

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6 \qquad (1)$$

При иодометрическом определении меди иод выделяется из иодистого калия по уравнению

$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + J_2 + 2K_2SO_4 \qquad (2)$$

Дорогостоящий иодистый калий можно заменить роданистым калием или роданистым аммонием, так как при взаимодействии меди с последними, так же как и в уравнениях (1) и (2), на одну молекулу $CuSO_4$ употребляется одна молекула $Na_2S_2O_3$, а именно:

$$2CuSO_4 + 4KCNS = 2Cu(CNS)_2 + 2K_2SO_4$$

$$2Cu(CNS)_2 + 2Na_2S_2O_3 = Cu_2(CNS)_2 + Na_2S_4O_6 + 2NaCNS$$

Следовательно, для конечного результата не имеет значения, реагирует ли медь с иодистым калием или с роданистым калием. Таким образом иодистый калий с успехом применяют только как индикатор для установления конца реакции.

Ход анализа

В эрленмейеровскую колбу емкостью 250—300 *мл* вливают из пипетки или микробюретки 5—8 *мл* профильтрованного электролитного раствора. Затем прибавляют 2,5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 для окисления железа и 2,5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и выпаривают до появления паров серного ангидрида, которым дают выделяться 5 мин. Дальнейшее выпаривание серной кислоты излишне, так как нужна определенная концентрация кислоты, чтобы реакция между сернокислой медью и роданистым калием протекала правильно[1].

В охлажденный раствор вливают 20 *мл* воды и опять охлаждают. Затем прибавляют 8—9 *г* пирофосфата натрия. В присутствии последнего окисленное железо не выделяет иод из иодистого калия. После этого вливают 25 *мл* смеси роданистого и иодистого калия и немедленно титруют раствором гипосульфита. При титровании вначале образуется черный осадок двухвалентной роданистой меди, маскирующей собой одновременно выделяющийся иод. Далее при прибавлении гипосульфита черный осадок переходит в серый вследствие восстановления меди до одновалентной и выступает желтая окраска иода. Тогда вливают 5 *мл* крахмала и титруют до обесцвечивания синей окраски раствора. Конец реакции заметен ясно.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,4.
2. Серная кислота (1 : 1) уд. в. 1,84.
3. Раствор смеси: 114 *г* роданистого калия и 25 *г* иодистого калия на 1 *л* или 100 *г* роданистого аммония и 26 *г* иодистого калия на 1 *л*.
4. Раствор гипосульфита: 19,52 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ на 1 *л* (см. определение меди в меднощелочной ванне).
5. Раствор крахмала.

Определение свободной серной кислоты

Содержание свободной серной кислоты можно определить тремя методами.

Наиболее простой и достаточно точный метод — метод Ortner, но пользование им связано с употреблением редкого реактива — тиомочевины. За неимением последней можно пользоваться методом Рашига. Однако содержание серной кислоты в этом случае рассчитывается по сложной формуле. Для грубого определения серной кислоты служит метод Нековалевой, который может быть выполнен работником невысокой квалификации.

Определение свободной серной кислоты по методу Ortner

Метод основан на свойстве солей меди и трехвалентного железа давать с тиомочевиной комплексные, растворимые в избытке тиомочевины соли состава

$$[Cu(ThH_2)]R_2,$$

где ThH_2 — тиомочевина;

R_2 — одновалентный анион.

[1] Однако необходимо полностью удалить азотную кислоту выпариванием, так как она препятствует распознаванию конца реакции.

Растворение комплексов ускоряется прибавлением сернокислого аммония. В бесцветном растворе свободная серная кислота определяется титрованием бикарбонатом натрия в присутствии смеси индикаторов — метилоранжа и индигокармина.

Ход анализа

Из пипетки или микробюретки вливают 5 *мл* профильтрованного электролитного раствора в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*. Раствор разбавляют до объема 20—30 *мл* водой. Прибавляют 1,5—2 *мл* перекиси водорода и несильно кипятят (стакан ставят на асбест на электроплите) примерно полчаса для разложения перекиси водорода [1].

Раствор охлаждают, несколько разбавляют его водой и прибавляют 30—35 *г* (не больше) сухого сернокислого аммония [2]. Затем приливают такое количество раствора тиомочевины, чтобы на 1 *г* меди приходилось 7,19 *г* тиомочевины. При этом раствор хорошо взбалтывают до полного обесцвечивания. К бесцветному раствору прибавляют три капли индикатора (смесь метилоранжа и индигокармина или только метилоранжа) и титруют 0,25 *N* раствором двууглекислого натрия. При смешанном индикаторе титрование проходит от фиолетового цвета до первого ясно-зеленого. Лучше титровать в присутствии «свидетеля»—250 *мл* воды, окрашенной тремя каплями смешанного индикатора. В случае метилоранжа «свидетелем» может служить 0,25 *N* раствор двууглекислого натрия, оттитрованный в присутствии двух-трех капель метилоранжа 0,1 *N* раствором серной кислоты до появления красного оттенка от двух капель последней.

Конец титрования заметен несколько лучше при утреблении смешанного индикатора; с ним можно титровать и при электрическом свете.

Содержание свободной серной кислоты определяется по следующей формуле

$$H_2SO_4\ г/л = \frac{T \cdot a + d}{b} \cdot 1000,$$

где T — титр 0,25 *N* раствора двууглекислого натрия, выраженный в граммах серной кислоты;

a — количество 0,25 *N* раствора двууглекислого натрия, затраченного при титровании, в *мл*;

b — количество электролита, взятого для анализа, в *мл*;

d — количество серной кислоты, связанной двухвалентным железом при окислении его до трехвалентного, в *г*.

Необходимые растворы

1. 30%-ный раствор перекиси водорода.
2. Раствор тиомочевины (приблизительно 1 *г* в 15 *мл* воды).
3. Смесь индикаторов: 1 часть 0,1%-ного водного раствора метилоранжа и 1 часть 0,25%-ного водного раствора индигокармина.
4. 0,1 *N* раствор серной кислоты, приготовленный из фиксанала.
5. 0,25 *N* раствор бикарбоната натрия.

[1] Если при нагревании раствора в этих условиях выпадут основные соли железа, что происходит приблизительно при pH = 4, то в такой электролитный раствор кислой медной ванны необходимо добавить достаточное количество серной кислоты.

[2] При добавлении меньшего количества сернокислого аммония распознавание конца реакции затрудняется вследствие быстрого распада комплексного соединения. Разложение последнего замедляется прибавлением больших количеств сернокислого аммония. Однако больше 30—35 *г* сернокислого аммония добавлять не следует во избежание закристаллизовывания раствора.

Титр 0,25 *N* раствора двууглекислого натрия устанавливается по 0,1 *N* раствору серной кислоты, приготовленному из фиксанала с тем же индикатором, каким пользуются при анализе испытуемого электролита. Титруют от щелочи к кислоте. Количество граммов серной кислоты, содержащееся в стандартном растворе серной кислоты, израсходованном при титровании бикарбоната, делят на количество миллилитров 0,25 *N* раствора двууглекислого натрия и получают титр раствора двууглекислого натрия, выраженный в граммах серной кислоты.

Метод определения серной кислоты для рядовых анализов (Метод Нековалевой)

Метод заключается в титровании раствора меднокислой ванны раствором двууглекислого натрия определенной концентрации.

Ход анализа

В измерительный цилиндр емкостью 50 *мл* с притертой пробкой наливают 10 *мл* раствора электролитной ванны. Затем осторожно при перемешивании приливают понемногу из бюретки титрованный раствор бикарбоната натрия до перехода голубого цвета в ясно голубовато-зеленый. По объему прилитого из бюретки раствора бикарбоната натрия рассчитывают содержание серной кислоты в процентах и отмечают соответствующий уровень на цилиндре. Деления для отсчета процентов серной кислоты на цилиндре наносят от метки 10 *мл*.

Необходимые растворы

1. 0,5 *N* титрованный раствор бикарбоната натрия; 1 *мл* такого раствора соответствует 0,025 *г* серной кислоты. При 10 *мл* электролитной ванны каждые 4 *мл* титрованного раствора соответствуют 1% серной кислоты.

2. Метилоранж: добавляется в титрованный раствор бикарбоната натрия при его приготовлении в количестве 0,001 *г* на 1 *л*. При большем количестве метилоранжа из-за присутствия солей железа в точке перехода получается окраска иного цвета и конец титрования хуже заметен.

Примечание. Шкала для определения содержания серной кислоты применима для анализа растворов, имеющих следующий примерный состав: 5% Cu, 0,4% Fe и 80 *г* серной кислоты.

Если содержание железа увеличивается, то для ясного распознавания конца титрования следует соответственно увеличить количество метилоранжа в титрованном растворе двууглекислого натрия. Небольшое изменение в содержании меди почти не влияет на изменение окраски конечной точки титрования.

Определение серной кислоты по методу Рашига

Свободная серная кислота определяется по разности между общим количеством ионов SO_4 и ионов SO_4, связанных с медью, железом и алюминием. Метод основан:

1) на незначительной растворимости сернокислого бензидина $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$;

2) на свойстве бензидина, как слабого основания, образовывать с сильными кислотами соли, которые в водном растворе расщепляются на свободную кислоту и бензидин, относящийся нейтрально к фенолфталеину. При прибавлении к раствору хлоргидрата бензидина нейтрального или очень слабокислого раствора сульфата образуется нерастворимый сернокислый бензидин $(C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$.

Последний титруют 0,1 *N* раствором едкого натра при 50°, пользуясь индикатором фенолфталеином.

Ход анализа

Отмеривают пипеткой или микробюреткой 1 *мл* электролитного раствора, помещают его в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*, разбавляют до объема 50 *мл* водой и прибавляют такое количество концентрированного раствора солянокислого гидразина, чтобы на каждые 1,5 *мг* окисного железа[1] приходилось не больше 0,03 *г* гидразина. При большем количестве последнего и меньшем объеме воды начинает выпадать осадок медной соли.

Раствор нагревают до кипения, охлаждают в проточной воде. При тщательном перемешивании на холоду осаждают ионы SO_4 раствором хлоргидрата бензидина. Для осаждения 0,1 *г* серной кислоты требуется 150 *мл* осадителя. Спустя 10 мин. осадок бензидиносульфата отфильтровывают через беззольный фильтр, смывая из стакана осадок маточным прозрачным раствором. Тщательно, раз 6, промывают осадок холодной водой. Затем его вместе с фильтром помещают в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*, приливают 50—75 *мл* воды, закрывают колбу резиновой пробкой и энергично взбалтывают для размельчения фильтра и для превращения сернокислого бензидина в мелкораздробленное состояние.

Вынимают пробку, обмывают ее и шейку колбы водой, приливают 1 каплю фенолфталеина, нагревают до 50° и титруют 0,1 *N* раствором едкого натра до появления красной окраски. Затем нагревают до кипения, чтобы убедиться в полноте разложения сернокислого бензидина. Если при кипячении наступает обесцвечивание, дотитровывают раствором едкого натра.

Содержание серной кислоты определяют по формуле

$$H_2SO_4\ г/л = [a - (b \cdot 1{,}5425 + c \cdot 1{,}7560 + d \cdot 2{,}6341 + e \cdot 7{,}2717)] \cdot 1000,$$

где a — количество серной кислоты в 1 *мл* испытуемого раствора в *г*

b — количество меди в 1 *мл* испытуемого раствора в *г*;

c — количество закисного железа в 1 *мл* испытуемого раствора в *г*;

d — количество окисного железа в 1 *мл* испытуемого раствора в *г*;

e — количество алюминия в 1 *мл* испытуемого раствора в *г*;

1,5425 — коэфициент пересчета $CuSO_4$ на H_2SO_4;

1,7560 — коэфициент пересчета $FeSO_4$ на H_2SO_4;

2,6341 — коэфициент пересчета $Fe_2(SO_4)_3$ на H_2SO_4;

7,2717 — коэфициент пересчета $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3$ на H_2SO_4.

Необходимые растворы

1. 25%-ный раствор аммиака.
2. Раствор хлористого олова.

---

[1] Предварительно в отдельных пробах определяют содержание закисного и окисного железа. Для этого узнают общее количество железа из 10 *мл* ванны, осадив железо аммиаком, растворив его в соляной кислоте и оттитровав по Рейнгарду. Закисное железо определяют титрованием 10 *мл* 0,05 *N* раствором перманганата по Маргериту. Разность между результатами первого и второго титрований равна количеству окисного железа, выраженному в граммах.

[2] Если пренебречь количеством SO_4, связанным хотя и малым количеством алюминиевых квасцов, то ошибка метода увеличивается на 3%. Поэтому для определения серной кислоты алюминий определяют несколько грубо, а именно: медь определяют электролизом, сероводородом или гипосульфитом; в фильтрате осаждают сумму гидратов окислов алюминия и железа. Железо определяют, как указано выше. В параллельной пробе определяют сумму окислов, вычитают железо и по разности узнают содержание алюминия.

3. Раствор сулемы.
4. Смесь Рейнгардта.
5. Соляная кислота уд. в. 1,12.
6. Раствор хлоргидрата бензидина: тщательно растирают 10 *г* основного бензидина с 10 *мл* воды и образовавшуюся кашу смывают в мерную колбу емкостью 250 *мл*; прибавляют 13 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, доливают водой до метки и взбалтывают. Полученный раствор отфильтровывают и разбавляют водой в 20 раз.
7. 1%-ный раствор фенолфталеина в спирту.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО ЦИАНА, ЕДКОГО КАЛИ и КАРБОНАТА КАЛИЯ В СЕРЕБРЯНОЙ ВАННЕ

Примерный состав ванны:

а) 46,3 *г* KCN, 26,3 *г* AgCN, 37,5 *г* K_2CO_3 на 1 *л*;

б) 25 *г* $Pb(NO_3)_2$, 10 *г* KCN, 250 *г* KOH на 1 *л*, Fe — следы до 0,1 на 1 *л*.

Определение свободного циана производится по методу Либиха-Денижe. Результаты определения выражаются в граммах на 1 *л* цианистого калия.

Сущность метода заключается в определении свободного цианистого калия титрованием нитратом серебра в присутствии иодистого калия.

Реакция проходит по уравнению

$$2KCN + AgNO_3 = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

В конце титрования образуется нестойкая муть AgCN. Чтобы сделать более ясной конечную точку, прибавляют раствор иодистого калия. Конец реакции распознается по появлению плохо растворимого в аммиаке осадка иодистого серебра, образующегося по уравнению

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3$$

Ход анализа

10—15 *мл* электролита отмеряют пипеткой в эрленмейеровскую колбу емкостью 100 *мл*. Раствор разбавляют водой примерно до объема 100 *мл*. Затем прибавляют 1,5 *мл* 25%-ного раствора аммиака и 2 *мл* 5%-ного иодистого калия и титруют 0,1 *N* раствором нитрата серебра, перемешивая после каждой капли. Конечная точка титрования распознается по появлению неисчезающей желтоватой опалесценции.

Содержание свободного цианида вычисляется по формуле

$$KCN\ г/л = \frac{T_{KCN} \cdot a \cdot 1000}{b},$$

где T_{KCN} — титр раствора нитрата серебра, выраженный в граммах цианистого калия;

a — количество раствора азотнокислого серебра, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество электролита, взятого для определения, в *мл*.

Необходимые растворы

1. 25-%-ный раствор аммиака.
2. 5%-ный раствор иодистого калия.
3. 0,1 *N* раствора азотнокислого серебра — 17 *г/л*.

Титр азотнокислого серебра устанавливают по 0,1 N раствору хлористого натрия, приготовленному из фиксанала. При установлении титра пользуются методом Мора.

Определение едкого кали

Сущность метода заключается в объемном определении щелочи титрованием азотной кислотой в присутствии метилрота.

Для того чтобы основные углекислые соли свинца не мешали титрованию, карбонаты предварительно отделяют действием азотнокислого бария в виде адсорбционного соединения карбоната бария и свинца, примерного состава

$$3BaCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$$ [1]

Так как цианид калия вследствие гидролиза в водном растворе имеет щелочную реакцию по метилроту, то до определения едкого кали весь свободный цианид связывается в серебряный комплекс титрованием по методу Либиха-Дениже.

Ход анализа

15 *мл* электролита отмеривают пипеткой и вводят его в мерную колбу на 250 *мл*. Раствор разбавляют приблизительно до объема 100 *мл* водой и прибавляют 17 *мл* 7%-ного раствора азотнокислого бария.

После перемешивания и коагуляции осадка в течение 1 часа раствор отфильтровывают через сухой фильтр в сухую эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*. Для анализа отмеривают 200 *мл* раствора в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*. Сюда приливают такой объем титрованного 0,1 N раствора азотнокислого серебра, какой затрачен для определения свободного цианида в отдельной пробе [2]. Затем прибавляют 5 капель метилрота и титруют азотной кислотой до появления красноватого окрашивания, приливая перед концом титрования еще 3 капли индикатора.

Расчет содержания едкого кали производится по формуле

$$KOH\ г/л = \frac{a \cdot T \cdot 0{,}89048 \cdot 1000}{b},$$

где T — титр раствора азотной кислоты, выраженный в граммах азотной кислоты;

a — количество раствора азотной кислоты, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество электролита, взятого для определения, в *мл*;

0,89048 — коэфициент для пересчета азотной кислоты на едкое кали.

Необходимые растворы

1. 7%-ный раствор азотнокислого бария.
2. Титрованный 0,1 N раствор азотнокислого серебра.
3. Титрованная 1,0 N азотная кислота: 70 *мл* химически чистой азотной кислоты разбавляют до объема 1 *л* водой. Титр устанавливают по

[1] Другая часть свинца остается в растворе в виде плумбитов и в дальнейшем, при титровании щелочи кислотой, образует небольшой осадок гидрата окиси свинца. Присутствие последнего мешает точному определению КОН.

[2] Определение свободного цианида и едкого кали можно было бы производить в одной порции раствора, если бы метилрот не разрушался выделяющимся из иодистого кали иодом.

раствору едкого натра определенной концентрации, свободному от двуокиси углерода (см. определение углекислого натрия в медно-щелочной ванне).

4. Метилрот.

Определение карбоната калия

Сущность метода заключается в том, что карбонаты осаждаются при помощи нитрата бария. Осадок титруется соляной кислотой. Но так как к осадку углекислого бария примешивается соединение свинца (повидимому, следующего состава: $3BaCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$), то при титровании часть кислоты затрачивается на взаимодействие с $Pb(OH)_2$. Поэтому результаты по определению карбонатов в электролите обычно повышены приблизительно на 15%.

Более точные результаты можно получить определением свинца из осадка карбонатов и вычитанием эквивалентного ему количества граммов соляной кислоты из общего количества граммов соляной кислоты, затраченной при титровании всего осадка. Разность эквивалентна количеству углекислого калия, содержащемуся в части электролита.

Ход анализа

50 *мл* электролита переносят в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*, пропуская его через медленно фильтрующую воронку Шотта № 2. Промыв осадок водой в объеме примерно 100—120 *мл*, осаждают карбонаты 50 *мл* 7%-ного раствора нитрата бария. Колбу закрывают резиновой пробкой и после коагуляции в течение часа осадок отфильтровывают через два плотных фильтра, устанавливая полноту осаждения в первых порциях фильтрата, и раз 10 промывают холодной водой [1].

Осадок вместе с фильтром опускают в колбу, где проводилось осаждение, приливают в два приема 30 *мл* воды (20 и 10), две капли 0,2%-ного раствора метилоранжа и титруют 1,0 *N* раствором соляной кислоты до красноватого окрашивания. В конце титрования прибавляют еще одну каплю метилоранжа.

Весь анализ проводят, применяя воду, свободную от углекислого газа.

Содержание карбоната калия в электролите вычисляется по формуле

$$K_2CO_3\ г/л = \frac{T \cdot a \cdot 1{,}8952 \cdot 1000}{b} - \frac{14{,}8 \cdot c}{100},$$

где T — титр раствора соляной кислоты в граммах соляной кислоты;

a — количество раствора соляной кислоты, затраченного на титрование, в *мл*;

1,8952 — коэфициент для пересчета соляной кислоты на карбонат калия;

b — количество электролита, взятого для данного определения, в *мл*;

$$c = \frac{T \cdot a \cdot 1{,}8952 \cdot 1000}{b}.$$

Для более точного определения карбоната калия дальше поступают следующим образом. Определяют свинец как компонент адсорбционного соединения электролитическим путем; 15 *мл* электролита фильтруют через воронку Шотта № 2 и осаждают карбонаты из объема

[1] Работу следует проводить под хорошей тягой.

100 *мл*. Осадок растворяют в 45 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2. Раствор кипятят до удаления окислов азота и, прилив 5 *мл* 5%-ного раствора нитрата меди в объеме 150 *мл*, ставят под электролиз при 95°, силе тока 3 А и напряжении 2—3 V.

PbO_2 выделяют на сетке с большей поверхностью. В случае осыпания осадка его растворяют прибавлением к электролиту 2 *мл* 3%-ного раствора перекиси водорода. Спустя час проверяют полноту осаждения, приливая воду по стенкам стакана. При полноте осаждения перекись свинца не осаждается выше прежнего уровня. В противном случае продолжают электролиз еще 10—15 мин. Не выключая ток, анод быстро промывают водой и, выключив ток, снимают сетки с электролиза. Сушат при 180° в течение 30 мин. Абсолютный привес умножают на 0,866 и таким образом находят количество свинца в осадке карбонатов.

Содержание карбоната калия в электролите вычисляется по формуле

$$K_2CO_3\ г/л = \frac{(a-c)\cdot 1{,}8952\cdot 1000}{b},$$

где a — количество соляной кислоты, затраченной при титровании осадка, в *г*;

c — количество соляной кислоты, эквивалентное количеству граммов свинца, приходящегося на 50 *мл* электролита[1], в *г*;

1,8952 — коэфициент для пересчета соляной кислоты на карбонат калия;

b — количество электролита, взятого для данного определения, в *мл*.

Результаты определения карбоната калия этим способом получаются повышенными в среднем на 3%.

Необходимые растворы

1. 7%-ный раствор азотнокислого бария.
2. Титрованный 1,0 *N* раствор соляной кислоты: 83 *мл* химически чистой соляной кислоты разбавляют до 1 *л* водой. Титр устанавливают по раствору гидроокиси натрия определенной концентрации, свободному от углекислого газа.
3. Метилоранж 0,2%-ный раствор в горячей воде.
4. Азотная кислота уд. в. 1,2.

Все растворы приготовляют на воде, свободной от углекислого газа.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА В ВАННЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Примерный состав ванны: 160—200 *г* H_2SO_4, 50—150 *г* глицерина, 30 *г* Al, 0,6 *г* Fe, 0,5 *г* Cu, 0,003—0,02 *г* Cl на 1 *л* воды.

Сущность метода

В основу определения положен метод Генера-Штейнфельса с некоторыми изменениями.

После окисления закисного железа по методу Кнопа глицерин окисляют в кислой среде избытком двухромовокислого калия. Реакция проходит по уравнению

$$3C_3H_8O_3 + 7K_2Cr_2O_7 + 28H_2SO_4 \rightarrow 9CO_2 + 7Cr_2(SO_4)_3 + 7K_2SO_4 + 40H_2O$$

Излишек бихромата калия определяется путем титрования раствором соли Мора. Реакция проходит по уравнению

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

[1] Рассчитывая *c*, исходят из формулы $3BaCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$; при взаимодействии этого соединения с HCl на один ион Pb приходятся две молекулы HCl. Количество свинца определяют электролитическим путем.

Ход анализа

В эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл* переносят такое количество электролита, которое содержало бы не больше 0,2 *г* глицерина. Если содержание глицерина в ванне приблизительно известно, то при отмеривании раствора для анализа следует руководствоваться табл. 11.

Таблица 11

Количество глицерина, содержащегося в электролите *г/л*	Количество электролита, необходимое для анализа в *мл*
50	20 *мл* отмеривают в мерную колбу на 100 *мл*, отсюда для анализа берут 20 *мл*; электролита
70	20 *мл* отмеривают в мерную колбу на 100 *мл*; отсюда для анализа берут 15 *мл*
100	5 *мл* отмеривают в мерную колбу на 100 *мл*; отсюда для анализа берут 40 *мл*
120	10 *мл* отмеривают в мерную колбу на 100 *мл*; отсюда для анализа берут 15 *мл*
150	5 *мл* отмеривают в мерную колбу на 100 *мл*; отсюда для анализа берут 25 *мл*

Первую пробу следует считать качественной; по прошествии 5—7 мин. при окислении глицерина по цвету раствора можно обнаружить, не много ли электролита взято для опыта.

Отмерив пипеткой пробное количество миллилитров раствора ванны, приливают сюда 6 *мл* серной кислоты (1 : 1), 0,5 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7, воды до объема 80 *мл* и две капли раствора дифениламина. Электролит оттитровывают 0,1*N* раствором двухромовокислого калия до неисчезающего фиолетового окрашивания. Затем сюда отмеряют пипеткой 25 *мл* смеси бихромата калия и серной кислоты (реактив 6) и 17 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84. Колбу закрывают опрокинутым стаканчиком и погружают в кипящую водяную баню. Если по прошествии 7 мин. раствор окрашивается в темнозеленый цвет (за счет ионов трехвалентного хрома), то делают вывод, что для исследования необходимо взять меньше электролитного раствора. В случае желто-оливковой окраски раствора последний нагревают 1,5 часа.

При окислении 0,18 *г* глицерина достаточно нагревать раствор 1 час; при окислении 0,16 *г* достаточно 40-минутного нагревания. Затем раствор быстро охлаждают в проточной воде, переводят в мерную колбу на 500 *мл;* объем доводят до метки водой и перемешивают. Отмеряют 50 *мл* полученного раствора в литровую эрленмейеровскую колбу, разбавляют водой до объема 400 *мл*, прибавляют 0,5 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7, 6 *мл* серной кислоты (1 : 1), 8 капель 1%-ного раствора дифениламина и оттитровывают до перехода темнофиолетовой окраски в зеленоватую. Параллельно проводится глухой опыт в тех же условиях.

Содержание чистого глицерина в ванне вычисляют по следующей формуле:

$$\text{глицерина } г/л = T_{K_2Cr_2O_7}(c - d) \cdot 0{,}134 \cdot 1000,$$

где $T_{K_2Cr_2O_7}$ — титр раствора соли Мора, выраженный в граммах бихромата калия;

c — количество соли Мора, затраченной на титрование при холостом опыте, в *мл*;

d — количество соли Мора, затраченной при титровании избытка бихромата калия, в *мл*;

0,134 — коэфициент пересчета $K_2Cr_2O_7$ на глицерин.

Необходимые растворы

1. Фосфорная кислота уд. в. 1,7.
2. Серная кислота разбавленная (1 : 1) и уд. в. 1,84.
3. 1%-ный раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте.
4. 0,1 *N* раствор двухромовокислого калия, приготовленный из фиксанала.
5. Титрованный раствор соли Мора: 75 *г* соли Мора растворяют в 500 *мл* воды, добавляют 250 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84; в охлажденный раствор приливают 25 *мл* воды и объем доводят водой до 2 *л*. Титр раствора устанавливают по раствору *4*, пользуясь в качестве индикатора дифениламином. Титрование ведут в таком же порядке, как при определении глицерина в ванне.
6. Раствор двухромовокислого калия: 76 *г* двухромовокислого калия и 150 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 растворяют в воде и объем доводят водой до 1 *л*.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ И ЦИАНИДОВ В ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОМ ЦИАНИСТОМ КАЛИИ

Определение карбоната калия

Сущность метода заключается в том, что карбонаты определяют прибавлением избытка нитрата бария к раствору цианида. Осадок карбонатов титруют 1,0 *N* раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа.

Ход анализа

100 *г* химически чистого цианистого калия растворяют в колбе емкостью 500 *мл*. Отмеривают пипеткой 100 *мл* раствора в эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл*. Разбавляют их 50 *мл* воды и приливают 30 *мл* 7%-ного раствора азотнокислого бария. Колбу закрывают резиновой пробкой и оставляют в течение 1 часа. Осадок отфильтровывают, раз 10 промывают холодной водой и опускают его в колбу, в которой производили осаждение. Разрыхляют палочкой фильтр, колбу закрывают пробкой, приливают 20 *мл* воды, две капли метилоранжа и титруют 1,0 *N* раствором соляной кислоты до появления красноватого окрашивания. При конце титрования смывают раствор со стенок колбы 10 *мл* воды и прибавляют еще одну каплю индикатора.

Содержание K_2CO_3 вычисляется по формуле

$$\%K_2CO_3 = \frac{T \cdot a \; 1{,}8952 \cdot 500}{b},$$

где T — титр раствора соляной кислоты, выраженный в граммах этой же кислоты;

a — количество раствора соляной кислоты, затраченного на титрование $BaCO_3$, в *мл*;

b — количество раствора цианистого калия, взятого для исследования, в *мл*;

1,8952 — коэфициент пересчета количества граммов соляной кислоты на K_2CO_3.

Необходимые растворы

1. 7%-ный раствор нитрата бария.
2. Титрованный 1,0 N раствор химически чистой соляной кислоты.

Титр соляной кислоты устанавливают по нормальному раствору едкого натра. Титр раствора едкого натра определяют по щавелевой кислоте.

3. 0,2%-ный раствор метилоранжа.

Всю работу при определении карбоната калия ведут на воде, свободной от углекислого газа.

Определение свободного цианида в цианистом калии

Сущность метода заключается в определении свободного цианистого калия титрованием азотнокислым серебром в присутствии иодистого калия.

Реакция проходит по уравнению

$$2KCN + AgNO_3 = K[Ag(CN)_2] + KNO_3.$$

В конце титрования образуется нестойкая муть цианистого серебра. Чтобы сделать более ясной конечную точку, прибавляют раствор иодистого калия. Конец реакции распознается по появлению плохо растворимого в аммиаке осадка иодистого серебра, образующегося по уравнению

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3.$$

Ход анализа

3 *г* из отобранной средней пробы цианистого калия растворяют в стаканчике емкостью 100 *мл* в 30 *мл* воды. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 *л*, тщательно смывают воронку и доливают водой до метки. Отмеривают пипеткой 50 *мл* раствора в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*, разбавляют его до объема 100 *мл* водой, прибавляют три капли 5%-ного раствора иодистого калия и медленно титруют 0,1 N раствором азотнокислого серебра при постоянном помешивании до появления неисчезающей мути иодистого серебра.

Процентное содержание цианида калия вычисляется по формуле

$$\% KCN = \frac{T_{KCN} \cdot a \cdot 100}{b},$$

где T_{KCN} — титр раствора нитрата серебра, выраженный в граммах цианистого калия;

a — количество раствора нитрата серебра, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество цианида калия, взятого для титрования, в *г*.

Необходимые растворы

1. Титрованный 0,1 N раствор азотнокислого серебра.
2. 5%-ный раствор иодистого калия.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ЦИАНА, ЕДКОЙ ЩЕЛОЧИ, ЦИНКА, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В ЦИНКОВОЙ ЦИАНИСТОЙ ВАННЕ БЛЕСТЯЩЕГО ЦИНКОВАНИЯ

Примерный состав ванны: 40—100 *г* NaOH, 40—150 *г* NaCN, 12—45 *г* ZnO, 0,5—5 *г* Na_2S и 5 *г* глицерина на 1 *л* воды. Примеси: от 0 до 10 *г* Fe и от 0 до 2 *г* Cu на 1 *л* воды.

Определение общего циана

Сущность метода заключается в определении свободного цианида и цианида, связанного в цинковый комплекс, титрованием азотнокислым серебром в присутствии иодистого калия. Предварительно электролит освобождают от серы, прибавляя углекислый свинец.

Реакция проходит по следующим уравнениям:

$$2NaCN + AgNO_3 = Na[Ag(CN)_2] + NaNO_3$$

$$Na_2[Zn(CN)_4] + 2NaOH + 2AgNO_3 = 2Na[Ag(CN)_2] + 2NaNO_3 + Zn(OH)_2.$$

Когда цианиды свяжутся в комплекс, в конце титрования образуется нестойкая муть от цианистого серебра по уравнению

$$Na[Ag(CN)_2] + AgNO_3 = NaNO_3 + 2AgCN.$$

Чтобы сделать более ясной конечную точку, прибавляют раствор иодистого калия. Конец реакции распознается по появлению плохо растворимого в аммиаке осадка иодистого серебра, образующегося по уравнению

$$AgNO_3 + KJ = AgJ + KNO_3.$$

Ход анализа

50 *мл* отфильтрованного через стеклянную вату электролита переносят в мерную колбу емкостью 1 *л*. Раствор разбавляют почти до метки водой и прибавляют 1—1,5 *г* сухого углекислого свинца. Доведя объем до 1 *л*, раствор перемешивают и спустя 2 часа разбавленный электролит отфильтровывают через сухой фильтр в сухую посуду. Для определения общего цианида отмеривают 50 *мл* раствора, разбавляют его водой до объема 100 *мл*; прибавив 5 *мл* 15%-ного раствора едкого натра, 5 *мл* 25%-ного раствора аммиака и 2,5 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия, оттитровывают 0,1 *N* раствором азотнокислого серебра, прибавляемого по каплям при постоянном перемешивании раствора.

Конечная точка титрования распознается по появлению неисчезающей желтоватой опалесценции.

Содержание общего циана выражают в граммах NaCN и вычисляют по формуле

$$NaCN\ г/л = \frac{T_{NaCN} \cdot a \cdot 1000}{b},$$

где T_{NaCN} — титр раствора азотнокислого серебра, выраженный в граммах NaCN;

a — количество раствора азотнокислого серебра, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество электролита, взятого для определения, в *мл*.

Необходимые растворы

1. Углекислый свинец, сухая соль: к насыщенному раствору уксуснокислого свинца приливают при перемешивании крепкий раствор соды

до щелочной реакции. Полученный углекислый свинец тщательно отмывают декантацией до отрицательной реакции на щелочь (проба с фенолфталеином), фильтруют, сушат между листами фильтровальной бумаги и в сушильном шкафу при 120°. Затем его растирают и хранят в банке с притертой пробкой.

2. 15%-ный раствор едкого натра.
3. 25%-ный раствор аммиака.
4. 10%-ный раствор иодистого калия.
5. 0,1 *N* раствор нитрата серебра: 17 *г* $AgNO_3$ на 1 *л* воды.

Титр раствора азотнокислого серебра устанавливают по 0,1 *N* раствору хлористого натра, приготовленному из фиксанала. При установлении титра пользуются методом Мора.

Определение едкого натра

Сущность метода заключается в объемном определении щелочи титрованием азотной кислотой в присутствии фенолфталеина.

Вследствие непрочности комплексного цианида цинка определение щелочи дает сомнительные результаты. Для устранения трудностей, зависящих от присутствия цинкового комплекса, предварительно связывают цинк раствором $K_2[Hg(CNS)_4]$ в осадок $Zn[Hg(CNS)_4]$.

Так как цианиды щелочных металлов вследствие гидролиза в водном растворе имеют щелочную реакцию по фенолфталеину и могут оттитровываться кислотой, то до определения свободной щелочи все цианиды связывают в серебряный комплекс, не мешающий определению. Карбонаты осаждают раствором азотнокислого бария.

При работе с фенолфталеином определяется только свободная щелочь. Щелочь, эквивалентная ZnO, оттитровывается неполностью. Если ее желательно определить, то следует титровать в присутствии метилрота; однако конечная точка титрования в этом случае заметна хуже.

Ход анализа

50 *мл* отфильтрованного через сухой фильтр разбавленного электролита (см. определение общего циана) переносят в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*; в раствор прибавляют 100 *мл* воды, 25 *мл* раствора ртутнороданистого калия, затем спускают из бюретки такое количество раствора азотнокислого серебра, какое шло на определение общего циана; при этом выпадает осадок $Zn[Hg(CNS)_4]$ и цианиды связываются в серебряный комплекс; прибавляют 15 *мл* 7%-ного раствора азотнокислого бария, 10 капель фенолфталеина и, не отфильтровывая осадка, титруют 0,1 *N* раствором азотной кислоты до обесцвечивания раствора.

Содержание едкого натра в электролите вычисляется по формуле

$$NaOH\ г/л = \frac{T_{NaOH} \cdot a \cdot 1000}{b},$$

где T_{NaOH} — титр раствора азотной кислоты, выраженный в граммах едкого натра;

a — количество раствора азотной кислоты, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество электролита, взятого для данного определения, в *мл*.

Необходимые растворы

1. Раствор $K_2[Hg(CNS)_4]$:

а) 15 *г* сулемы растворяют приблизительно в 300 *мл* воды;

б) 25 *г* роданистого калия растворяют в малом количестве воды, первый раствор вливают во второй и добавляют водой до объема 500 *мл*. На каждую пробу берут не меньше 20 *мл* раствора.

2. 0,1 *N* раствор нитрата серебра. Титр раствора устанавливают по фиксаналу 0,1 *N* раствора хлористого натра, пользуясь методом Мора.

3. 7%-ный раствор азотнокислого бария.

4. 0,1 *N* раствор азотной кислоты. Титр устанавливают по 0,1 *N* раствору едкого натра (лишенного углекислого газа) (см. определение Na_2CO_3 в медно-щелочной ванне).

5. 1%-ный раствор фенолфталеина в спирту.

Определение цинка электролитическим путем

От 5 до 10 *мл* электролита, в зависимости от содержания цинка, переносят в стакан емкостью 300 *мл*. Прилив от 30 до 55 *мл* 7%-ного раствора едкого натра, разбавляют раствор водой до объема 150 *мл* и подвергают его электролизу при силе тока в 1,5 А и напряжении 5—10 V. Цинк выделяют на омедненную сетку.

При пользовании мешалками выделение цинка заканчивается в 1,5—2 часа. Полноту осаждения определяют двукратным приливанием воды по стенкам стакана спустя 1,5—1,75 часа от начала электролиза. Процесс электролиза считается законченным, если цинк не осаждается на свободной от цинка омедненной сетке.

Метод 1. Определение цинка оксихинолином в концентрированной щелочной среде[1]

От 5 до 10 *мл* разбавленного (1 : 3) электролита (как в предыдущем методе) помещают в стакан емкостью 300 *мл*, прибавляют 10 *мл* 50%-ного раствора сегнетовой соли и в присутствии фенолфталеина нейтрализуют азотной кислотой уд. в. 1,2 до обесцвечивания. Затем прибавляют 1—2 капли 20%-ного раствора едкого натра до порозовения и еще 25 *мл* 2 *N* щелочи. Разбавив раствор до объема 200 *мл* водой и охлаждая его струей воды, цинк осаждают 25—40 *мл* 2%-ного спиртового раствора оксихинолина, медленно приливая последний и перемешивая раствор палочкой с резиновым наконечником не менее 5 мин.

Раствор с осадком оксихинолата цинка оставляют на 10—15 мин. в холодильнике, затем нагревают до 70°, ставят в теплое место (возле электроплиты) на 15 мин., фильтруют и промывают холодным 1%-ным раствором едкого натра. Осадок оксихинолата цинка растворяют на фильтре в 40—45 *мл* горячей соляной кислоты уд. в. 1,12, промывают фильтр горячей водой и охлаждают раствор.

В результате растворения получают свободный ортооксихинолин, который в присутствии индигокармина титруют 0,1 *N* раствором бромат-бромида до перехода синей окраски раствора в желтую.

Реакция проходит по следующим уравнениям:

$$(C_9H_6ON)_2Zn + 2HCl = 2C_9H_7ON + ZnCl_2$$

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5Br_2ON + 2HBr$$

Так как переход окраски в желтую трудно заметить и, значит, трудно определить конец бромирования, то бромат-бромид вводят с избытком, а последний определяют иодометрически. Для этого в раствор прибавляют 6 *мл* 20%-ного раствора иодистого калия и выделившийся иод титруют 0,1 *N* раствором гипосульфита в присутствии крахмала.

Перед титрованием необходимо установить соотношение растворов

[1] Метод применим при наличии в растворе железа от 0,4 до 1 *г* на 1 *л*.

гипосульфита и бромат-бромида следующим образом: спускают из бюретки 10 *мл* бромат-бромида, прибавляют 75—100 *мл* воды, 25 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 6 *мл* 20%-ного раствора иодистого калия и титруют гипосульфитом до обесцвечивания раствора.

Вычисляют соотношение растворов так: если на 10 *мл* бромат-бромида затрачено 9,0 *мл* гипосульфита, то соотношение равно 10/9, т. е. 1,1111.

1 *мл* 0,1 *N* раствора бромат-бромида соответствует 0,000817 *г* Zn.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$\text{Zn } г/л = \frac{T_{Zn}\,(a - c \cdot d) \cdot 1000}{b},$$

где T_{Zn} — титр раствора бромат-бромида, выраженный в граммах цинка;

a — количество бромат-бромида, взятого с избытком, в *мл*;

c — соотношение растворов бромат-бромида и гипосульфита;

d — количество раствора гипосульфита, затраченного на обратное титрование, в *мл*;

b — количество электролита, взятого для анализа, в *мл*.

Необходимые растворы

1. 50%-ный раствор сегнетовой соли.
2. Азотная кислота уд. в. 1,2.
3. 1%-ный раствор фенолфталеина в спирту.
4. 20%-ный раствор едкого натра.
5. 2%-ный раствор оксихинолина в спирту.
6. Соляная кислота уд. в. 1,12.
7. 1%-ный водный раствор индигокармина.
8. 0,1 N раствор бромат-бромида.

Метод II. Определение цинка оксихинолином в слабощелочной среде

В том случае когда медь и железо присутствуют в малых количествах (примерно медь до 0,01, железо до 0,4 *г/л*), определение цинка проводят следующим путем.

25 *мл* электролита переносят в мерную колбу емкостью 100 *мл*. Для анализа берут 5—10 *мл*, в зависимости от содержания цинка. Раствор разбавляют до объема 30 *мл* и в присутствии фенолфталеина нейтрализуют его азотной кислотой уд. в. 1,2 до обесцвечивания. Затем прибавляют одну-две капли 20%-ного раствора едкого натра, доводят объем до 120 *мл* и, охлаждая раствор, приливают от 25 до 40 *мл* 2%-ного спиртового раствора оксихинолина. Перемешивают и раствор с осадком оксихинолата цинка оставляют на 10—15 мин. в холодильнике. Затем нагревают до 70° и ставят в теплое место (возле электроплиты) на 15 мин. Дальше поступают так, как указано в описании метода I.

Необходимые растворы

(См. описание метода I).

Метод III. Определение цинка ортооксихинолином в аммиачном растворе

Если кроме цинка требуется определить медь и железо, то наиболее выгодно работать этим методом, так как можно определить три элемента из одной пробы. Метод рекомендуется для анализа электролитов, содержащих большие количества меди (до 2 *г/л*).

Ход анализа

Предварительно разрушают цианиды прибавлением 1—2 *мл* серной кислоты и нескольких миллилитров азотной. Полученный раствор упаривают до выделения паров SO_3, выделяют медь электролизом, железо осаждают аммиаком, а в фильтрате, нагретом до 60°, прилив к нему 1—2 *мл* аммиака, выделяют цинк 2%-ным спиртовым раствором оксихинолина.

Раствор с осадком нагревают до кипения и спустя 10—15 мин. фильтруют через бумажный фильтр. Дальше поступают так же, как и при вышеописанных методах.

Необходимые растворы

Все растворы, употребляемые в методе I, серная кислота уд. в. 1,84 и азотная кислота уд. в. 1,2.

Определение цинка по методу Галетти[1]

Сущность метода состоит в том, что при действии $K_4[Fe(CN)_6]$ на кислый раствор цинковой соли осаждается белый осадок железисто-синеродистого цинка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, нерастворимый в воде и минеральных кислотах. В результате взаимодействия железосинеродистого калия, прибавляемого в малых количествах к раствору $K_4[Fe(CN)_6]$ с дифениламином, появляется фиолетово-синее окрашивание, которое в конечной точке титрования переходит в желто-зеленое.

Ход анализа

5 *мл* электролита переносят в стакан емкостью 250 *мл*, прибавляют 10 *мл* воды, 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и 3 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и выпаривают до выделения паров SO_3. Немного разбавляют раствор водой, прибавляют 3—4 *г* пирофосфата натрия[2], 10 *мл* раствора (1 : 4) сернокислого аммония, нейтрализуют аммиаком в присутствии лакмусовой бумажки и приливают 5 *мл* 4 *N* серной кислоты. Раствор разбавляют до объема 100 *мл* и нагревают до 70°. Прибавив две капли дифениламина, титруют раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ (7) при постоянном перемешивании стеклянной палочкой с резиновым наконечником.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$Zn\ г/л = \frac{T_{Zn} \cdot a \cdot 1000}{b},$$

где T_{Zn} — титр раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, выраженный в граммах цинка;

a — количество раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество электролита, взятого для титрования, в *мл*.

Необходимые растворы

1. Серная кислота уд. в. 1,84.
2. Азотная кислота уд. в. 1,2.
3. 30%-ный раствор перекиси водорода.
4. Пирофосфат натрия — сухая соль.
5. Сульфат аммония, раствор: 250 *г* $(NH_4)_2SO_4$ растворяют в 1 *л* воды.

---

[1] Метод описан в руководстве Краевского и Адамовича.

[2] Рекомендовано Арупиой в журнале «Заводская лаборатория», № 6, за 1939 г.

6. 4 *N* раствор серной кислоты.

7. Раствор $K_4[Fe(CN)_6]$: 21,2 *г* $K_4[Fe(CN)_6]$ растворяют в 200 *мл* воды, прибавляют 0,3 *г* $K_3[Fe(CN)_6]$ и разводят водой до объема 1 *л*.

8. Для установления титра раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ приготовляют раствор цинка: 4,9 *г* электролитного цинка растворяют в 175 *мл* 20%-ного раствора серной кислоты и разбавляют до объема 1 *л*.

Титр раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ устанавливают следующим образом. В эрленмейеровскую колбу емкостью 250 *мл* отмеривают 25 *мл* раствора цинка (8), прибавляют 10 *мл* раствора сульфата аммония (5), нейтрализуют аммиаком по лакмусовой бумаге, разбавляют водой до объема 100 *мл*, прибавляют 5 *мл* серной кислоты (6) и нагревают до 70°. Затем приливают 2 капли дифениламина и по каплям приливают раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ (7), хорошо перемешивая стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Постепенно жидкость принимает фиолетово-синюю окраску, которая от лишней капли $K_4[Fe(CN)_6]$ переходит в желто-зеленую.

Титр раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ вычисляют по формуле

$$T_{Zn} = \frac{4{,}9 \cdot a}{1000 \cdot b},$$

где T_{Zn} — титр раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ (7), выраженный в граммах цинка;

a — количество раствора цинка, отмеренного для титрования, в *мл*;

b — количество раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, затраченного при титровании цинковой соли, в *мл*.

Определение меди и железа из одной пробы

Сущность метода заключается в электролитическом осаждении меди после разрушения цианидов и в определении в том же электролите железа иодометрическим или колориметрическим способом или по методу Циммермана-Рейнгардта.

Ход анализа

5—10 *мл* электролита[1] (50 *мл* при сотых долях грамма меди на литр) переносят в стакан емкостью 250 *мл*. Прибавляют 7—10 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 (при 50 *мл* электролита — примерно 25 *мл* концентрированной серной кислоты), 3—5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 3 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Раствор кипятят несколько минут, выпаривают до паров SO_3 и удаляют их в течение 5 мин. По охлаждении прибавляют немного воды, 4—8 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 и кипятят до растворения сернокислых солей. Раствор разбавляют водой до 150 *мл* и подвергают электролизу при силе тока 1—1,5 А и напряжении 5—10 V в течение 1—1,5 часа.

Полноту осаждения меди проверяют добавлением воды по стенкам стакана. Если медь выделилась полностью, она не осаждается на катоде выше прежнего уровня.

Необходимые растворы

1. Серная кислота уд. в. 1,84.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4 и уд. в. 1,2.
3. Соляная кислота уд. в. 1,19.

---

[1] При содержании меди 0,2—0,4 *г/л* ее лучше определить из 5 *мл* электролита способом внутреннего электролиза, описанным выше. Для определения железа в этой же пробе необходимо вести глухой опыт.

Определение железа

Для определения железа рекомендуются три метода. В случае большого содержания железа (от 1 до 10 *г/л*) лучше пользоваться способом Циммермана-Рейнгардта. Этот метод требует затраты дефицитной сулемы. За отсутствием ее можно определять железо иодометрически (хотя этот способ дает несколько пониженные результаты по сравнению со способом Циммермана-Рейнгардта). В случае содержания железа до 1 *г/л* следует определять его колориметрически.

Способ Циммермана-Рейнгардта

Сущность метода заключается в восстановлении хлорного железа в хлористое с помощью хлористого олова и в последующем окислении железа перманганатом.

Ход анализа

После выделения меди электролит немного выпаривают и окисляют 2—3 *мл* 30%-ной перекиси водорода. Окислитель удаляют кипячением и осаждают железо аммиаком в виде $Fe(OH)_3$. Осадок гидрата окиси железа растворяют в 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Раствор упаривают до объема 20 *мл*, восстанавливают раствором хлористого олова (2) с избытком в 1 каплю, прибавляют около 100 *мл* воды и сейчас же при охлаждении приливают 10 *мл* раствора сулемы (3). Раствор перемешивают до появления опалесценции, разбавляют водой до объема 400 *мл*, прибавляют 20—25 *мл* смеси Рейнгардта (4) и титруют 0,05 *N* раствором перманганата до появления розового окрашивания.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$Fe\ г/л = \frac{T_{Fe} \cdot a \cdot 1000}{b},$$

где T_{Fe} — титр раствора перманганата, выраженный в граммах железа;
a — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;
b — количество электролита, взятого для определения, в *мл*.

Необходимые растворы

1. Раствор соляной кислоты уд. в. 1,12.
2. Раствор хлористого олова.
3. Раствор сулемы.
4. Смесь Рейнгардта.
5. Титрованный 0,05 *N* раствор перманганата. Титр последнего устанавливают по щавелевокислому натрию, как обычно.

Иодометрический способ

После выделения железа в виде $Fe(OH)_3$ его растворяют на фильтре небольшим количеством разбавленной соляной кислоты. Помещают солянокислый раствор в колбу емкостью 500 *мл*, охлаждают, закрывают пробкой и нейтрализуют сухим бикарбонатом, прибавляя его небольшими порциями. После нейтрализации пропускают некоторое время углекислый газ. Затем прибавляют такое количество соляной кислоты, чтобы получилась концентрация ее 1—2%, прибавляют 1 *г* иодистого калия и оставляют стоять колбу закрытой 15 мин. Выделившийся иод титруют $^1/_{30}$ *N* раствором гипосульфита в присутствии крахмала.

1 *мл* 0,1 *N* раствора гипосульфита соответствует 0,005584 *г* железа. Содержание железа вычисляют по формуле

$$\text{Fe } г/л = \frac{T_{Fe} \cdot a \cdot 1000}{b},$$

где T_{Fe} — титр раствора гипосульфита, выраженный в граммах железа;
a — количество раствора гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;
b — количество электролита, взятого для определения, в *мл*.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота уд. в. 1,12.
2. Бикарбонат натрия — сухая соль.
3. Углекислый газ.
4. Иодистый калий в сухом виде.
5. $^1/_{30}$ *N* раствор гипосульфита: 8,3 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в кипяченой остывшей воде, фильтруют и доливают до объема 1 *л* водой.

Титр раствора устанавливают по раствору 0,1 *N* хромпика, приготовленного из фиксанала.

Пересчет на железо производят по формуле

$$T_{Fe} = \frac{a}{b} \cdot 0{,}005584,$$

где T_{Fe} — титр раствора гипосульфита, выраженный в граммах железа;
a — взятое количество хромпика в *мл*;
b — затраченное количество гипосульфита, в *мл*;
0,005584 — количество железа в граммах, приходящееся на 1 *мл* 0,1 *N* раствора гипосульфита.

Колориметрический способ

Ход анализа

Осадок гидрата окиси железа, выделенный в электролите после меди, растворяют в нескольких миллилитрах соляной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 200 *мл*, доливают водой до метки и перемешивают. Отмеривают пипеткой 5 *мл* раствора, помещают их в цилиндр Эггерца емкостью 100 *мл* и прибавляют до 10 *мл* разбавленной соляной кислоты уд. в. 1,12. В другой такой же цилиндр наливают столько же соляной кислоты и воды. В оба цилиндра приливают по 10—15 *мл* раствора роданистого калия до прекращения порозовения испытуемого раствора. В сравнительный раствор приливают столько стандартного раствора хлорного железа, чтобы окраска сравнительного и испытуемого растворов была одинакова.

Содержание железа вычисляют по формуле:

$$\text{Fe } г/л = \frac{T_{Fe} \cdot a \cdot 1000}{b},$$

где T_{Fe} — титр раствора $FeCl_3$, выраженный в граммах железа;
a — количество стандартного раствора хлорного железа, затраченного при сравнении, в *мл*;
b — количество электролита, затраченного при колориметрировании, в *мл*.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота уд. в. 1,12.
2. 10%-ный раствор роданистого калия.
3. Стандартный раствор хлорного железа: приготовляется из 0,05 *N* раствора хлорного железа.

Определение меди методом внутреннего электролиза

Ход анализа

5 *мл* электролита переносят в стакан емкостью 250 *мл* и разрушают цианиды так же, как при определении меди, внешним электролизом. В выпаренный до паров SO_3 раствор прибавляют несколько миллилитров воды и кипятят до растворения сернокислых солей. Затем нейтрализуют его раствором 20%-ного едкого натра до появления неисчезающей мути (не больше) и прибавляют 5 *мл* 80%-ного раствора уксусной кислоты. Раствор разбавляют до объема 150 *мл*, нагревают до 70—80° и погружают в него предварительно взвешенную сетку (катод) и протравленную щелочью алюминиевую пластинку (анод), соединенные извне при помощи клеммы.

Медь выделяется на платиновой сетке при 70—80° в течение не меньше часа. Затем электроды осторожно вынимают и погружают на 15—20 мин. в стакан с промывной жидкостью, содержащей 150 *мл* горячей воды, подкисленной двумя-тремя каплями 80%-ного раствора уксусной кислоты. Сомкнутые электроды вынимают и, разъединив, хорошо промывают катод водой и спиртом, сушат его 1—2 мин. в сушильном шкафу при 100° и взвешивают. Медь определяют по разности весов платиновой сетки до и после опыта.

Необходимые реактивы и приспособления

1. Серная кислота уд. в. 1,84.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Соляная кислота уд. в. 1,19.
4. 20%-ный раствор едкого натра.
5. 80%-ный раствор уксусной кислоты.
6. Электроды: платиновая сетка Фишера и алюминиевая пластинка (не содержащая меди).
7. Медная клемма.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА, БОРНОЙ КИСЛОТЫ, ЖЕЛЕЗА, МЕДИ И ИОНОВ SO_4'' В КИСЛОЙ ЦИНКОВОЙ ВАННЕ

В состав цинковой кислой ванны входит: 200 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; 10 *г* H_3BO_3; 40 *г* Na_2SO_4; 10 *г* NaCl; 25 *г* $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 2 *г* таннина.

В кислой цинковой ванне определяют цинк, алюминий, борную кислоту, серную кислоту, медь, железо, олово, сурьму, хлор.

Определение цинка

Метод Галлети. Сущность метода состоит в том, что при действии железисто-синеродистого калия на кислый раствор цинковых солей образуется белый осадок железистосинеродистого цинка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, нерастворимый в воде и минеральных кислотах. Содержание цинка вычисляют по количеству раствора желтой кровяной соли, затраченной на титрование. Конец титрования определяется появлением желто-зеленого окрашивания в присутствии дифениламина и малых количеств раствора железосинеродистого калия.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Пирофосфат натрия, сухой.
4. 25%-ный раствор сернокислого аммония.
5. Титрованный раствор желтой кровяной соли: 18,4 $K_4Fe(CN)_6$ и 0,2 *г* $K_3Ee(CN)_6$ растворяют в дестиллированной воде и дополняют водой до 1 *л*.

Титр раствора желтой кровяной соли устанавливают по металлическому цинку: 2 *г* металлического цинка растворяют в 50 *мл* разбавленной (1 : 5) серной кислоты, раствор разбавляют в мерной колбе на 1 *л* и дополняют водой до метки. 1 *мл* полученного раствора соответствует 0,002 *г* цинка.

В эрленмейеровскую колбу на 250 *мл* отбирают 25—50 *мл* раствора сернокислого цинка, прибавляют 10—20 *мл* 25%-ного раствора сернокислого аммония, нейтрализуют аммиаком, разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют 5—10 *мл* серной кислоты и нагревают до 70°. Затем приливают три капли дифениламина и титруют из бюретки раствором желтой кровяной соли (железисто-синеродистым калием). Титруемая жидкость по мере титрования темнеет до фиолетовой окраски и от лишней капли желтой кровяной соли переходит в желто-зеленую.

$$T_{K_4Fe(CN)_6} = \frac{a \cdot T}{b},$$

где a — количество раствора сернокислого цинка, взятого на титрование, в *мл*;

b — количество раствора желтой кровяной соли, затраченной на титрование, в *мл*;

T — титр раствора $ZnSO_4$, выраженный в граммах цинка.

Ход анализа

Пробу ванны в 100 *мл* отбирают мерной колбой или пипеткой, переливают в стакан на 500 *мл* и добавляют раствор едкого натра до щелочной реакции. В осадке остаются железо и медь. Для лучшего отделения гидроокиси железа и меди от захваченного цинка осадок растворяют в соляной кислоте и снова осаждают железо и медь щелочью. Соединенные щелочные фильтраты переливают в мерную колбу на 500 *мл* и дополняют водой до метки.

Для определения цинка отбирают пипеткой 25—50 *мл* раствора, что соответствует 5—10 *мл* ванны. Раствор переливают в мерную колбу на 250—500 *мл*, прибавляют 10—20 *мл* 25%-ного раствора сернокислого аммония, нейтрализуют аммиаком, разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют 5—10 *мл* серной кислоты (1 : 5), нагревают до 70° и титруют раствором желтой кровяной соли, как описано при установке титра.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$Zn\ г/л = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где a — количество раствора желтой кровяной соли, затраченной на титрование, в *мл*;

T — титр раствора желтой кровяной соли, выраженной в граммах цинка;

m — количество раствора ванны, взятого на титрование, в *мл*.

Фосфатный метод. Сущность метода заключается в том, что цинк выделяется из нейтрального раствора в виде $ZnNH_4PO_4$.

$$Zn(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2HPO_4 = ZnNH_4PO_4 + (NH_4)H_2PO_4 + 2NH_4NO_3$$

$$ZnNH_4PO_4 + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + (NH_4)H_2PO_4$$

Определение цинка заканчивают весовым или объемным методом. Пробу ванны в 5—10 *мл* переливают в стакан на 300 *мл*, добавляют 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, нагревают для окисления органических веществ и затем выпаривают до начала образования кристаллов. По охлаждении к остатку приливают 100 *мл* горячей воды, 5 *мл* соляной кислоты и в присутствии метилрота осаждают алюминий аммиаком. Раствор с выпавшим осадком нагревают до кипения, отфильтровывают и промывают разбавленным (4 : 100) аммиаком.

Для лучшего отделения цинка от алюминия осадок растворяют в соляной кислоте и вторично осаждают алюминий аммиаком в тех же условиях. Осадок отфильтровывают, а фильтрат присоединяют к первому, подкисляют серной кислотой (1 : 5) в присутствии метилрота, оставляя раствор нейтральным. Раствор нагревают до кипения и осаждают цинк 20 *мл* 10%-ного двузамещенного раствора фосфата аммония; окраска раствора во время осаждения и при последующем отстаивании раствора в теплом месте должна оставаться желтой. Спустя 20 мин. осадок отфильтровывают через два фильтра средней плотности и промывают его 1%-ным раствором фосфата аммония, а потом 3—4 раза холодной водой. Промытый осадок прокаливают в фарфоровом тигле сначала осторожно до выгорания углерода, а затем температуру повышают до 900°.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$Zn\ г/л = \frac{a \cdot 0.4289 \cdot 1000}{m},$$

где a — привес фосфата цинка в *г*;

m — количество раствора ванны, взятого для титрования;

0,4289 — фактор пересчета на цинк.

Объемное окончание анализа фосфатным методом. Фильтр с осадком фосфата аммония после тщательного десятикратного промывания 1%-ным раствором фосфата аммония (предварительно нейтрализованным) промывают 3—4 раза холодной водой. Затем фильтр с осадком помещают в колбу или стакан, приливают 30 *мл* холодной воды, 20—40 *мл* 0,1 *N* раствора азотной кислоты, две капли метилоранжа и, разрывая фильтр стеклянной палочкой в хлопья, оттитровывают избыток азотной кислоты 0,1 *N* раствором щелочи.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$Zn\ г/л = \frac{(a - b)T \cdot 1000}{m},$$

где a — количество азотной кислоты, введенной для растворения осадка цинкфосфатаммония, в *мл*;

b — количество щелочи, затраченной на титрование избытка кислоты, выраженное в миллилитрах азотной кислоты;

m — количество раствора ванны, взятого для анализа, в *мл*;

T — титр азотной кислоты, выраженный в граммах цинка.

Титр раствора азотной кислоты устанавливают по навеске металлического цинка. Для этого 1 *г* цинка растворяют в 40 *мл* азотной кислоты (1 : 1), переливают в мерную колбу, нейтрализуют и осаждают цинк фосфатом аммония, как описано выше. Раствор едкого натра приготовляют так, чтобы он точно соответствовал концентрации азотной кислоты.

Электролитический метод. В стакан на 300 *мл* отбирают 25—50 *мл* раствора ванны, после отделения меди и железа щелочью, что соответствует 5—10 *мл* неразбавленной ванны, затем приливают еще 15—20 *мл* 15%-ного раствора едкого натра, разбавляют раствор водой до 200 *мл* и подвергают электролизу при силе тока 1—1,5 А и напряжении на зажимах 4—6 V. Цинк выделяют на омедненную сетку при перемешивании электролита в течение 2 часов. Полноту выделения цинка проверяют приливанием воды по стенкам. Свежепогруженные части электрода (катода) не должны покрываться цинком. Не прерывая тока, извлекают электроды из жидкости, оставляя концы их погруженными, быстро ополаскивают водой верхние части, затем совершенно вынимают их из жидкости и окончательно смывают водой, прервав затем ток; катод промывают спиртом, быстро высушивают над пламенем горелки или над электроплиткой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. При правильном ведении электроанализа цинк выделяется на катоде в виде плотного слоя сине-серого цвета.

Содержание цинка вычисляют по формуле

$$Zn\ г/л = \frac{a \cdot 1000}{b},$$

где a — привес цинка, полученный после электролиза, в *г*;

b — количество раствора ванны, взятого для анализа, в *мл*.

Определение алюминия

Пробу ванны в 5—10 *мл* переливают в стакан на 300 *мл*, добавляют 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, разбавляют 200 *мл* воды и осаждают алюминий аммиаком в присутствии индикатора — метилрота. Раствор с выпавшим осадком нагревают до кипения, отфильтровывают осадок и промывают разбавленным аммиаком (3 : 100).

Для лучшего отделения алюминия от цинка полученный осадок вторично растворяют в соляной кислоте (1 : 1) и повторяют отделение алюминия и железа аммиаком. Осадок отфильтровывают, промывают разбавленным (3 : 100) аммиаком и затем прокаливают в платиновом или фарфоровом тигле до Al_2O_3.

Для получения точных результатов на содержание алюминия прокаленный осадок сплавляют с 2 *г* пиросернокислого калия. Сплав растворяют в 80 *мл* разбавленной серной кислоты (1 : 3), к раствору добавляют примерно 1 *г* металлического алюминия в виде очень тонкой стружки и 100 *мл* воды, шейку колбы накрывают и раствор нагревают для восстановления железа (проба капли раствора с каплей 10%-ного раствора роданистого аммония). Затем раствор быстро отфильтровывают через слабый фильтр, промывают водой и титруют 0,05 *N* раствором перманганата.

1 *мл* 0,05 *N* раствора перманганата соответствует 0,002792 *г* железа.

Найденное содержание железа пересчитывают на Fe_2O_3 умножением на фактор 1,43 и вычитают из общей суммы $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Разность соответствует содержанию окиси алюминия.

Содержание алюминия вычисляют по формуле

$$Al\ г/л = \frac{a \cdot 0{,}5291 \cdot 1000}{m},$$

где a — найденный привес окиси алюминия в *г*;

m — количество раствора ванны, взятого для определения, в *мл*;

0,5291 — фактор пересчета окиси алюминия на алюминий.

Ввиду загрязнения кислот железом, а также присутствия его в металлическом алюминии, проводят глухой опыт на содержание железа и вводят соответствующую поправку.

Определение железа

Железо в цинковой ванне присутствует как примесь. Для количественного определения его содержания отбирают пробу ванны в 100 *мл*, добавляют в присутствии фенолфталеина щелочь до щелочной реакции. Раствор нагревают до кипения и отфильтровывают осадок. Осадок снова растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение меди и железа щелочью. Для лучшего отделения цинка и алюминия от железа и меди осадок после второго осаждения и отфильтровывания растворяют в соляной кислоте и осаждают железо избытком аммиака. Раствор нагревают до кипения, фильтруют, промывают водой 10—12 раз.

Определение железа заканчивают весовым путем: осадок вместе с фильтром сжигают в фарфоровом тигле до Fe_2O_3.

Содержание железа вычисляют по формуле,

$$Fe\ г/л = \frac{a \cdot 0{,}7 \cdot 1000}{m},$$

где a — привес окиси железа в *г*;

m — количество ванны, взятой на анализ, в *мл*;

0,7 — фактор пересчета на железо.

Содержание железа может быть проверено объемным путем после растворения осадка в соляной кислоте (1 : 1) и восстановления его в редукторе Джонса.

Определение меди

Содержание меди определяют в аммиачном фильтрате после удаления железа. Раствор сгущают до 30—40 *мл*, добавляют 15 *мл* аммиака и переливают в мерный цилиндр. Во второй цилиндр добавляют 30—40 *мл* воды, 15 *мл* аммиака и затем стандартный раствор сернокислой меди до уравнения окраски раствора с испытуемым.

Стандартный раствор сернокислой меди готовят из электролитной меди: 0,5 *г* растворяют в 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и дополняют водой до 1 *л*. 1 *мл* раствора соответствует 0,0005 *г* меди.

Определение борной кислоты

Сущность метода. Предварительно с помощью углекислого натрия осаждают железо и цинк; в фильтрате определяют борную кислоту титрованием 0,1 *N* раствором щелочи в присутствии глицерина или маннита.

Борная кислота является слабой кислотой и с фенолфталеином обнаруживается при добавлении многоатомных спиртов (глицерин, маннит), с которыми борная кислота образует более сильные комплексные кислоты — борноглицериновую, борноманнитовую:

$$H_3BO_3 + NaOH = NaH_2BO_3 + H_2O.$$

Необходимые растворы

1. 10%-ный раствор щелочи.
2. Фенолфталеин.
3. Метилоранж.
4. 20%-ный раствор углекислого натрия.
5. 0,1 *N* раствор соляной кислоты.
6. 0,1 *N* раствор щелочи.

Ход анализа

10 *мл* раствора электролитной ванны помещают в колбу Эрленмейера на 250 *мл*, прибавляют 40 *мл* воды и кипятят с 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 в течение 30 мин. Для разрушения таннина во время кипячения колбу соединяют с обратным холодильником.

При охлаждении прибавляют 10%-ный раствор щелочи до сильнощелочной реакции и нейтрализуют разбавленной соляной кислотой до полного растворения выделившегося осадка. Затем прибавляют 20%-ный раствор углекислого натрия до появления осадка в виде мути, нагревают до кипения и в присутствии двух капель фенолфталеина прибавляют насыщенного раствора соды до появления слаборозового окрашивания. Спустя 10 мин. осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Полученный фильтрат нейтрализуют от карбонатов железа, цинка 0,1 *N* раствором соляной кислоты по метилоранжу до слабокислой реакции и кипятят до удаления углекислоты.

Во время кипячения колбу соединяют с обратным холодильником. По охлаждении раствор в объеме 150 *мл* нейтрализуют 1 *N* щелочью и кислотой по метилоранжу до слабокислой реакции, прибавляют 10 *мл* предварительно нейтрализованного глицерина или 1 *г* маннита и титруют 0,1 *N* раствором едкого натра до появления слаборозового окрашивания. Снова добавляют такое же количество глицерина или маннита и в случае исчезновения розовой окраски продолжают титрование.

1 *мл* точно 0,1 *N* раствора едкого натра соответствует 0,00618 *г* H_3BO_3.

Содержание борной кислоты вычисляют по формуле:

$$H_3BO_3\ г/л = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где a — количество 0,1 *N* раствора щелочи, затраченного на титрование;

T — титр раствора едкого натра, выраженный в граммах борной кислоты;

m — количество раствора электролитной ванны, взятого на титрование, в *мл*.

Определение иона SO_4''

Сущность метода заключается в том, что с помощью хлористого бария осаждают ион SO_4. Осадок отфильтровывают, промывают водой и прокаливают в виде $BaSO_4$.

Ход анализа

К 10 *мл* раствора электролитной ванны добавляют 5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и нагревают до разложения таннина. Добавляют 30 *мл* воды и отфильтровывают механические примеси. Затем добавляют 2 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 30 *мл* соляной кислоты (1 : 10), разбавляют 50 *мл* горячей воды, нагревают до кипения и осаждают ион SO_4 10%-ным раствором хлористого бария (в избытке). Раствор оставляют на 2 часа или на ночь. Затем осадок отфильтровывают, промывают 10 раз водой. Осадок с фильтром помещают в фарфоровый тигель и прокаливают, после чего взвешивают $BaSO_4$.

Содержание SO_4 вычисляют по формуле

$$SO_4\ г/л = \frac{a \cdot 0{,}4113 \cdot 1000}{m},$$

где a — привес $BaSO_4$ в *г*;

m — количество раствора электролитной ванны, взятого для анализа, в *мл*;

0,4113 — фактор пересчета $BaSO_4$ на SO_4.

Определение сурьмы и олова

Сущность метода. Сурьму и олово предварительно выделяют в осадок с помощью двуокиси марганца при нагревании (метод Блюменталя). Осадок растворяют вместе с двуокисью марганца в серной кислоте; сурьма при этом переходит в трехвалентную форму $Sb_2(SO_4)_3$, определение которой заканчивают титрованием перманганатом или броматом:

$$5Sb_2(SO_4)_3 + 4KMnO_4 + 16H_2SO_4 =$$
$$= 5Sb_2(SO_4)_5 + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 16H_2O$$
$$3SbCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + KBr + 3H_2O.$$

В растворе после оттитрования сурьмы определяют олово, которое предварительно восстанавливают кипячением с никелевой проволокой или фольгой, а затем титруют раствором иода:

$$SnCl_2 + J_2 + 2HCl = SnCl_4 + 2HJ.$$

Необходимые растворы

1. 3%-ный раствор перманганата.
2. 5%-ный раствор сернокислого марганца или азотнокислого.
3. Сернокислый аммоний.
4. Персульфат аммония.
5. Соляная кислота уд. в. 1,19.
6. 0,05 N раствор перманганата: 1,6 *г* $KMnO_4$ растворяют в 1 *л* прокипяченной и охлажденной воды; 1 *мл* раствора соответствует 0,00305 *г* сурьмы.
7. 0,05 N раствор бромноватокислого калия: 1,4 *г* $KBrO_3$ растворяют в 1 *л* дистиллированной воды; 1 *мл* раствора соответствует 0,00305 *г* сурьмы.
8. 0,05 N раствора иода; 1 *мл* раствора иода соответствует 0,00297 *г* олова.

Ход анализа

300—500 *мл* ванны переливают в колбу Эрленмейера на 750—1000 *мл*, нейтрализуют щелочью, оставляя его слабокислым по лакмусу или конго, затем добавляют 5 *мл* 5%-ного раствора сернокислого или азотнокислого марганца, нагревают до кипения, приливают еще 10 *мл* 3%-ного раствора перманганата, кипятят 3 мин. Оставляют стоять 3 мин., фильтруют и промывают осадок два раза горячей водой. В фильтрат снова добавляют 3 *мл* 5%-ного раствора сернокислого марганца, 3 *мл* 3%-ного раствора перманганата и повторяют кипячение в течение 3 мин. Осадок отфильтровывают через один фильтр и промывают 10 раз горячей водой.

Определение сурьмы. Осадок вместе с бумагой переносят в колбу Эрленмейера на 400 *мл*, добавляют 3 *г* сернокислого аммония, 1 *г* $KHSO_4$ и 25 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84. Содержимое колбы нагревают и для окисления органических веществ добавляют 1—2 *г* персульфата. После разложения органических веществ раствор должен быть светлым. Колбу охлаждают, добавляют 75 *мл* воды, 100 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и кипятят до объема 85 *мл*; добавляют 200 *мл* воды, раствор охлаждают до 15° и титруют перманганатом. При титровании бромноватокислым калием добавляют индикатор — метилоранж.

Содержание сурьмы вычисляют по формуле

$$Sb\ г/л = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где a — количество раствора перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;

T — титр раствора перманганата, выраженный в граммах сурьмы;

m — количество раствора цинковой ванны, взятого для определения, в *мл*.

Титрование сурьмы бромноватокислым калием: в горячий раствор, после добавления воды и соляной кислоты, прибавляют две капли метилоранжа и при температуре 70° титруют бромноватокислым калием до обесцвечивания раствора.

Определение олова. Раствор после оттитрования сурьмы используют для определения олова. Для этого раствор выпаривают до 200 *мл* (особенно если его титровали броматом). Затем добавляют 60 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Олово восстанавливается кипячением раствора с никелевой проволокой или фольгой (можно со свинцовой).

Во время восстановления шейку колбы закрывают воронкой или куском ваты. Спустя 1 час в колбу бросают два-три куска мрамора, нагревают еще раствор 10—15 мин. Затем колбу охлаждают и титруют 0,05 N раствором иода с крахмалом.

Содержание олова вычисляют по формуле

$$Sn\ г/л = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где a — количество раствора иода, затраченного на титрование, в *мл*;

m — количество раствора ванны, взятого для определения, в *мл*;

T — титр раствора иода, выраженный в граммах олова.

Определение хлора.

Сущность метода состоит в том, что ионы хлора в кислом растворе осаждаются азотнокислым серебром. Осадок отфильтровывают и высушивают в виде AgCl. Содержание хлора может быть определено объемным путем. После осаждения хлора азотнокислым серебром избыток последнего оттитровывают роданистым калием в присутствии индикатора — сернокислой окиси железа.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота уд. в. 1,4.
2. 0,05 N раствор роданистого калия: 4,85 *г* KCNS на литр воды.
3. Сернокислая соль окиси железа: 50 *г* на 100 *мл* воды.
4. 0,05 N раствор азотнокислого серебра: 8,5 *г* $AgNO_3$ растворяют в 1 *л* воды. Титр раствора $AgNO_3$ устанавливают по хлористому натрию; для этого две-три навески в 0,1—0,2 *г* кладут в колбу; к навеске добавляют 5 *мл* азотной кислоты, 25 *мл* воды и титруют азотнокислым серебром, который приливают с избытком. Спустя 3 мин. продолжают титрование роданистым калием до появления красноватого окрашивания в присутствии соли окисного железа.

Титр раствора азотнокислого серебра вычисляют по формуле

$$T_{Cl} = \frac{m \cdot 0{,}6065}{(a - bc)},$$

где m — навеска хлористого натрия в *г*;

a — количество раствора азотнокислого серебра в *мл*;

b — количество раствора роданистого калия, затраченного на титрование, в *мл*;

c — соотношение между растворами роданистого калия и азотнокислого серебра;
0,6065 — фактор пересчета NaCl на хлор.

Ход анализа

Весовой метод. В пробу ванны в 50—100 *мл* добавляют 3—5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 50 *мл* (избыток) раствора азотнокислого серебра. Раствор нагревают для коагуляции осадка и оставляют на 1 час. Затем осадок отфильтровывают через предварительно взвешенный тигель Шотта, промывают 8—10 раз водой и высушивают при температуре 130° до постоянного веса.

Содержание хлора вычисляют по формуле

$$Cl\ г/л = \frac{a \cdot 1000 \cdot 0.2473}{m},$$

где a — привес хлористого серебра в *г*;
m — количество раствора ванны, взятого для анализа, в *мл*;
0,2473 — фактор пересчета AgCl на хлор.

Объемный метод. В пробу ванны в 50—100 *мл* добавляют из бюретки 3—5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 50 *мл* или более раствора азотнокислого серебра. Раствор нагревают для коагуляции осадка. По охлаждении к раствору добавляют 2 *мл* индикатора и титруют роданистым калием до появления красного окрашивания, не исчезающего в течение 3 мин.

Содержание хлора вычисляют по формуле

$$Cl_2\ г/л = \frac{(a - bc) \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где a — количество раствора азотнокислого серебра в *мл*;
b — количество раствора роданистого калия и азотнокислого серебра;
T — титр раствора азотнокислого серебра по хлору;
m — количество раствора ванны, взятого для анализа, в *мл*;
c — соотношение растворов $AgNO_3$ и KCNS.

9. АНАЛИЗ ВАННЫ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ АЛЮМИНИЯ, МАГНИЯ, ЖЕЛЕЗА, МЕДИ И СВОБОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Метод I. Метод применим к растворам, содержащим в 1 *л* примерно следующие количества алюминия, магния, железа и меди: 0,5—20 *г* Al, 1—5 *г* Mg, 0,025—0,15 *г* Fe; 0,0—0,02 *г* Cu.

Определение алюминия

Раствор электролитной ванны перед анализом предварительно отфильтровывают от возможных механических загрязнений, после чего отмеривают из микробюретки 1 *мл* раствора, помещая его в стакан емкостью 400—500 *мл*. В стакан добавляют дистиллированной воды до 300—350 *мл* и в присутствии метилрота нейтрализуют до слабощелочной среды. После этого создают слабокислую среду, добавляя соляную кислоту с избытком в 1—2 капли. К подготовленному таким путем раствору прибавляют 3—5 *г* уксуснокислого аммония и на холоду осаждают алюминий 3%-ным уксуснокислым раствором ортооксихинолина.

Раствор с выпавшим осадком нагревают почти до кипения, спустя 10—15 мин. отфильтровывают через беззольный фильтр и промывают горячей водой.

Определение может быть закончено как весовым, так и объемным путем.

В первом случае осадок оксихинолата алюминия сушат, сжигают с 2 *г* обезвоживанной щавелевой кислоты и прокаливают в виде Al_2O_3. По охлаждении в эксикаторе осадок взвешивают и полученный вес умножают на фактор 0,5291. Найденное количество алюминия, выраженное в граммах, умножают на 1000 и получают содержание алюминия в 1 *л* раствора.

В случае объемного определения осадок оксихинолата алюминия растворяют на фильтре в 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и тщательно промывают фильтр горячей водой.

В результате растворения получают хлористый алюминий и свободный ортооксихинолин, который и титрует 0,5 *N* раствором бромат-бромида.

В кислой среде бромат-бромид взаимодействует, выделяя свободный бром:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O.$$

Реакция бромирования протекает по уравнению

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5Br_2ON + 2HBr.$$

Титрование производится следующим образом. К охлажденному раствору хлористого алюминия и свободного ортооксихинолина в присутствии нескольких капель водного раствора индигокармина прибавляют раствор бромат-бромида до перехода синей окраски в желтую. Так как переход синей окраски в желтую трудно заметить, то бромат-бромид вводят с некоторым избытком. Затем прибавляют 6 *мл* 20%-ного раствора иодистого калия и выделившийся иод титруют 0,1*N* раствором гипосульфита

$$2KJ + Br_2 = 2KBr + J_2$$

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Следует иметь в виду, что освободившийся иод образует с дибромоксихинолином труднорастворимое соединение, нормально, однако, реагирующее с гипосульфитом. Раствор гипосульфита прибавляют до тех пор, пока суспендированное иодистое соединение не перейдет в раствор. Конец титрования определяют с помощью крахмала.

Количество алюминия (в граммах на 1 *л* раствора) определяется по формуле

$$Al\ г/л = (a - b \cdot c)\, 0{,}001125 \cdot 1000,$$

где a — количество 0,5*N* раствора бромат-бромида, израсходованного на бромирование, в *мл*;

b — количество 0,1 *N* раствора гипосульфита, израсходованного на титрование иода, в *мл*;

c — соотношение растворов бромат-бромида и гипосульфита;

0,001125 — коэфициент пересчета на алюминий.

Перед титрованием необходимо установить соотношение растворов гипосульфита и бромат-бромида. Для этого берут 10 *мл* раствора бромат-бромида, прибавляют 75—100 *мл* воды, 25 *мл* соляной кислоты (1 : 1), 6 *мл* 20%-ного раствора иодистого калия и титруют гипосульфитом до обесцвечивания раствора. Так, например, если на 10 *мл* бромат-бромида затрачено 55 *мл* гипосульфита, то соотношение равно 10/55, т. е. 0,1818.

Раствор бромат-бромида калия готовят, растворяя 14 *г* бромноватокислого калия и 50 *г* бромистого калия в 1 *л* воды.

Определение магния

Так как ортооксихинолин осаждает магний в аммиачной среде, то для определения магния фильтрат от оксихинолата алюминия нагревают до 70° и прибавляют 5—10 *мл* аммиака, после чего раствор с выпавшим осадком нагревают почти до кипения.

Спустя 10—15 мин. осадок отфильтровывают и определяют магний или весовым способом, прокаливая высушенный осадок с 2 *г* обезвоженной щавелевой кислоты до окиси магния, или объемным способом, титруя 0,1*N* раствором бромат-бромида.

В первом случае вес окиси магния умножают на фактор 0,6032 и на 1000 и получают количество магния, выраженное в граммах в 1 *л* раствора. В случае объемного определения магния поступают так же, как при определении алюминия, с той лишь разницей, что пользуются не 0,5 *N* раствором бромат-бромида, а децинормальным.

Количество магния (в граммах на 1 *л* раствора) определяется по формуле

$$Mg\ г/л = (a - bc) \cdot T_{Mg} \cdot 1000,$$

где a — количество 0,1*N* раствора бромат-бромида, израсходованного на бромирование, в *мл*;

b — количество 0,1*N* раствора гипосульфита, израсходованного на титрование иода, в *мл*;

c — соотношение растворов бромат-бромида и гипосульфита;

T_{Mg} — титр бромат-бромида, выраженный в граммах магния.

Определение железа

Содержание железа определяется в 100 *мл* раствора после предварительного восстановления железа цинком в колбе, снабженной клапаном Бунзена, титрованием 0,05*N* раствором перманганата.

Для определения железа число миллилитров 0,05*N* раствора перманганата, израсходованного на титрование, умножают на 0,00279 *г* и на 10, получая таким образом содержание железа в 1 *л* раствора.

Определение свободной серной кислоты

Для определения содержания свободной серной кислоты по способу Рашига находят общее количество SO_4'', из которого затем вычитают количество SO_4'', связанное с алюминием и магнием. Определение проводят следующим путем. Отмеривают микробюреткой или пипеткой 1 *мл* профильтрованного раствора электролитной ванны, помещают в колбу емкостью 500 *мл*, прибавляют 30 *мл* воды и на холоду при тщательном помешивании осаждают SO_4'' раствором хлоргидрата бензидина[1], причем для осаждения 0,1 *г* SO_4'' требуется 150 *мл* раствора осадителя. Спустя 5—10 мин. отфильтровывают выделившийся кристаллический осадок сульфата бензидина через беззольный фильтр и тщательно промывают холодной водой.

Промытый осадок с фильтром переносят в эрленмейеровскую колбу, прибавляют 50—75 *мл* воды, закрывают резиновой пробкой и сильно взбалтывают для размельчения фильтра на волокна и превращения сернокислого бензидина в мелкораздробленное состояние. Вынув пробку, обмывают ее и шейку колбы водой, прибавляют фенолфталеин, на-

[1] Раствор хлоргидрата бензидина приготовляют следующим образом: тщательно растирают 10 *г* бензидина с 10 *мл* воды и образовавшуюся кашицу смывают в колбу на 250 *мл*; прибавляют 13 *мл* соляной кислоты, доливают водой до метки и взбалтывают; полученный раствор отфильтровывают и разбавляют водой в 20 раз.

гревают до 50—60° и титруют 0,1*N* раствором едкого натра. Так как 1 *мл* 0,1*N* раствора едкого натра соответствует 0,0049 *г* серной кислоты, то для определения общего количества серной кислоты в миллилитрах испытуемого раствора количество миллилитров 0,1*N* раствора едкого натра, израсходованного на титрование, умножают на 0,0049.

Содержание свободной серной кислоты (в граммах на 1 *л*) вычисляется по следующей формуле:

$$H_2SO_4\ г/л = [a - (b \cdot 5,4538 + c \cdot 4,032)] \cdot 1000,$$

где a — количество серной кислоты в 1 *мл* испытуемого раствора в *г*;
b — количество алюминия в 1 *мл* испытуемого раствора в *г*;
c — количество магния в 1 *мл* испытуемого раствора в *г*;
5,4538 — коэфициент пересчета $Al_2(SO_4)_3$ на H_2SO_4;
4,032 — коэфициент пересчета $MgSO_4$ на H_2SO_4.

Метод II. Метод применим к растворам, содержащим в 1 *л* примерно следующие количества алюминия, магния, меди и железа: 5—20 *г* Al, 1—5 *г* Mg, 0,5—2 *г* Fe, 0,5—2 *г* Cu.

Определение меди

Отмеривают пипеткой 10 *мл* предварительно профильтрованного раствора электролитной ванны, помещают в колбу емкостью 500 *мл*, прибавляют 10 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, 200—250 *мл* дестиллированной воды, 1,5—2 *г* сегнетовой соли, нагревают до кипения и насыщают сероводородом до полного выделения меди.

Осевший на дно колбы осадок фильтруют через беззольный фильтр и промывают горячей сероводородной водой, подкисленной серной кислотой. Определение меди может быть закончено двумя способами. По одному способу влажный фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют и прокаливают в виде окиси меди. Фактор для пересчета CuO на Cu — 0,7989.

По другому способу осадок сернистой меди растворяют на фильтре в 15 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,18 и промывают фильтр горячей водой. К полученному раствору, разбавленному водой до объема 100—150 *мл*, прибавляют 1—1,5 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и выделяют медь электролизом при силе тока 1—1,5 А (при перемешивании электролита). Полученное количество меди, выраженное в граммах, умножают на 100 и получают содержание меди в 1 *л* раствора.

Определение железа

К фильтрату от сернистой меди, нагретому до 70—80°, прибавляют 25% аммиака до появления черной мути с избытком в 5—10 *мл* и насыщают сероводородом. Спустя несколько часов осадок отфильтровывают через плотный фильтр и тщательно промывают водой, содержащей несколько миллилитров свежеприготовленного сернистого аммония. Осадок растворяют на фильтре в соляной кислоте (1 : 1), полученный раствор кипятят до полного удаления H_2S, после чего определяют железо по методу Циммермана-Рейнгардта.

Солянокислый раствор упаривают до небольшого объема и восстанавливают горячий раствор $FeCl_3$ в $FeCl_2$ раствором хлористого олова, прибавляемым по каплям до обесцвечивания с избытком в 1—2 капли. Раствор хлористого железа немедленно разбавляют холодной водой до объема 100 *мл*, быстро охлаждают, прибавляют 10 *мл* насыщенного раствора хлорной ртути, разбавляют водой до объема 200 *мл*, прибавляют 25 *мл* смеси Рейнгардта и титруют 0,05*N* раствором перманганата до слаборозового окрашивания.

1 *мл* 0,05*N* раствора перманганата соответствует 0,002792 *г* железа.

Необходимые растворы

1. Раствор хлористого олова.
2. Раствор сулемы.
3. Смесь Рейнгардта.

Определение алюминия и магния

Фильтрат от сернистого железа упаривают, прибавляют соляной кислоты уд. в. 1,19 и кипятят до полного удаления запаха сероводорода. По охлаждении раствор отфильтровывают от выделившейся серы в мерную колбу на 250 *мл*.

Для определения алюминия и магния из колбы отмеривают пипеткой 25 *мл* раствора, что соответствует 1 *мл* раствора электролитной ванны.

В дальнейшем поступают так, как указано выше в методе I.

Определение свободной серной кислоты

Определение проводится так же, как и в методе I, с той разницей, что в данном случае учитываются ионы SO_4, связанные с медью, а также с двухвалентным и трехвалентным железом, и, кроме того, присутствующее в растворе окисное железо восстанавливают солянокислым гидразином. Таким образом в отдельной пробе необходимо определить количество закисного и окисного железа. Достигается это тем, что в 10 *мл* раствора электролитной ванны определяют закисное железо титрованием 0,05*N* раствором перманганата, после чего все окисное железо восстанавливают цинком, отфильтровывают от восстановленной меди и вновь титруют перманганатом.

По разности объемов перманганата, затраченного на первое и второе титрование, находят количество окисного железа.

Количество свободной серной кислоты (в граммах на 1 *л*) определяется по следующей формуле:

$$H_2SO_4\ г/л = [a - (b \cdot 5{,}4538 + c \cdot 4{,}032 + d \cdot 1{,}5425 + e \cdot 1{,}7560 + f \cdot 2{,}6341)] \cdot 1000,$$

где a — количество серной кислоты;
b — количество алюминия;
c — количество магния;
d — количество меди;
e — количество закисного железа;
f — количество окисного железа (все величины выражены в граммах на 1 *мл* раствора).

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, НИКЕЛЯ, БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИОНОВ SO_4 В РАСТВОРЕ НИКЕЛЕВОЙ ВАННЫ

Метод применим к растворам электролитной ванны, содержащим в одном литре, примерно, следующие количества солей: 140 *г* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 30 *г* H_3BO_3, 10 *г* NaCl, 20 *г* $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, Fe, Cu — примеси.

Определение железа

Берут пипеткой, в зависимости от содержания железа, 50—100 *мл* предварительно профильтрованного раствора[1] и помещают в колбу ем-

[1] В дальнейшем при всех определениях пользуются предварительно профильтрованными растворами.

костью 400—450 *мл*, прибавляют 3—5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и кипятят 3—5 мин. Раствор разбавляют водой до объема 250—300 *мл*, прибавляют 8—10 *г* хлористого аммония, нагревают до кипения и осаждают аммиаком гидрат окиси железа. Осадку дают отстояться, фильтруют через беззольный фильтр, хорошо промывают горячей водой и растворяют на фильтре в 20—25 *мл* соляной кислоты (1 : 1).

Полученный раствор упаривают до небольшого объема и в горячем состоянии восстанавливают $FeCl_3$ в $FeCl_2$ раствором хлористого олова, прибавляемым по каплям до обесцвечивания раствора, не допуская избытка хлористого олова более одной-двух капель. Раствор разбавляют холодной водой до объема 100 *мл*, быстро охлаждают, прибавляют 10 *мл* насыщенного раствора хлорной ртути, разбавляют водой до объема 200 *мл*, прибавляют 25 *мл* смеси Рейнгардта и титруют 0,05*N* раствором перманганата до слаборозового окрашивания. 1 *мл* 0,05*N* раствора перманганата соответствует 0,002792 железа:

$$\text{Fe } г/л = \frac{a \cdot T_{Fe} \cdot 1000}{b},$$

где a — количество 0,05*N* раствора перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;

T_{Fe} — титр раствора перманганата, выраженный в граммах железа;

b — количество раствора, взятого для анализа, в *мл*.

Определение меди

Отмеряют пипеткой 100 *мл* раствора электролитной ванны, помещают в колбу емкостью 300 *мл*, прибавляют 3 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, нагревают до кипения и насыщают сероводородом. После того как осадок соберется на дно колбы, отфильтровывают его, промывают сероводородной подкисленной водой и растворяют на фильтре в 15—20 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,20.

В полученном растворе медь определяют электролизом или иодометрически. В первом случае раствор разбавляют водой до объема 100—150 *мл*, прибавляют 1—2 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и выделяют медь на катоде. Во втором случае азотнокислый раствор хорошо кипятят до полного удаления окислов азота, разбавляют водой и нейтрализуют аммиаком, не допуская большого избытка. Кипячением удаляют избыток аммиака, после чего прибавляют 10 *мл* 50%-ной уксусной кислоты. Раствор охлаждают, прибавляют 3 *мл* насыщенного раствора иодистого калия, хорошо взбалтывают и выделившийся иод титруют 0,3*N* раствором гипосульфита, прибавляя крахмал лишь к концу титрования.

Содержание меди определяется по формуле

$$\text{Cu } г/л = \frac{a \cdot T_{Cu} \cdot 100}{b},$$

где a — количество гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;

b — количество раствора, взятого для анализа, в *мл*;

T_{Cu} — титр гипосульфита, выраженный в граммах меди.

Титр раствора гипосульфита устанавливают по электролитической меди. Для этого 0,2 *г* меди растворяют в азотной кислоте уд. в. 1,2, кипячением удаляют окислы азота и разбавляют водой до объема 1 *л*. Содержимое колбы хорошо взбалтывают и из полученного раствора отбирают пипеткой 50 *мл*. В дальнейшем поступают так, как указано выше.

Титр раствора гипосульфита, выраженный в граммах меди, вычисляют по формуле

$$T_{Cu} = \frac{a}{b},$$

где a — количество меди, взятое для установки титра, в *г*;
b — количество гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*.

Определение SO_4''

Отмеряют микробюреткой или пипеткой 2 *мл* раствора электролитной ванны и помещают в колбу емкостью 500 *мл*. Прибавляют 50 *мл* воды, затем солянокислого гидразина для восстановления окисного железа и на холоду при тщательном помешивании осаждают SO_4'' раствором хлоргидрата бензидина [1], причем для осаждения 0,1 *г* серной кислоты требуется 150 *мл* раствора осадителя. Спустя 5—10 мин. отфильтровывают через беззольный фильтр выделившийся кристаллический осадок бензидинсульфата и тщательно промывают холодной водой.

Промытый осадок с фильтром переносят в колбу Эрленмейера, прибавляют 50—75 *мл* воды, закрывают колбу резиновой пробкой, сильно взбалтывают для размельчения фильтра на волокна и превращения сернокислого бензидина в мелкораздробленное состояние.

Вынув пробку, обмывают ее и шейку колбы водой, прибавляют фенолфталеин, нагревают до 50—60° и титруют 0,1 N раствором едкого натра до появления слаборозового окрашивания.

Количество SO_4'' в одном литре раствора вычисляют по формуле

$$SO_4 \ г/л = \frac{a \cdot 0{,}0048 \cdot 1000}{2},$$

где a — количество 0,1N раствора едкого натра, затраченного на титрование, в *мл*;
0,0048 — количество граммов SO_4, отвечающее 1 *мл* 0,1N раствора едкого натра.

Определение борной кислоты

Отмеряют микробюреткой или пипеткой 4 *мл* раствора электролитной ванны, помещают в мерную колбу на 200 *мл* и разбавляют водой до объема 100 *мл*. Затем в колбу вливают нагретый до кипения 10%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции [2]. По осаждении осадка колбу охлаждают, доливают водой до метки, хорошо взбалтывают и отфильтровывают осадок, собирая фильтрат в мерную колбу на 100 *мл*. В этих 100 *мл* раствора и определяют борную кислоту. Для этого раствор нейтрализуют 0,1N раствором соляной кислоты по метилоранжу до слабокислой реакции и кипятят до удаления углекислоты с обратным холодильником. По охлаждении раствор в количестве, не превышающем 140—150 *мл*, точно нейтрализуют 0,1 N раствором щелочи и кислоты до слабокислой реакции, вводят несколько капель фенолфталеина, прибавляют 1 *г* маннита или лучше 10 *мл* инвертного сахара и титруют 0,1 N раствором едкого натра до появления слаборозовой окраски. Затем прибавляют еще 1 *г* маннита или 10 *мл* инертного сахара и в случае исчезновения розовой окраски продолжают титрование.

1 *мл* точно 0,1N раствора едкого натра соответствует 0,00348 B_2O_3.

---

[1] См. инструкцию выше.

[2] В случае присутствия в растворе аммонийных солей щелочный раствор кипятят до полного удаления выделяющегося аммиака.

Определение никеля

Отмеряют микробюреткой или пипеткой 2 *мл* раствора электролитной ванны и помещают в колбу емкостью 400—450 *мл*.

Прибавляют 0,2—0,3 *г* виннокаменной кислоты и разбавляют водой до объема 250—300 *мл*. Затем прибавляют аммиак до слабощелочной реакции, нагревают до кипения, подкисляют соляной кислотой и осаждают никель 40 *мл* спиртового раствора диметилглиоксима при добавлении аммиака по каплям до остающегося запаха последнего.

Осадку дают отстояться 15—20 мин. и отфильтровывают его через беззольный фильтр или через предварительно высушенный и взвешенный тигель Шотта. В первом случае тщательно промытый осадок с фильтром завертывают, сжигают и осторожно прокаливают в фарфоровом или платиновом тигле в виде NiO. Фактор пересчета — 0,7858.

Во втором случае отфильтрованный и хорошо промытый осадок сушат при 115—120° в течение одного часа и по охлаждении взвешивают в виде оксима никеля. Фактор для пересчета на никель при этом методе — 0,2032.

В случае определения никеля путем прокаливания до NiO вычисляют содержание никеля по формуле

$$Ni\ г/л = \frac{a \cdot 0{,}7858 \cdot 1000}{2},$$

где a — вес NiO;
0,7858 — фактор пересчета NiO на никель.

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА, ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА, ЖЕЛЕЗА И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ХРОМОВОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ВАННЕ

При анализе хромовой ванны в большинстве случаев ограничиваются определением шестивалентного хрома, трехвалентного хрома, железа и серной кислоты.

Определение Cr_2O_3 основано на определении общего количества хрома и вычитании хрома, находящегося в растворе в виде CrO_3, который определяют из отдельной пробы.

Определение CrO_3

10 *мл* раствора хромовой ванны помещают в мерную колбу емкостью 200 *мл*, доливают водой до метки и тщательно взбалтывают. Из этой колбы отбирают для анализа 10 *мл* раствора (что соответствует 0,5 *мл* первоначального раствора ванны), помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*. Разбавляют водой до объема 250 *мл*, прибавляют 10 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и приливают из бюретки раствор соли Мора до полного восстановления CrO_3, т. е. до появления зеленой окраски раствора. В большинстве случаев достаточно прибавить 50 *мл* раствора соли Мора.

Затем в восстановленном растворе титруют избыток соли Мора 0,1N раствором перманганата до появления слаборозового оттенка.

Количество граммов CrO_3 в литре раствора определяется по формуле

$$CrO_3 = 2000(a - b)T \cdot 0{,}5952,$$

где a — количество 0,1N раствора перманганата, затраченного на титрование 50 *мл* раствора соли Мора, в *мл*;
b — количество 0,1N раствора перманганата, затраченного на титрование избыточного количества соли Мора, введенного в испытуемый раствор для восстановления CrO_3 в Cr_2O_3, в *мл*;

T — титр перманганата, выраженный в граммах железа;
0,5952 — коэфициент для пересчета титра перманганата по железу на титр по CrO_3.

Определение трехвалентного хрома

10 *мл* раствора хромовой ванны помещают в мерную колбу емкостью 200 *мл*, разбавляют водой до метки и тщательно взбалтывают. Для анализа отбирают 10 *мл* разбавленного раствора (что соответствует 0,5 *мл* первоначального раствора электролитной ванны) и помещают в колбу емкостью 500 *мл*. Разбавляют водой до объема 250 *мл*, прибавляют 10 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, несколько капель раствора $MnSO_4$ и 20 *мл* раствора персульфата аммония, после чего кипятят до розового окрашивания 10—15 мин.

Затем прибавляют 5 *мл* соляной кислоты (1 : 3) для разрушения розовой окраски, охлаждают раствор, добавляют из бюретки 50 *мл* раствора соли Мора для восстановления CrO_3 до появления зеленого окрашивания раствора. Затем избыток соли Мора титруют 0,1 N раствором перманганата до слаборозового оттенка. Количество граммов Cr_2O_3 в 1 *л* раствора ванны определяется по формуле

$$Cr_2O_3 = 2000[(c - d) - (a - b)]\,T \cdot 0{,}906,$$

где c — количество 0,1N раствора перманганата, затраченного на титрование 50 *мл* раствора соли Мора, в *мл*;
d — количество 0,1N раствора перманганата, затраченного на титрование избыточного количества соли Мора, введенной в испытуемый раствор для восстановления CrO_3 в Cr_2O_3, в *мл*;
T — титр 0,1N раствора перманганата, выраженный в граммах железа;
0,906 — коэфициент для пересчета титра $KMnO_4$ по железу на титр по Cr_2O_3.

Значения a и b берутся из предыдущих определений.

Определение железа

10 *мл* раствора электролитной ванны разбавляют водой до объема 150—200 *мл*, прибавляют 3—5 *г* хлористого аммония, 25%-ного аммиака до резкого запаха, 2—3 *мл* 30%-ной перекиси водорода и нагревают до кипения.

Спустя некоторое время выделенный осадок гидрата окиси железа отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре в нагретой соляной кислоте (1 : 1). Затем в тех же условиях производят переосаждение, тщательно промывают горячей водой, растворяют на фильтре в 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и определяют железо по методу Циммермана-Рейнгардта.

Определение серной кислоты

10 *мл* раствора электролитной ванны разбавляют водой до объема 125 *мл*, прибавляют 10 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,20 и 10 *мл* этилового спирта. Раствор кипятят до удаления избытка спирта и образовавшегося альдегида. Затем малыми порциями при помешивании стеклянной палочкой прибавляют 10 *мл* 5%-ного горячего раствора $BaCl_2$ и кипятят 5 мин.

После нескольких часов отстаивания раствор фильтруют, осадок промывают горячей водой, сушат и прокаливают в платиновом тигле. Фактор пересчета с $BaSO_4$ на SO_4 — 0,4113.

Необходимые растворы

1. Раствор сернокислого марганца: 1 *г* $MnSO_4$ растворяют в 1 *л* воды.
2. Раствор азотнокислого серебра: 2,5 *г* $AgNO_3$ растворяют в 1 *л* воды.
3. Раствор персульфата аммония: 10 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$ растворяют в 100 *мл* воды.
4. Соль Мора: 40 *г* $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в 100 *мл* серной кислоты 1 : 3 и разбавляют до объема 1 *л* водой.
5. 0,1*N* раствор перманганата.

12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕДКОГО НАТРА, НИТРИТА И НИТРАТА В ВАННЕ ВОРОНЕНИЯ

Состав ванны: 700 *г* NaOH, 150 *г* $NaNO_2$, 100 *г* $NaNO_3$ в 1 *л* воды. В осадке определяют марганец, железо и др.

Взятие пробы

В ванне воронения ввиду наличия высокого содержания щелочей обычно на холоду выпадает осадок.

В рабочем состоянии ванна воронения бывает нагрета до 135°, поэтому при химическом анализе для взятия пробы испытуемый раствор ванны нагревают тоже до 135° и фильтруют через гигроскопическую вату или кашу из фильтров, уложенную на воронку Бюхнера. Воронку Бюхнера можно заменить простой воронкой с фарфоровой сеткой и кашей из фильтра. После отфильтровывания осадка по мере остывания раствора снова начинает выпадать осадок солей. Поэтому, когда взятая проба отфильтрована, раствор подогревают еще раз до 135° и берут пипеткой 5—10 *мл* для анализа.

Только при выполнении указанных условий взятая проба будет соответствовать действительному составу рабочей ванны. Раствор и осадок анализируют отдельно. В растворе определяют содержание нитрата, нитрита натрия и углекислых солей. В осадке определяют железо, марганец и др.

При сдаче анализа на свидетельстве делают отметку, что проба взята от ванны, нагретой до 135°.

Определение нитрита натрия

Отобранную часть раствора ванны приливают к отмеренному объему 0,1*N* раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой. Нитрит натрия окисляется перманганатом калия до нитрата по реакции

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

Непрореагировавший избыток перманганата восстанавливают щавелевой кислотой, а избыток последней оттитровывают 0,1 *N* раствором перманганата

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Содержание нитрита натрия вычисляют по количеству перманганата, затраченного на титрование.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).
2. 0,1*N* раствор перманганата.

3. 0,1 *N* раствор щавелевой кислоты: 6,3 *г* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в горячей воде, добавляют 50 *мл* серной кислоты (1 : 5) и дополняют водой до метки мерную колбу на 1 *л*.

Ход анализа

Часть раствора ванны в 10 *мл* разбавляют водой в мерной колбе емкостью 500 *мл*. Для определения содержания нитрита натрия отбирают аликвотную часть 50 *мл* (1 *мл* ванны) и приливают в эрленмейеровскую колбу емкостью 500 *мл*, содержащую 50 *мл* 0,1*N* раствора перманганата, подкисленного серной кислотой (1 : 5). После перемешивания добавляют из бюретки или пипеткой 20—25 *мл* щавелевой кислоты и нагревают раствор до 70°. Раствор обесцвечивается. При этом его титруют 0,1 *N* раствором перманганата до появления слаборозовой окраски.

Содержание нитрита натрия вычисляют по формуле

$$NaNO_2\ г/л = (a + b) - c \cdot T \cdot K \cdot 1{,}09 \cdot 1000,$$

где a — количество перманганата, прилитого к испытуемому раствору ванны, в *мл*;

b — количество перманганата, затраченного на обратное титрование, в *мл*;

c — количество перманганата в *мл*, эквивалентное щавелевой кислоте, введенной для восстановления избытка перманганата, в *мл*;

T — титр перманганата, выраженный в граммах марганцевокислого калия;

K — поправка на нормальность раствора перманганата;

1,09 — фактор пересчета на нитрит натрия.

На основании вышеприведенной формулы 5 грамм-молекул нитрита калия окисляются 2 грамм-молекулами перманганата или $\frac{425}{316} = 1{,}345$.

Если в состав ванны введен нитрит натрия, то фактор пересчета выразится отношением $\frac{345}{316} = 1{,}09$.

Определение содержания едкой щелочи и углекислых солей

В присутствии фенолфталеина оттитровывают весь едкий натр и половину углекислых солей по реакции

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3.$$

К бесцветному раствору добавляют метилоранж и оттитровывают вторую половину углекислых солей. Последнее титрование производят до первого изменения окраски индикатора.

Необходимые растворы

1. 0,1*N* раствор соляной кислоты (готовят из фиксанала).

2. Спиртовой раствор фенолфталеина: 0,1 *г* фенолфталеина растворяют в 100 *мл* спирта.

3. Метилоранж: 0,2 *г* растворяют в 100 *мл* горячей воды.

Ход анализа

10 *мл* раствора ванны отбирают в мерную колбу емкостью 100 *мл* и тщательно перемешивают. Для определения отбирают 10 *мл* в колбу

Эрленмейера емкостью 250 *мл* и, добавив 2 капли фенолфталеина, оттитровывают 0,1*N* раствором соляной кислоты. Таким образом оттитровывают весь едкий натр и половину углекислых солей.

К оттитрованному раствору добавляют 2 капли метилоранжа и титруют снова 0,1*N* раствором соляной кислоты до первого изменения цвета индикатора. Таким образом вторым титрованием определяют половину углекислых солей.

Содержание едкого натра рассчитывают по разности между найденной величиной, выражающей сумму едкого натра и половины углекислых солей (первое титрование), и второй величиной (второе титрование), соответствующей содержанию половины углекислых солей. Расчет производят по формуле

$$NaOH\ г/л = (a - b) \cdot 0{,}004 \cdot K \cdot 1000,$$

где a — количество 0,1*N* соляной кислоты, затраченной на титрование раствора щелочи с фенолфталеином, в *мл*;

b — количество 0,1*N* соляной кислоты, затраченной на второе титрование с индикатором метилрот, в *мл*;

теоретически 1 *мл* 0,1 *N* раствора соляной кислоты соответствует 0,004 *г* едкого натра;

K — поправка на нормальность раствора соляной кислоты.

Пример расчета. 5 *мл* ванны соответствует 1 *мл* испытуемого раствора; при титровании с фенолфталеином затрачено 60 *мл* соляной кислоты; при добавлении метилоранжа на титрование затрачено 5 *мл* 0,1*N* соляной кислоты; $K = 1{,}03$.

Содержание едкого натра во взятой порции ванны вычисляют как разность двух титрований

$$60 - 5 = 55.$$

Полученную величину умножают на теоретический титр и на поправку для приведения к точно 0,1 *N* раствору и получают содержание едкого натра в 1 *л* ванны:

$$NaOH\ г/л = (55 \cdot 0{,}004 \cdot 1{,}03) \cdot 1000.$$

Для получения содержания углекислых солей величину второго титрования (с метилоранжем) увеличивают вдвое, т. е. в нашем примере

$$Na_2CO_3\ г/л = 2 \cdot 5 \cdot 0{,}0053 \cdot 1000.$$

Определение содержания нитрата натрия в ванне воронения

В щелочном растворе, содержащем нитрат натрия, последний восстанавливается в присутствии сплава Деварда до аммиака.

Реакция протекает по уравнению

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH = 4Zn(ONa)_2 + 2H_2O + NH_3.$$

Выделяющийся аммиак путем отгонки со щелочью поглощается точно отмеренным объемом 1*N* раствора соляной кислоты.

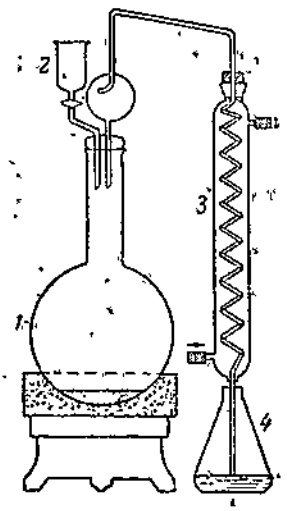
Для вычисления содержания нитрата натрия непрореагировавшую соляную кислоту оттитровывают 1*N* раствором щелочи.

Необходимые растворы

1. 20%-ный раствор едкого кали или едкого натра.
2. Сплав Деварда: 50% Cu + 45% Al + 5% Zn. При отсутствии сплава Деварда применяют алюмомедную лигатуру, в которую добавляют соответствующее количество цинка. Для 10 *мл* ванны берут обычно 4—5 *г* сплава Деварда.
3. Этиловый спирт.
4. 1*N* раствор соляной кислоты.
5. 1*N* раствор щелочи.

Ход анализа

В колбу объемом 500 *мл* для отгонки (фиг. 16) помещают 4—5 *г* сплава Деварда, вливают 100 *мл* воды, 10 *мл* раствора испытуемой ванны и 5 *мл* спирта. Колбу закрывают пробкой, в одно отверстие которой вставляют капельную воронку, а во второе — отводную трубку. Последнюю опускают в приемную колбочку, содержащую точно отмеренный объем соляной кислоты. В воронку наливают 80 *мл* 30%-ной щелочи и постепенно слегка подогревают жидкость 2 часа. Затем приемник отъединяют, добавляют в него 2 капли метилоранжа и титруют содержимое 1*N* раствором щелочи до изменения окраски индикатора от красной в желтую.



Фиг. 16. Схема прибора для отгонки азота в виде аммиака.

1 — колба с испытуемым раствором; *2* — воронка; *3* — холодильник; *4* — приемник.

Общее содержание азота ($NO_2 + NO_3$) вычисляют по формуле

$$N\ г/л = (a - b)\ 0{,}014 \cdot 100,$$

где a — количество соляной кислоты, влитой в приемник, в *мл*;

b — количество раствора едкого натра, затраченного на титрование, в *мл*;

0,014 — коэфициент пересчета на азот.

Но так как в состав ванны входят нитрит и нитрат натрия, то проводимое определение указывает лишь общее содержание азота ($NO_2 + NO_3$). Поэтому из отдельной навески дополнительно определяют содержание нитрита натрия (см. выше). Полученное количество нитрита натрия пересчитывают на азот и умножением на коэфициент 0,203 для $NaNO_2$ и на 0,164 для KNO_2 и вычитают это количество азота из общей суммы азота от нитрата и нитрита ($NO_2 + NO_3$). Остаток азота пересчитывают на $NaNO_3$, умножая на фактор 6,1.

Пример. Определено из отдельной порции ванны $NaNO_2$ 1,5 *г* в 1 *л*. Азота в них содержится: 0,203 · 1,5=0,3045 *г/л*. Суммарное содержание азота составляет 5,5 *г/л* (определено в 10 *мл* электролита отгонкой в аппарате, указанном выше, и рассчитано по формуле *г/л* азота=$(a-b) \cdot 0{,}014 \cdot 100$).

Содержание азота, приходящееся на $NaNO_3$, определяют по разности 5,5—0,3045=4,155. В пересчете на $NaNO_3$ это составит 6,1 · 4,155=25,35 *г/л*.

Определение марганца

Отбирают мерным цилиндром 10 *мл* пробу ванны при 135°; осадок, полученный после отфильтрования ванны, растворяют в горячей 10%-ной серной кислоте, содержащей 20—30 *мл* 0,1*N* раствора соли Мора. Полученный прозрачный раствор переливают в колбу емкостью 500 *мл*.

Определение марганца заканчивают по методу Кольтгофа (персульфатному).

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$Мп\ г/л = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{c},$$

где a — количество раствора мышьяковистой кислоты, затраченной на титрование, в *мл*;

c — объем, взятый для испытания ванны, в *мл*;

T — титр мышьяковистой кислоты, выраженный в граммах марганца.

Определение железа

Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в серной кислоте с добавлением 2—3 *г* сульфита натрия. Раствор должен быть прозрачным. После этого осаждают железо в присутствии персульфата аммония аммиаком. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Определение заканчивают титрованием по методу Рейнгардта или весовым способом.

13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА, СВИНЦА И СВОБОДНОГО ЦИАНА В СЕРЕБРЯНОСВИНЦОВОЙ ВАННЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение серебра и свинца

Сущность метода заключается в выделении серебра и свинца в виде сульфидов, растворении их в азотной кислоте и последовательном потенциометрическом титровании раствором сернистого натрия. Индикаторным электродом является сернистосеребряный электрод, электродом сравнения — насыщенный каломелевый электрод.

Первый скачок потенциала наступает после осаждения серебра в кислой среде; затем титруемый раствор нейтрализуют щелочью и продолжают титрование до второго скачка потенциала, который соответствует количественному осаждению свинца

$$2Ag^{+} + Na_2S \rightarrow Ag_2S + 2Na^{+}$$

$$Pb^{++} + Na_2S \rightarrow PbS + 2Na^{+}$$

Необходимые растворы

1. 2*N* азотная кислота: 136 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 доливают дистиллированной водой в мерной колбе на 1 *л*.
2. Серная кислота (1 : 5).
3. 30%-ный раствор едкого кали.
4. 0,1*N* раствор хлористого натрия, приготовленный точно по фиксаналу.
5. 0,1*N* раствор азотнокислого серебра: 17 *г* азотнокислого серебра растворяют в мерной колбе на 1 *л* и доливают дистиллированной водой до метки.

Титр азотнокислого серебра устанавливают по хлористому натрию. К 10 *мл* хлористого натрия прибавляют 10 *мл* серной кислоты (1 : 5), разбавляют дистиллированной водой до объема 50 *мл* и титруют потенциометрически раствором азотнокислого серебра до скачка потенциала.

Титр азотнокислого серебра, выраженный в граммах азотнокислого серебра, рассчитывают по формуле

$$T_{AgNO_3} = \frac{2{,}906 \cdot T_{NaCl} \cdot 10}{a},$$

где T_{NaCl} — титр раствора хлористого натрия, выраженный в граммах хлористого натрия;

2,906 — фактор пересчета хлористого натрия на азотнокислое серебро;

a — количество раствора азотнокислого серебра, затраченного на титрование, в *мл*.

6. Титрованный раствор сернистого натрия: 14 *г* сернистого натрия растворяют в мерной колбе на 1 *л* и доливают дистиллированной водой до метки.

Титр раствора сернистого натрия устанавливают по титрованному раствору азотнокислого серебра с пересчетом на серебро и свинец. 10 *мл* азотнокислого серебра разбавляют 30—50 *мл* дистиллированной воды и титруют потенциометрически раствором сернистого натрия до скачка потенциала.

Титр раствора сернистого натрия, выраженный в граммах сернистого натрия, рассчитывают по формуле

$$T_{Na_2S} = \frac{0{,}229 \cdot T_{AgNO_3} \cdot 10}{a},$$

где T_{AgNO_3} — титр раствора азотнокислого серебра, выраженный в граммах азотнокислого серебра;

0,229 — фактор пересчета азотнокислого серебра на сернистый натрий;

a — количество раствора сернистого натрия, затраченного на титрование, в *мл*.

Титр сернистого натрия, выраженный в граммах серебра, рассчитывают по формуле

$$T_{Ag} = 2{,}764\ T_{Na_2S},$$

где T_{Ag} — титр раствора сернистого натрия, выраженный в граммах серебра;

2,764 — фактор пересчета сернистого натрия на серебро;

T_{Na_2S} — титр сернистого натрия, выраженный в граммах сернистого натрия.

Титр сернистого натрия, выраженный в граммах свинца, рассчитывают по формуле

$$T_{Pb} = 2{,}654\ T_{Na_2S},$$

где T_{Pb} — титр сернистого натрия, выраженный в граммах свинца;

2,654 — фактор пересчета сернистого натрия на свинец;

T_{Na_2S} — титр сернистого натрия, выраженный в граммах сернистого натрия.

Аппаратура

1. Индикаторный электрод — сернистосеребряная пластинка.
2. Электрод сравнения — насыщенный каломелевый электрод.
3. Гальванометр со шкалой на 16 mV.
4. Жидкостное сопротивление — 0,05N раствор медного купороса.
5. Мешалка типа Фишер.

Ход анализа

5—10 *мл* электролита помещают в стакан емкостью 300 *мл* и осаждают серебро и свинец 0,2 N раствором сернистого натрия (проба на полноту осаждения). Скоагулировавший осадок сульфидов отфильтровывают через плотный фильтр и хорошо промывают дистиллированной водой. Затем осадок вместе с фильтром переносят в тот же стакан и растворяют в 40 *мл* 2N азотной кислоты в присутствии нескольких крупинок нитрита натрия и 2—3 *г* виннокислого аммония.

Растворение ведут 15—20 мин. при температуре 70—80°. Выделившуюся серу отфильтровывают и осадок промывают дистиллированной водой 2—3 раза.

После этого в раствор добавляют 8 *мл* азотной кислоты (1 : 1) и титруют потенциометрически раствором сернистого натрия. Первый скачок потенциала наступает после осаждения серебра, затем титруемый раст-

вор нейтрализуют щелочью (15 *мл* 30%-ного едкого кали) и продолжают титрование до второго скачка потенциала, который соответствует количественному осаждению свинца.

Содержание серебра в электролите в *г/л* вычисляют по формуле

$$Ag\ г/л = aT_{Ag},$$

где a — количество раствора сернистого натрия, затраченного на титрование серебра, в *мл*;

T_{Ag} — титр раствора сернистого натрия, выраженный в граммах серебра.

Содержание свинца в электролите в *г/л* вычисляют по формуле

$$Pb\ г/л = (a_1 - a)\,T_{Pb},$$

где a_1 — общее количество раствора сернистого натрия, затраченного на титрование серебра и свинца совместно, в *мл*;

a — количество раствора сернистого натрия, затраченного на титрование одного серебра, в *мл*;

$a_1 - a$ — количество раствора сернистого натрия, затраченного на титрование одного свинца, в *мл*;

T_{Pb} — титр раствора сернистого натрия, выраженный в граммах свинца.

Приготовление сернистосеребряного электрода

Серебряную пластинку в 1 *см*² покрывают электролитически слоем металлического серебра. Покрытие производят из ванны следующего состава: 25 *г* свежеосажденного чистого цианида серебра растворяют в растворе 25 *г* цианида калия в 300—500 *мл* дистиллированной воды. Полученный раствор цианида калия-серебра разбавляют в мерной колбе до объема 1 *л* дистиллированной водой. При электролитическом покрытии металлической серебряной пластинки анодом служит пластинка из чистого серебра. Электролиз ведут при плотности тока меньше 0,001—0,0045 *А/см*² и напряжении ванны около 1 V. Осевший на катоде слой серебра должен быть равномерным и гладким.

Сернистое серебро осаждают на электроде также электролитически. Для этого серебряный электрод погружают в разбавленный раствор сернистого аммония и покрывают его слоем сернистого серебра электролитически с платиновым катодом при силе тока 6—5 mA. Продолжительность электролиза 5 мин. Слишком толстый слой сульфида может влиять на точность работы электрода и последний может недостаточно резко реагировать.

Определение свободного циана

(Некомпенсационный метод)

Сущность метода заключается в том, что при потенциометрическом титровании свободного циана раствором азотнокислого серебра образуется комплексное соединение состава $K[Ag(CN)_2]$. Скачок потенциала соответствует количественному связыванию свободного циана и отмечается резким отклонением стрелки гальванометра.

В данном случае происходит реакция

$$2KCN + AgNO_3 \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

Необходимые растворы

1. 0,1*N* раствор хлористого натрия, приготовленный точно по фиксаналу.

2. 0,1*N* раствор азотнокислого серебра: 17 *г* азотнокислого серебра растворяют в мерной колбе на 1 *л* и доливают дестиллированной водой до метки.

Титр азотнокислого серебра на циан устанавливается по хлористому натрию с пересчетом на цианистый калий и рассчитывается по формуле

$$T_{KCN} = 0{,}766 \cdot T_{AgNO_3},$$

где T_{KCN} — титр азотнокислого серебра, выраженный в граммах цианистого кали;

0,766 — фактор пересчета азотнокислого серебра на цианистый кали;

T_{AgNO_3} — титр раствора азотнокислого серебра, выраженный в граммах азотнокислого серебра.

Аппаратура

1. Индикаторный электрод — сернистосеребряная пластинка.
2. Электрод сравнения — насыщенный каломелевый электрод.
3. Гальванометр со шкалой на 16 mV.
4. Жидкостное сопротивление — 0,05*N* раствор медного купороса с погруженными в него двумя медными электродами.
5. Мешалка типа Фишер.

Ход анализа

5—10 *мл* электролита помещают в стакан емкостью 200 *мл*, прибавляют 40 *мл* дестиллированной воды и титруют потенциометрически раствором азотнокислого серебра до скачка потенциала, соответствующего эквивалентной точке.

Содержание свободного циана электролита рассчитывается по формуле

$$KCN\ г/л = a \cdot T_{K\ N},$$

где a — количество раствора азотнокислого серебра, затраченного на титрование электролита, в *мл*;

T_{KCN} — титр раствора азотнокислого серебра, выраженный в граммах цианистого калия.

VII. МИКРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕГКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия техника стала предъявлять все более и более строгие требования к идентичности состава и чистоте металлов, сплавов, солей и т. п. Это обстоятельство вызвало появление и развитие новых специальных методов исследования. К числу таких методов относятся микрохимический и капельный анализы. Существенное преимущество их заключается в том, что они позволяют оперировать с весьма малыми количествами вещества как при качественном, так и при количественном исследовании. Это, во-первых, значительно расширяет область применения анализа, во-вторых, сокращает время его выполнения.

Для качественного микрохимического исследования в большинстве случаев достаточны доли миллиграмма сложного продукта, и анализ в короткое время может быть выполнен каждым из этих методов. Однако при исследовании металлов и сплавов выгодно комбинировать оба метода, применяя то один, то другой в зависимости от состава исследуемого вещества и свойств открываемого элемента. Такой комбинированный метод анализа дает возможность совершенно избежать систематических разделений и отделений и быстрее ведет к цели.

Количественно определения микрохимическими методами также можно выполнить из небольших навесок в несколько миллиграммов. Таким образом в тех случаях, когда исходного вещества слишком мало и обычные методы анализа не могут дать надежных результатов, остается только одно — прибегнуть к методам микрохимии.

Однако более существенно другое ее применение при исследовании металлов и сплавов. Незначительное содержание в них некоторых постоянных или случайных примесей потребовало бы подвергать разложению большие, иногда весьма большие, количества исходного продукта, для того чтобы с желаемой точностью выполнить анализ обычными методами гравиметрии и волюметрии. Между тем микрохимическая техника работы позволяет исходить из навесок в 1—2 *г* сплава при определении даже столь незначительных примесей, как сотые и тысячные доли процента. Основное преимущество микроанализа в данном случае — это упрощение операций и сокращение времени определения.

Само собой разумеется, что при анализе сложных продуктов вовсе нет необходимости педантично держаться при всех определениях одной и той же методики. Почти всегда комбинации различных методов проще

всего и быстрее всего ведут к цели. При определении в сплавах незначительных примесей выгодно в смысле экономии времени и труда наряду с микрохимическими методами применять колориметрию.

Такого рода комбинированный метод анализа и описывается в данном разделе.

Описанные ниже методы анализа легких и цветных сплавов разработаны и проверены на соответствующих объектах различного состава в микрохимической лаборатории ВИАМ.

Проф. Маляров

А. КАЧЕСТВЕННЫЙ МИКРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Техника работы

Большинство операций при микрохимическом качественном анализе — выпаривание, осаждение, фильтрование, нейтрализация — выполняются иначе, чем при макроанализе. Здесь пробирку макрохимика заменяет предметное стекло. Капли раствора выпаривают на предметном стекле, нагревая ее над слабым пламенем микрогорелки (или обычной горелки). Аналогично выполняется концентрирование.

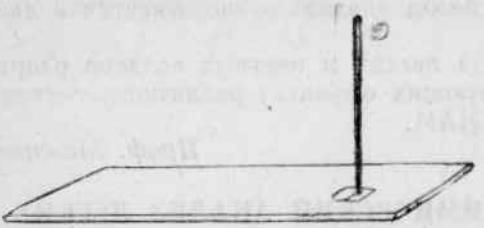
Реакции осаждения в большинстве случаев производят нанося крупинку реактива на край испытуемой капли, помещенной на предметном стекле. При применении жидкого реактива каплю последнего помещают рядом с каплей испытуемого раствора и обе капли соединяют при помощи стеклянной палочки. В тех случаях, когда можно ожидать образования пересыщенного раствора, выпадение кристаллов осадка ускоряют трением по предметному стеклу стеклянной палочкой. Иногда полезно потереть стекло внутри капли. Осадок появляется, главным образом, по краю царапины. При осаждении сравнительно концентрированных растворов кристаллообразование протекает быстро, что вызывает обильное выпадение нехарактерного осадка: кристаллы имеют искаженную форму или форму дендритов. В таких случаях можно достигнуть лучших результатов, если сначала разбавить первоначальный испытуемый раствор и затем проводить реакцию заново.

При отделении раствора от осадка лучше пользоваться центрифугой и коническими пробирками. Центрифуга дает возможность быстро отделить раствор от осадка. При этом после 4—5 мин. центрифугирования осадок плотно концентрируется в узкой части конической пробирки и при простом сливании раствора в другую пробирку не увлекается. При помощи центрифуги также производится быстрое промывание осадка водой. Применение центрифуги значительно упрощает и ускоряет отделение и промывание осадка.

В отсутствие центрифуги и при наличии лишь одной капли раствора фильтрование можно производить по способу Hemmes. Около капли, которую необходимо профильтровать, помещают прямоугольный кусочек фильтровальной бумаги длиной не больше 1 *см*. На бумагу ставят в вертикальном положении и слегка прижимают хорошо отшлифованный конец толстостенного капилляра для фильтрования и в таком положении край бумаги вводят в каплю. По капилляру поднимается прозрачная жидкость (фиг. 17). Для промывания осадка достаточно нескольких капель промывного раствора или воды.

Нейтрализуют растворы при микроанализе при помощи лакмусной бумаги. Техника нейтрализации следующая. Стеклянной палочкой с оттянутым кончиком наносят маленькую каплю раствора на лакмусную

бумагу; наблюдают результат в лупу или без нее. Эмих[1] рекомендует при нейтрализации пользоваться нитями естественного шелка, пропитанного раствором лакмуса. Можно также пользоваться пропитанной лакмусом гигроскопической ватой, внося волосок ее в испытуемую каплю и наблюдая в микроскоп.



Фиг. 17. Фильтрование по способу Hemmes.

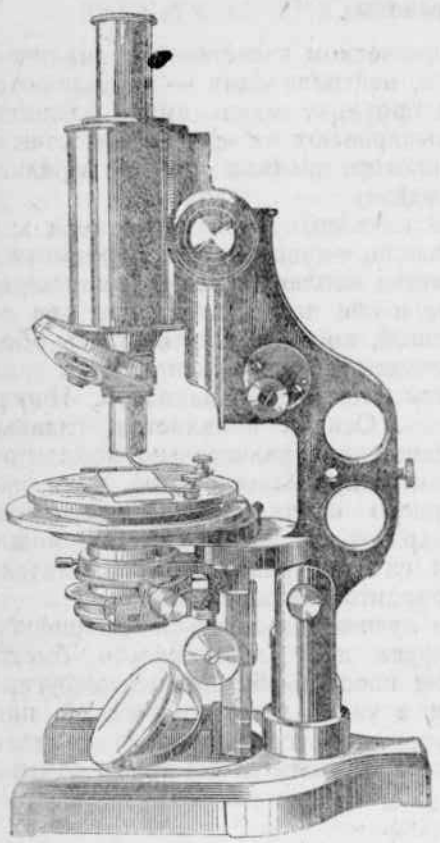
Реактивы, употребляемые при анализе, должны быть проверены на отсутствие тех элементов, которые ими открываются и которые могут мешать открытию.

Необходимые для выполнения качественных реакций специальные реактивы приводятся при описании каждой реакции.

Аппаратура

Аппаратура, применяемая при качественном микроанализе, очень проста.

1. Микроскоп любой системы с увеличением от 60 до 200 (фиг. 18). Подробное описание микроскопа и указания по работе с ним можно найти в специальных руководствах.



Фиг. 18. Микроскоп.

2. Предметные стекла. Почти все качественные реакции производят на предметных стеклах (фиг. 19).

3. Покровные стекла. Применять их приходится редко. Обычно исследуемые капли по внесении реактива наблюдают под микроскопом непокрытыми.

4. Стеклянные палочки и стеклянные трубочки (пипетки) с оттянутым концом; те и другие длиной 15 *см* и диаметром 1—0,5 *мм* (фиг. 20). Стеклянные палочки и пипетки следует иметь в запасе в достаточном количестве — штук по 20—30. Хранить их лучше в стакане, на дне которого находятся обрывки фильтровальной бумаги. Для каждого реактива необходима отдельная пипетка.

Для перемешивания или перенесения из склянки небольшой крупинки сухого реактива употребляют палочки.

5. Капилляры для микрофильтрования, приготовляемые из толстостенных стеклянных трубок. Оттянутый конец капилляра должен иметь гладкий срез, без зазубрин.

6. Склянки с притертыми пробками для хранения реактивов; емкость их 50 или 25 *мл* (фиг. 21).

[1] Эмих, Микрохимический анализ.

7. Бюксы — для твердых реактивов (фиг. 21).
8. Часовые стекла диаметром 5 *см* (фиг. 19).
9. Микростаканы для растворения диаметром 3 *см*, высотой 5—10 *см* (фиг. 22).

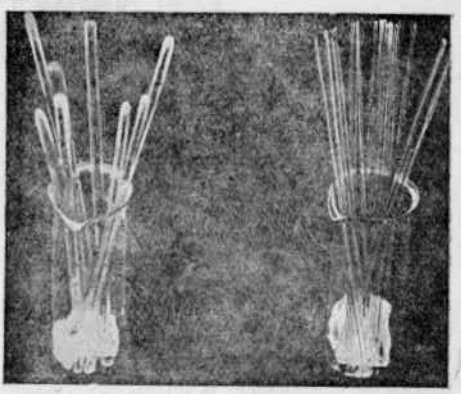


Фиг. 19. Предметные стекла.

10. Центрифуга.
11. Конические пробирки.
12. Фарфоровые тигли (см. фиг. 19).

Реактивы и их приготовление

Азотная кислота 1 : 1 по объему.
Азотная кислота 1 : 2 по объему.
Азотная кислота уд. в. 1,4.
Азотистокислый натрий (входит в состав реактива для открытия калия): 9 *г* соли растворяют в 25 *мл* воды. Необходимо раствор проверить на отсутствие калия по нижеописанной реакции.
Азотнокислый аммоний — твердая соль.
Азотнокислый кобальт (содержится в реактиве на калий): 1,43 *г* растворяют в 25 *мл* воды. Необходимо раствор проверить на отсутствие калия по нижеописанным реакциям на калий.
Азотнокислое серебро — реактив на марганец: 2,5 *г* растворяют в 100 *мл* воды и подкисляют 3 каплями азотной кислоты уд. в. 1,4.
Азотнокислое серебро — твердая соль; реактив на хром.
Ализарин-рот — реактив на алюминий: 0,1 *г* соли растворяют в 100 *мл* этилового спирта.



Фиг. 20. Стеклянные палочки и пипетки.

Анилин солянокислый: 1 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.
Бензидин — реактив на хром: 0,5 *г* соли растворяют в 100 *мл* 70%-ной уксусной кислоты и нерастворившийся остаток отфильтровывают.
Бензоиноксим — реактив на медь: 1 *г* соли растворяют в 100 *мл* этилового спирта.
Бромистый калий (входит в состав реактива на кадмий): 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.
Бруцин — реактив на кадмий: 1 *г* соли растворяют в 100 *мл* серной кислоты 1 : 3.
Виннокислый натрий: 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.

Висмутат натрия в порошке — реактив на марганец.

Диметилглиоксим — реактив на никель: 1 *г* соли растворяют в 100 *мл* спирта.

Едкий натр: 6 *г* на 100 *мл* воды.

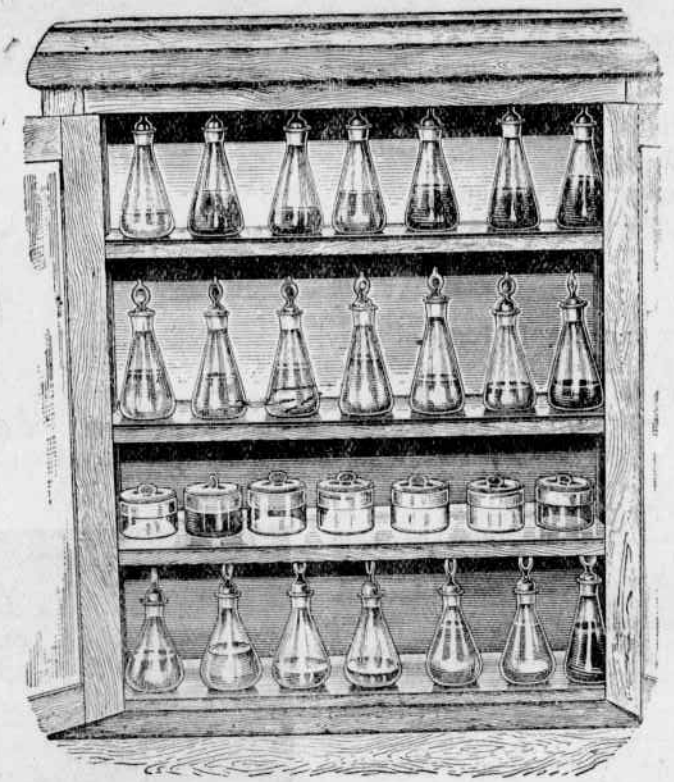
Иодистый калий — твердая соль.

Иодистый калий 0,2 *N* раствор: 3,2 *г* соли на 100 *мл* воды.

Кислый сернокислый калий — насыщенный раствор.

Лакмусовая бумага.

Магний — стружка.



Фиг. 21. Склянки с притертыми пробками для хранения реактивов.

Молибденовокислый аммоний: приготовляют насыщенный раствор соли в аммиаке и отфильтровывают избыток соли; фильтрат нейтрализуют азотной кислотой (1 : 1) до появления нерастворяющейся мути, которую затем растворяют в нескольких каплях аммиака. Реактив должен быть слегка кислый; применяется для открытия олова.

Молибденовокислый аммоний — реактив на фосфор: 1 *г* соли растворяют в 12 *мл* азотной кислоты 1 : 1.

Перекись водорода 30%-ная.

Перекись натрия — твердая соль.

Персульфат аммония — твердая соль; реактив на марганец.

Пиросурьмянокислый калий — насыщенный водный раствор; реактив на магний.

Реактив на калий: к 25 *мл* раствора азотнокислого кобальта (приготовление см. выше) прибавляют 2,5 *мл* ледяной уксусной кислоты и 25 *мл* раствора азотистокислого натрия; хорошо перемешивают и дают стоять 24 часа. Реактив почти всегда содержит калий, который выде-

ляется из него в виде тройного нитрита только после отстаивания в течение нескольких часов или дней. Прозрачный отфильтрованный раствор сливают в чистую темного стекла склянку и сохраняют длительное время.

Реактив на натрий. Готовится путем смешивания двух растворов: а) 30 *г* уксуснокислого цинка растворяют в 60 *мл* воды и 4 *мл* уксусной кислоты; б) 10 *г* уксуснокислого уранила растворяют в 60 *мл* воды и 4 *мл* уксусной кислоты. Оба раствора смешивают и через сутки фильтруют для употребления.

Резорцин — реактив на цинк: 1 *г* соли растворяют в 100 *мл* этилового спирта.



Фиг. 22. Микростаканы.

Роданистый калий — твердая соль.

Ртутно-роданистый калий — реактив на медь, цинк, кадмий, кобальт: 6 *г* сулемы растворяют в 20 *мл* 40%-ного раствора роданистого калия при слабом нагревании; через сутки фильтруют для употребления.

Сегнетовая соль: 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.

Серная кислота, разбавленная по объему водой, 1 : 3.

Серная кислота 1 : 10.

Соляная кислота уд. в. 1,19.

Соляная кислота 1 : 1 по объему.

Соляная кислота 1 : 2 по объему.

Спирт этиловый — перегнанный.

Уксусная кислота 70%-ная.

Уксусная кислота, разбавленная по объему водой, 1 : 10 и 1 : 20.

Уксуснокислый натрий — насыщенный раствор.

Уксуснокислый цинк — соль.

Уксуснокислый уранил.

Фосфорнокислый натрий двухосновной: 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды; для открытия магния, никеля.

Ферроцианид калия — желтая кровяная соль — твердая соль.

Ферроцианид калия: 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды; для открытия алюминия, меди.

Фтористый калий — твердая соль.

Титановая желть — реактив на магний: 0,1 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды; хранится не более 15 дней.

Тропеолин О — реактив на магний: 0,1 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.

Тиомочевина — твердая соль; реактив на висмут.

Хлористый аммоний в порошке.

Хлористое олово: 20 *г* соли растворяют в 100 *мл* соляной кислоты 1 : 1.

Хлористый цезий — реактив на алюминий, твердая соль.

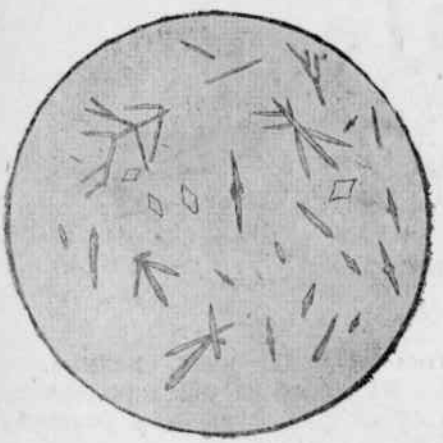
Хлористый рубидий — твердая соль.

Хлорная платина — реактив на калий: 1 *г* соли растворяют в 10 *мл* воды.

Хромотроповая кислота—реактив для титана: 0,1 *г* соли растворяют в 10 *мл* воды. Раствор должен применяться свежий, больше 10 дней его хранить не рекомендуется.

2. АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ, МАГНИЯ И ИХ СПЛАВОВ

Из целого ряда известных микрохимических реакций на указанные выше элементы здесь приводятся лишь реакции, которые позволяют открывать каждый элемент сплава без предварительного отделения его в присутствии большинства других компонентов исследуемого материала.



Фиг. 23.



Фиг. 24.

Этим упрощаются методы работы и сокращается время. Все описываемые реакции были практически проверены на ряде сплавов различного состава. Для открытия любого элемента при содержании его выше 0,5% достаточно небольшой крупинки материала в пределах нескольких миллиграммов; для открытия сотых долей процента элемента пользуются навесками приблизительно около 1 *г*.

Открытие меди

Открытие меди производится при помощи

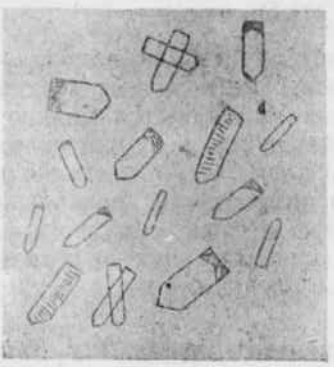
1) ртутно-роданистой соли; открываемый минимум—0,1 γ;
2) бензоиноксима; открываемый минимум—0,1γ;
3) ферроцианида калия; открываемый минимум—0,1γ.

1. Медь образует с ртутно-роданистой солью в нейтральной или слабокислой, лучше всего уксуснокислой, среде желто-зеленые кристаллы в виде игл, розеток и пластинок состава $Cu[Hg(CNS)_4]$.

Выполнение. Каплю кислого раствора сплава, предварительно окисленного азотной кислотой, помещают на предметное стекло и осторожно выпаривают, затем прибавляют одну каплю воды или 10%-ной уксусной кислоты. После охлаждения в раствор вводят каплю реактива

ртутно-роданистого калия и наблюдают в микроскоп. Тотчас или через 1 мин. появляются остроконечные иглы, часто собранные в пучки и напоминающие мох желто-зеленого цвета (фиг. 23).

В присутствии цинка в сплаве одновременно появляются и кристаллы соответствующего соединения цинка, окрашенные в присутствии меди в фиолетовый цвет (фиг. 24), причем в зависимости от количественных соотношений меди и цинка в сплаве кристаллы могут изменять как свою форму, так и цвет. При преобладании меди над цинком со свободными и хорошо выраженными кристаллами соединения меди образуются также кристаллы цинка, окрашенные в зеленый или фиолетовый цвет. Если же меди содержится в сплаве меньше, чем цинка, то кристаллы меди могут не появиться совсем, но кристаллы соединения цинка будут окрашены в фиолетовый цвет (признак присутствия



Фиг. 25.



Фиг. 26.

ионов меди). При этом чувствительность реакции открытия меди и цинка при совместном их присутствии значительно возрастает: так, для меди в присутствии цинка предел реакции понижается до 0,015 γ. По данной реакции одновременно с медью могут быть открыты железо, цинк, кадмий, кобальт. По характеру осадка можно сделать заключение о наличии в растворе указанных металлов. При одновременном присутствии меди и большого количества кадмия выпадают кристаллы ртутно-роданистого кадмия, имеющие состав $Cd[Hg(CNS)_4]$ (фиг. 25), но окрашенные в фиолетовый цвет; по этой окраске ртутно-роданистой соли кадмия могут быть открыты мельчайшие следы меди. При наличии в растворе меди и кобальта могут выпасть кристаллы как медной соли $Cu[Hg(CNS)_4]$, так и кобальтовой $Co[Hg(CNS)_4]$. В присутствии кобальта кристаллы ртутно-роданистых солей меди, цинка и кадмия окрашены всегда в синий цвет.

При открытии меди данной реакцией необходимо, чтобы полностью отсутствовали соли закисного железа, так как последние дают с реактивом аналогичные желто-зеленые иглы и звезды (фиг. 26). Окисные соединения железа можно обесцветить, вводя в раствор кристаллик фтористого калия. Алюминий не мешает открытию меди. Необходимо при работе учесть то обстоятельство, что при небольших количествах меди (в металлическом алюминии и магниевых сплавах) кристаллы меди с ртутно-роданистой солью выпадают не сразу, а через некоторые промежутки времени, иногда через 30 мин.

2. Медь легко открывается при помощи бензоиноксима. Соли меди

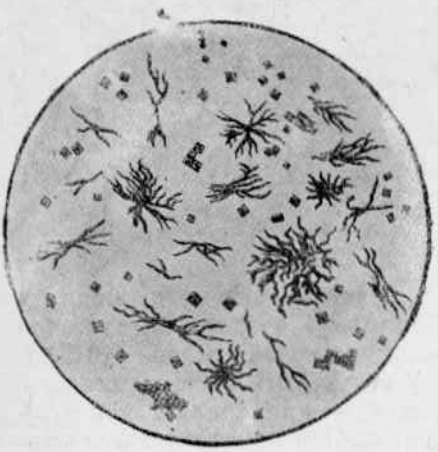
образуют с бензоиноксимом в слабоаммиачной среде хлопьевидный яркозеленый осадок состава $CuC_{14}H_{11}NO_2$. Реакция особенно легко выполняется на фильтровальной бумаге.

Выполнение. Каплю солянокислого раствора сплава помещают на фильтровальную бумагу, затем в центр наносят две капли 10%-ного раствора сегнетовой соли и бумагу держат над парами аммиака до слабого запаха. Затем в центр капли и по краям ее вносят две-три капли 1%-ного спиртового раствора бензоиноксима. В присутствии меди появляется интенсивное зеленое пятно соответствующего соединения меди.

3. Медь образует с ферроцианидом калия нерастворимое в кислотах кристаллическое соединение красного цвета состава $Cu_2(FeCN_6)$. Кристаллизация ферроцианида меди лучше проходит из аммиачного раствора после медленного удаления аммиака; при этом образуются светложелтые или красноватые дендриты, звезды и квадраты состава

$$(N_2H_6Cu)_2\,[Fe\,(CN)_6]\,H_2O$$

Выполнение. В каплю кислого раствора сплава прибавляют 3 капли сегнетовой соли и избыток аммиака, затем вносят кристаллик ферроцианида калия. По испарении аммиака выделяются мелкие красноватые кристаллы (фиг. 27). При прибавлении нескольких капель уксусной кислоты кристаллы окрашиваются в интенсивный кровавокрасный цвет, сохраняя при этом свою форму. Открытию мешает железо, которое переводится в комплекс сегнетовой солью.



Фиг. 27.

Значительно лучше эту реакцию производить на фильтровальной бумаге.

Выполнение. В центр фильтровальной бумаги помещают две капли 10%-ного раствора сегнетовой соли; каплю испытуемого раствора и бумагу держат над парами аммиака до слабого запаха. Затем в центр пятна и по краям его вносят две-три капли 10%-ного раствора ферроцианида калия; тотчас же появляется красное окрашивание ферроцианида меди. Интенсивность окраски увеличивается от одной капли уксусной кислоты.

Примечания. 1. Реакции с ртутно-роданистой солью, бензоиноксимом и с ферроцианидом калия позволяют открывать любое процентное содержание меди в сплавах.

2. При помощи описанных выше реакций в тех же условиях можно обнаружить медь в любом материале, за исключением железных сплавов, где для открытия меди требуются несколько измененные условия.

Открытие магния

Магний открывается в виде следующих соединений:

1) $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$; открываемый минимум—0,0012 γ;

2) $MgH_2Sb_2O_7 \cdot 9H_2O$; открываемый минимум — 0,8 γ;

3) при помощи титановой желти или тропеолина 0; открываемый минимум — 1,5 γ.

1) Соли магния в слабоаммиачном растворе в присутствии хлористого аммония образуют с кислым фосфорнокислым натрием характерные

бесцветные кристаллы состава $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Необходимо избегать большой концентрации в растворе как хлористого аммония, так и аммиака. Первый замедляет кристаллизацию, второй вызывает образование аморфного осадка.

Выполнение. В микростакан емкостью 10 *мл* или в коническую пробирку вливают 1 *мл* кислого исследуемого раствора сплава, добавляют несколько кристаллов хлористого аммония, нагревают и приливают аммиак до слабого запаха. Затем раствор кипятят, центрифугируют от осадка, каплю прозрачного фильтрата переносят на предметное стекло и добавляют 1 каплю 10%-ного раствора кислого фосфорнокислого натрия. Вскоре появляются характерные кристаллы соединения магния.



Фиг. 28.

При медленной кристаллизации из разбавленных растворов получаются кристаллы, напоминающие своей формой крышки гробов (фиг. 28).

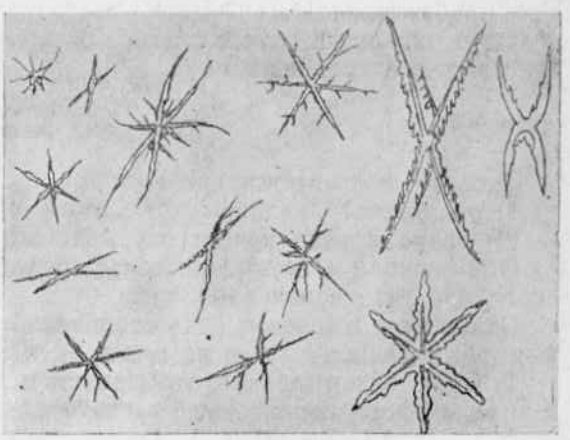
При быстрой кристаллизации и из растворов, содержащих более 0,5% магния, получаются дендриты и звезды (фиг. 29).

При малом содержании магния в сплаве необходимо дать капле некоторое время постоять, так как кристаллизация протекает медленно; для ее ускорения можно потирать предметное стекло стеклянной палочкой. Реакция очень чувствительна; при большом содержании магния образуется сразу после прибавления реактива объемистый осадок, так что различить форму кристаллов невозможно: в этих случаях необходимо сильно разбавить испытуемый аммиачный раствор.

Открытию магния мешают железо и алюминий, их предварительно отделяют аммиаком.

В чистом алюминии и в алюминиевых сплавах, содержащих меньше 0,2% Mg, рекомендуется сплав растворить в щелочи для отделения большей части алюминия.

Выполнение. Крупинку сплава растворяют в 1 *мл* едкой щелочи, осадок центрифугируют или отфильтровывают, два раза промывают горячей водой, содержащей щелочь, и затем осадок растворяют на фильтре в 2 *мл* соляной или азотной кислот. К раствору добавляют аммиак до слабого запаха, нагревают и, если получается при этом осадок, его отфильтровывают. К капле слабоаммиачного раствора на предметном стекле прибавляют каплю 10%-ного раствора кислого фосфорнокислого натрия и наблюдают в микроскоп.



Фиг. 29.

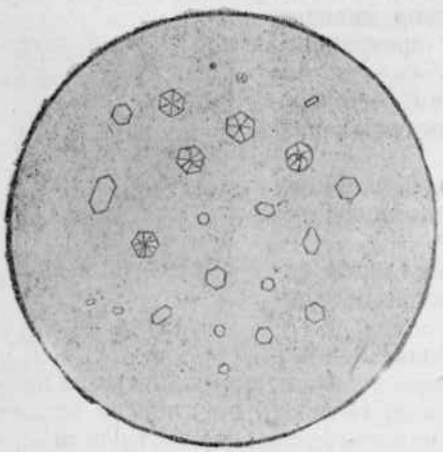
Медь и другие элементы сплава не мешают открытию магния.

Описанная выше реакция на магний хорошо удается и в сплавах, содержащих 0,02% Mg. Для открытия любых количеств магния рекомендуется пользоваться, в первую очередь, указанной реакцией.

2) Пиросурьмянокислый калий дает в нейтральных или слабоаммиач-

ных растворах солей магния кристаллический осадок в виде шестисторонних бесцветных призм.

Выполнение. К капле нейтрального или аммиачного раствора (полученного по вышеописанному способу) прибавляют насыщенного раствора пиросурьмянокислого калия и слегка нагревают. По краям появляются шестигранные бесцветные таблички кристаллов $MgH_2Sb_2O_7$ (фиг. 30). Раствор не должен содержать натрия.



Фиг. 30.

3) Титановая желть А — краситель; в щелочном и аммиачном растворах окрашен в желтый цвет; если присутствует магний, то цвет меняется в огненно-красный.

Тропеолин О—индикатор. В щелочном растворе он коричневато-красного цвета, в кислом — желтого. В присутствии магния в щелочной среде цвет индикатора меняется и переходит в розовато-оранжевый.

При больших количествах магния (в обоих случаях) выпадает осадок красного цвета — при титановой желти и розового — в случае тропеолина О.

Соли алюминия, присутствующие в большом количестве, а также соли хлористого аммония мешают реакции.

Выполнение. Кусочек сплава растворяют в щелочи, нерастворившийся осадок магния, железа, меди и др. отфильтровывают, промывают, растворяют в азотной кислоте, раствор переносят в фарфоровый тигель. К кислому раствору в тигле прибавляют три капли титановой желти или тропеолина О, аммиака до нейтрализации кислоты и сверх того две капли избытка. Раствор в присутствии магния при последующем прибавлении 1 *мл* 6%-ного раствора щелочи приобретает огненно-красную окраску в случае титановой желти и розово-оранжевую в случае работы с тропеолином О.

Открытие железа

Железо открывается при помощи:

1) роданистого калия; открываемый минимум — 0,25 γ;

2) ферроцианида калия; открываемый минимум — 0,01 γ;

Обе реакции колориметрические; результаты рассматривают в микроскопе при увеличении в 60 раз.

Осаждение железа в виде соединений, обладающих кристаллической формой, в данном случае не имеет практического значения.

1) Соли окиси железа с роданистым калием образуют растворимое в воде и эфире соединение красного цвета состава $K_3[Fe(CNS)_6]$.

Выполнение. Каплю кислого раствора сплава помещают на предметное стекло, добавляют каплю азотной кислоты и выпаривают до начала подсыхания краев капли. Затем охлаждают, увлажняют водой (одной каплей) и насыщают одну минуту хлористым водородом над склянкой с дымящей соляной кислотой. Затем вносят кристаллик роданистого калия. При содержании железа больше 0,05% появляется хорошо заметное простым глазом красное окрашивание. При меньших количествах железа и при количествах, близких к пределу реакции,

красное окрашивание под микроскопом наблюдается только по краям капли или образует красный ореол вокруг кристаллика роданистого калия.

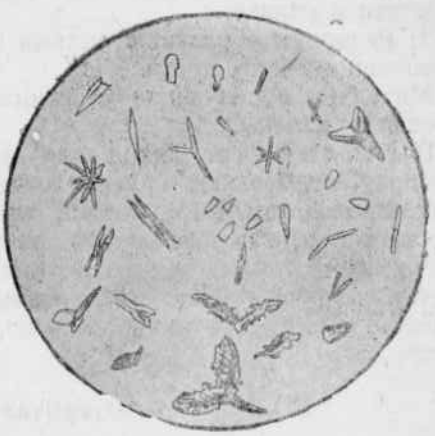
2) Ферроцианид калия в растворах солей окиси железа дает темно-синий хлопьевидный осадок берлинской лазури.

Выполнение. К капле испытуемого, окисленного азотной кислотой, слабокислого раствора прибавляют кристаллик ферроцианида калия; появляются синие хлопья берлинской лазури преимущественно по краям капли (фиг. 31).

Реакция открытия железа с ферроцианидом калия лучше протекает на фильтровальной бумаге (рекомендуется проводить реакцию на беззольных фильтрах, не содержащих железа).



Фиг. 31.



Фиг. 32.

Выполнение. На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю слабокислого исследуемого раствора, в центр ее дают каплю 10%-ного раствора ферроцианида калия; тотчас же появляется синее окрашивание берлинской лазури.

Железо по описываемым выше реакциям открывается легко даже при содержании в чистом алюминии и магнии в количестве до 0,02%.

Примечание. Необходимо при открытии железа пользоваться (перегнанными в кварцевой реторте) кислотами, не содержащими железа.

Открытие цинка

Цинк открывается при помощи:

1) ртутно-роданистой соли, открываемый минимум — 0,1 γ [1];

2) резорцина.

1) Соли цинка образуют с ртутно-роданистой солью в слабоуксуснокислой среде осадок состава $Zn[Hg(CNS)_4]$ в виде бесцветных, сильно преломляющих свет дендритов, напоминающих лист папоротника (фиг. 24). При медленной кристаллизации и из сильноразбавленных растворов выпадают неравносторонние клиновидные кристаллы наподобие галстука (фиг. 32).

Выполнение. Сплав растворяют в серной кислоте (металлический алюминий растворяют в соляной кислоте) и по растворении отфильтровывают от меди. Каплю прозрачного сернокислого раствора помещают на предметное стекло и осторожно выпаривают на слабом

[1] Указанный предел относится к уксуснокислой среде.

пламени до подсыхания краев капли (при больших количествах цинка, выше 0,5%, можно каплю не выпаривать). По охлаждении капли вносят в нее каплю воды и дают маленькую каплю раствора ртутно-роданистой соли (приготовление реактива см. раздел меди). Вскоре появляется белый осадок, соответствующий ртутно-роданистой соли цинка (фиг. 24, 32). Свободную минеральную кислоту можно нейтрализовать, прибавив каплю раствора уксуснокислого натрия. Присутствие весьма малых количеств солей меди сообщает кристаллам цинка фиолетовую окраску, следы солей кобальта окрашивают кристаллы в голубой или синий цвет.

Описываемая реакция открытия цинка в алюминиевых и магниевых сплавах является специфичной. Ею можно вполне пользоваться для обнаруживания цинка, присутствующего в пределах даже сотых долей процента в сплаве.

2) Резорцин образует с солями цинка в аммиачной среде соединение интенсивно синего цвета.

Металлы, образующие с аммиаком осадки, должны быть предварительно удалены.

Выполнение. Три капли исследуемого раствора помещают в пробирку, прибавляют избыток аммиака, нагревают, центрифугируют или отфильтровывают гидрат окиси алюминия. Фильтрат собирают в фарфоровый тигель и прибавляют три капли 5%-ного спиртового раствора резорцина. Затем нагревают до кипения. При этом тотчас же или через минуту появляется синее окрашивание. Чем цинка меньше, тем окраска яснее и синее; чем цинка больше, тем окраска темнее, почти фиолетовая.

Открытие марганца

Открытие марганца основано на образовании розовой окраски марганцевой кислоты вследствие окисления марганца до $HMnO_4$ персульфатом аммония или висмутатом натрия. Открываемый минимум — 0,1 γ.

Выполнение. Сплав растворяют в разбавленной азотной кислоте (1 : 2); две-три капли азотнокислого раствора помещают в фарфоровый тигель (реакцию можно вести и на предметном стекле), прибавляют две капли 2,5%-ного раствора азотнокислого серебра, нагревают до кипения и вносят кристаллик персульфата аммония. Тотчас появляется розовая окраска от марганцевой кислоты.

Можно вместо азотнокислого серебра и персульфата прибавить к капле азотнокислого раствора сплава немного порошка висмутата натрия и слегка нагреть: тотчас же появляется розовая окраска марганцевой кислоты. Обе реакции являются очень чувствительными и с помощью их легко удается открыть марганец при содержании его в сплаве до 0,05%.

Если сплав не растворяется в азотной кислоте, то его растворяют в соляной. Для удаления ионов хлора или выпаривают каплю раствора с концентрированной серной кислотой и по растворении остатка в азотной кислоте выполняют реакцию; или же в конической пробирке осаждают хлор посредством азотнокислого серебра, предварительно прибавив небольшой избыток азотной кислоты, затем центрифугируют и выполняют реакцию.

Открытие кадмия

Кадмий открывается при помощи:

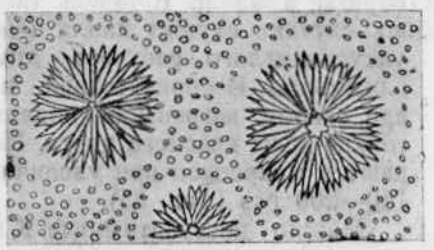
1) ртутно-роданистой соли; открываемый минимум — 1 γ;

2) бруцина и бромистого калия; открываемый минимум — 0,12 γ.

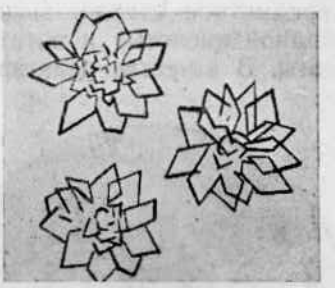
1. Соли кадмия образуют с ртутно-роданистой солью белый осадок состава $Cd[Hg(CNS)_4]$, имеющий вид бесцветных призм, затемненных с одного конца.

Выполнение. Каплю испытуемого раствора помещают на предметное стекло и осторожно выпаривают на маленьком пламени горелки или на плитке; на сухую каплю наносят еще две капли испытуемого раствора, последовательно одна за другой, каждый раз высушивая. Затем сухой остаток смачивают каплей 10%-ной уксусной кислоты и по растворении вносят одну маленькую каплю ртутно-роданистого реактива (см. раздел меди). Тотчас или через минуту появляются кристаллы соединения кадмия в виде призм ромбической системы, затемненных с одного конца (фиг. 25).

При выполнении реакции, безусловно, необходимо избегать внесения в исследуемый раствор большого количества реактива; большая концентрация последнего затрудняет кристаллизацию. Для ускорения вы-



Фиг. 33.



Фиг. 34.

падения кристаллов предметное стекло потирают с нижней стороны или царапают стеклянной палочкой. В присутствии меди кристаллы кадмия окрашены в желто-зеленый или фиолетовый цвет. Присутствие солей меди, цинка, кобальта изменяет как форму, так и цвет кристаллов соединения кадмия.

При содержании кадмия в сплаве меньше 1% и при одновременном присутствии меди более 2% описанной реакцией трудно обнаружить кадмий без предварительного отделения меди, цинка и кобальта. При содержании кадмия более 1% реакция с ртутно-роданистой солью дает хорошие результаты.

2. Более чувствительной реакцией на кадмий является реакция с бруцином и бромистым калием.

Соли кадмия образуют с бруцином и бромистым калием белый кристаллический осадок, почти не растворимый в серной кислоте 1 : 3.

Выполнение. Три капли сернокислого раствора сплава помещают на предметное стекло и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают каплей 10%-ной серной кислоты, прибавляют каплю 1%-ного раствора бруцина в серной кислоте 1 : 3 и затем каплю 10%-ного раствора бромистого калия. При больших количествах кадмия осадок образуется тотчас; при малом содержании необходимо дать постоять капле 3—4 мин. При рассматривании в микроскоп в начале кристаллизации осадка замечается появление мелких крупинок, которые, перекристаллизовываясь, образуют быстро растущие розетки из игл (фиг. 33). Последние постепенно превращаются в розетки из ромбов, параллелограмов (фиг. 34).

Соли железа, алюминия, магния, цинка (последний в небольших количествах) не мешают открытию кадмия. Необходимо отсутствие ме-

таллов, дающих труднорастворимые сульфаты и бромиды; также требуется полное удаление азотных и хлористых солей.

Настоящая реакция очень чувствительна, позволяет легко открывать сотые доли процента кадмия в алюминиевых и магниевых сплавах.

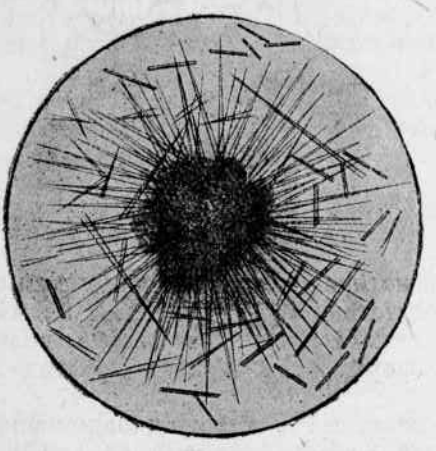
Реакцию с бруцином рекомендуется применять всегда как проверочную, в случае отрицательного показания на кадмий первой реакции с ртутно-роданистой солью.

Открытие никеля

Никель открывается при помощи диметилглиоксима; открываемый минимум — 0,2 γ.

Соли никеля образуют с диметилглиоксимом в слабоуксуснокислой среде осадок состава $(CH_3CNO)_2Ni(CH_3CNOH)_2$ в виде красных тонких игл моноклинической системы.

Выполнение. Каплю солянокислого раствора сплава помещают на предметное стекло, выпаривают осторожно досуха (для удаления свободной кислоты) и остаток растворяют в капле 10%-ной уксусной кислоты. В качестве реактива в обоих случаях служит капля 1%-ного уксуснокислого раствора диметилглиоксима. В присутствии никеля при слабом нагревании появляются тонкие иглы красного цвета. Наблюдают в микроскоп при увеличении в 150—200 раз (фиг. 35).



Фиг. 35.

Можно поступать иначе. К капле испытуемого минеральнокислого раствора прибавляют каплю 10%-ного уксуснокислого натрия. В растворе возникает наиболее благоприятная для реакций буферированная уксуснокислая среда, после чего открывают никель, как описано выше.

Аналогичную реакцию дает медь. Кристаллы имеют тот же цвет и форму. В случае присутствия меди в сплаве реакция может быть проведена с успехом на фильтровальной бумаге.

Выполнение. На фильтровальную бумагу наносят две-три капли (одна после другой) двухосновного фосфорнокислого натрия. Фосфорнокислый натрий применяется для связывания железа и меди в нерастворимый осадок, который фиксируется в центре; никель остается в растворе и перемещается к периферии. После того как впитается весь фосфорнокислый натрий, в центр влажного пятна вносят капилляром каплю испытуемого раствора сплава. Затем бумагу держат над парами аммиака до слабого запаха, после чего по краям капли наносят две-три капли спиртового раствора диметилглиоксима. Красное кольцо вокруг капли указывает на присутствие никеля в сплаве.

Открытие титана

На титан не имеется характерных кристаллоскопических реакций, здесь применяются только колориоскопические.

Титан открывается при помощи:

1) перекиси водорода: открываемый минимум — 2 γ;
2) хромотроповой кислоты; открываемый минимум — 5 γ.

1) Одной из наиболее чувствительных реакций на титан считается реакция с перекисью водорода. Титан легко открывается по этой реакции даже при содержании 0,01%. Реакцию проводят в фарфоровом тигле.

Выполнение. К солянокислому или, значительно лучше, сернокислому раствору сплава, взятого в количестве двух-трех капель, в фарфоровый тигель прибавляют две капли фосфорной кислоты для обесцвечивания железа. Затем вливают две капли 30%-ной перекиси водорода. При этом появляется оранжево-красное или при малых количествах титана — желтое окрашивание вследствие окисления титана.

2) Натриевая соль хромотроповой кислоты образует с солянокислыми и сернокислыми растворами титановых солей буро-красное соединение. Лишь трехвалентное железо мешает данной реакции открытия титана. Для предупреждения влияния железа предварительно восстанавливают его хлористым оловом.

Выполнение. В центр полоски фильтровальной бумаги наносят каплю 10%-ного раствора хлористого олова, затем каплю испытуемого раствора. После того как впитается капля, помещают в центр пятна одну за другой две капли хромотроповой кислоты. Тотчас же появляется грязнокрасное окрашивание. При малом содержании титана окраска пятна в центре слаборозовая.

Открытие алюминия

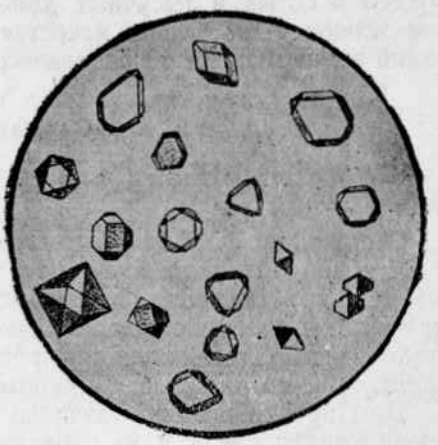
Алюминий открывается при помощи:

1) цезиевых квасцов; открываемый минимум — 0,08 γ;

2) ализарина; открываемый минимум — 0,15 γ.

1) Ионы алюминия и цезия образуют с сульфат-ионом кристаллический осадок алюминиево-цезиевых квасцов, имеющих форму октаэдров.

Выполнение. Каплю солянокислого раствора сплава помещают на предметное стекло и выпаривают досуха. К сухому холодному остатку прибавляют каплю 10%-ного раствора соляной кислоты, несколько кристалликов сухого кислого сернокислого калия и кристаллик хлористого цезия. Затем оставляют на воздухе при комнатной температуре до начинающегося высыхания жидкости по краям капли и рассматривают в микроскоп. Появляются кристаллы алюминиево-цезиевых квасцов, имеющие форму крупных красивых октаэдров (фиг. 36).



Фиг. 36.

В слабых растворах кристаллы выпадают очень медленно. Если кристаллы не появляются, рекомендуется дать высохнуть капле, затем вновь прибавить каплю воды, оставить на воздухе до начала подсыхания и рассматривать в микроскоп. При этом в присутствии алюминия всегда появляются бесцветные хорошо выраженные октаэдры.

2) Ализарин-рот в щелочном растворе имеет фиолетовую окраску, которая переходит в желтую в кислой среде. В присутствии солей алюминия фиолетовый цвет щелочного раствора ализарина от действия на него уксусной кислоты исчезает и остается яркомалиновая окраска

от хлопьевидного алюминиево-ализаринового лака, который представляет собой продукт адсорбции ализарина гидратом окисла алюминия.

Выполнение. К кислому раствору сплава прибавляют едкий натр, не содержащий алюминия, до щелочной реакции и образования алюмината. Каплю прозрачного фильтрата помещают на предметное стекло, вливают каплю 0,1%-ного спиртового раствора ализарина и две капли 5%-ной уксусной кислоты, чтобы исчезла фиолетовая окраска ализарина. Затем рассматривают каплю в микроскоп. В присутствии алюминия появляются малиновые хлопья алюминиево-ализаринового лака, хорошо заметные при увеличении в 60 раз.

Реакцию открытия алюминия с помощью ализарин-рота можно также производить на фильтровальной бумаге.

Выполнение. На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю 10%-ного раствора ферроцианида калия. В центр пятна помещают каплю исследуемого раствора и держат бумагу над парами аммиака минуты две. Затем по краям пятна на бумаге помещают две-три капли 0,1%-ного спиртового раствора ализарина. В том месте, где был нанесен ализарин, появляется фиолетовое окрашивание с красными жилками алюминиево-ализаринового лака. Дают немного подсохнуть фильтру и прибавляют каплю 5%-ной уксусной кислоты. При этом вся фиолетовая окраска исчезает и остается лишь красно-малиновое окрашивание алюминиево-ализаринового лака, ясно выделяющееся после высыхания.

Описываемую реакцию на бумаге рекомендуется проводить в тех случаях, когда не имеется чистой щелочи.

Кроме перечисленных элементов, в чистом алюминии, магнии и их сплавах могут встречаться щелочные и щелочно-земельные металлы в качестве незначительной примеси. Такими элементами являются калий, кальций, натрий и — значительно реже—фосфор, хлор и олово. Содержание их в вышеуказанных материалах большей частью находится в пределах сотых и тысячных долей процента. Каждый из этих элементов может быть открыт качественно с помощью микрохимических реакций и микроскопа из отдельных капель одного и того же раствора.

Открытие фосфора

Фосфор открывается в виде $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$; открываемый минимум — 0,8 γ.

Соединения фосфорной кислоты в азотнокислом растворе образуют с молибденовокислым аммонием на холоду или при слабом нагревании желтый кристаллический осадок смешанного строения. Вначале в микроскопе замечается появление желтых мелких зерен, которые постепенно растут и превращаются в правильной формы кубы желтого цвета, хорошо видимые в микроскоп.

Для правильного выполнения указанной реакции необходимы: 1) азотнокислая среда и 2) избыток молибденовокислого аммония. Реакция очень чувствительна.

Выполнение. 1 *г* (приблизительно) сплава растворяют в азотной кислоте; если сплав не растворяется, то прибавляют соляной кислоты. Каплю соляноазотнокислого раствора помещают на предметное стекло, выпаривают с каплей азотной кислоты уд. в. 1,4 досуха; затем сухой остаток растворяют в капле азотной кислоты 1 : 1, вводят один кристаллик азотнокислого аммония и одну каплю раствора молибденовокислого аммония. Спустя немного времени на холоду (или при слабом подогревании) появляются желтые мелкие кристаллы $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ в виде зерен кубов и октаэдров (фиг. 37). Другие компоненты сплава не мешают открытию фосфора.

Открытие калия

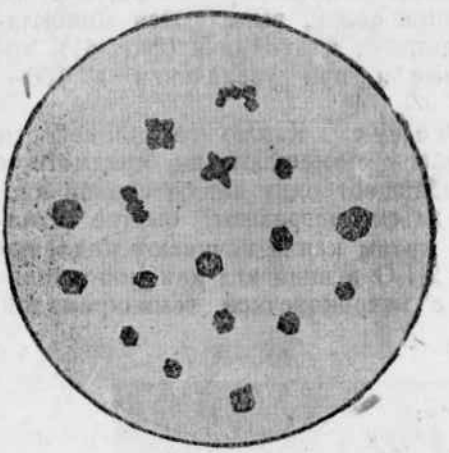
Калий может быть открыт при помощи:

1) хлорной платины; открываемый минимум — 0,1 γ ;

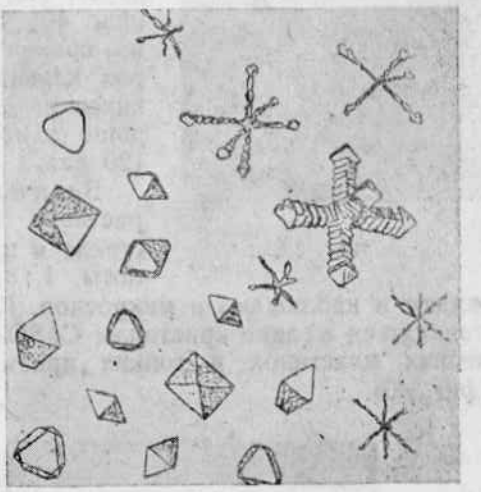
2) кобальтнитрита натрия; открываемый минимум — 0,12 γ .

1) Соли калия в кислой среде образуют с хлорной платиной кристаллический осадок хлороплатината калия состава K_2PtCl_6 в виде сильно преломляющих свет желтых октаэдров.

Выполнение. На предметное стекло помещают каплю солянокислого раствора сплава, слегка выпаривают и добавляют одну каплю 10%-ной соляной кислоты. Затем рядом с испытуемой каплей помещают каплю 10%-ного раствора хлорной платины. Капли соединяют с помощью тонкой стеклянной палочки и затем слегка нагревают раствор.



Фиг. 37.



Фиг. 38.

Через некоторое время, вначале по краям капли, появляется осадок хлороплатината калия, заметный лишь в микроскоп и имеющий форму желтых, хорошо выраженных октаэдров (фиг. 38).

Если осадок не появляется, то дают капле постоять. Обычно в присутствии сотых долей процента калия кристаллы появляются через 5—8 мин.

Аммоний в аналогичных условиях дает идентичную реакцию. Кристаллы хлороплатината аммония имеют лишь более бледную окраску. Во избежание ошибки реактивы должны быть проверены слепым опытом. Для этого на то же предметное стекло наносят каплю раствора хлорной платины и подкисляют той же соляной кислотой. Обе капли сравнивают под микроскопом. Загрязнения реактивов могут проистекать от поглощения аммиака из воздуха лаборатории. Поэтому, если каплям дают подсыхать, их прикрывают стеклянным колоколом.

2) Калий в сплаве может быть открыт и в виде кристаллов $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, имеющих форму мелких кубов, октаэдров и друз. Необходимо отсутствие в растворе аммонийных солей.

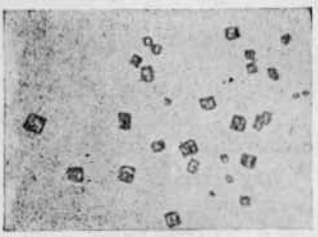
Выполнение. 1 *г* (приблизительно) сплава растворяют в соляной кислоте в объеме не более 5 *мл*. Каплю солянокислого раствора сплава помещают на предметное стекло и выпаривают досуха. Горячий остаток растворяют в капле воды. Затем вносят каплю реактива на калий. При прибавлении реактива часто осадок выделяется сразу, но

кристаллизация его продолжается некоторое время. При длительном стоянии (10 мин.), а в случае разбавленных растворов и в течение 20 мин., появляются мелкие желтые кубы и октаэдры, различимые в микроскоп при увеличении в 200 раз (фиг. 39). Остальные компоненты сплава не оказывают заметного влияния на реакцию.

Открытие кальция

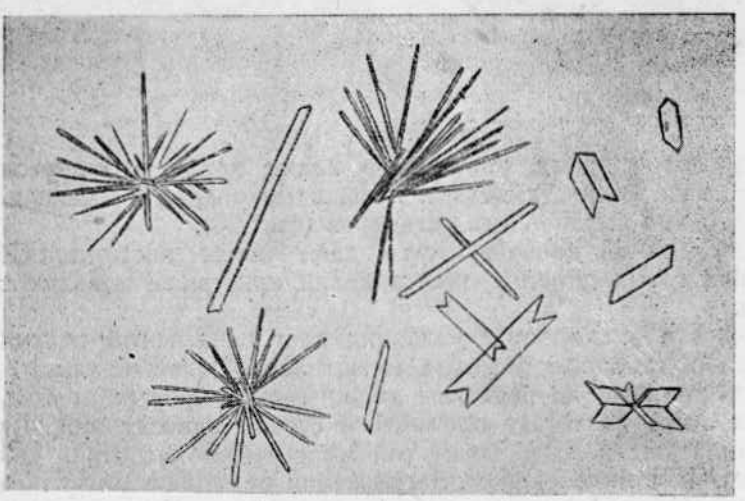
Кальций открывается в виде гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Открываемый минимум — 0,04 γ.

Соли кальция в солянокислом растворе образуют с серной кислотой осадок, который выпадает тотчас или через несколько минут в зависимости от концентрации раствора. Кристаллы имеют вид длинных игл состава $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (фиг. 40). Несколько позже, преимущественно из сравнительно концентрированных растворов кальциевых солей, выделяются моноклинические пластинки и двойники (фиг. 41), хорошо заметные и при увеличении в 100—120 раз.



Фиг. 39.

Выполнение. Каплю солянокислого раствора сплава помещают на предметном стекле и прибавляют одну каплю серной кислоты 1 : 3, затем нагревают, быстро охлаждают и наблюдают в микроскоп. По краям капли начинают медленно появляться мелкие кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в виде игл или моноклинических пластинок и тонких призм с остроконечной гемипирамидой (фиг. 40).



Фиг. 40.

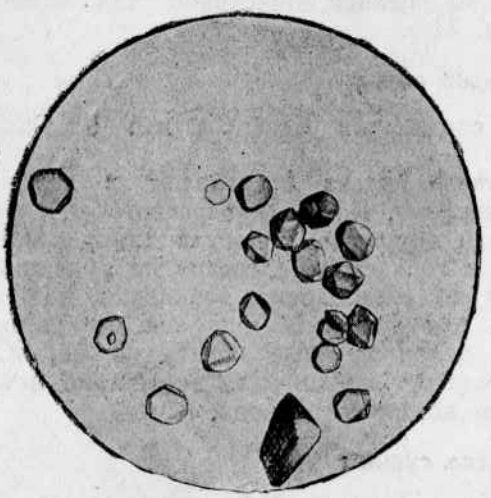
Описываемая реакция является одной из наиболее чувствительных и характерных реакций на кальций.

Открытие натрия

Натрий открывается в виде соединения $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$; открываемый минимум — 0,01 γ.

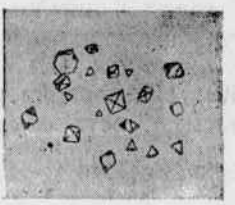
Ввиду большой чувствительности по отношению к натрию реактива цинкуранилацетата качественное открытие натрия в алюминиевых, магниевых и других материалах, содержащих тысячные или сотые доли процента натрия, может привести к ошибочному заключению.

При выполнении реакции требуется нагревание и продолжительное стояние, ввиду чего реактив может извлечь натрий из стекла сосудов. Применяемые кислоты и вода также почти всегда содержат небольшие количества натрия. Вследствие этого в настоящем случае рекомендуется производить качественное открытие натрия по методу количественного анализа.



Фиг. 41.

Сущность метода. Соли натрия в слабоуксуснокислом растворе образуют с цинкуранилацетатом желтый



Фиг. 42.

кристаллический осадок, имеющий форму хорошо развитых октаэдров (фиг. 41).

Выполнение. Навеску сплава в 1 *г* растворяют в соляной кислоте и выпаривают досуха. Сухой горячий остаток растворяют в воде с 1 *мл* уксусной кислоты 1 : 1. Объем раствора не должен быть более 15 *мл*. К холодному раствору добавляют 3 *мл* перегнанного спирта и 5 *мл* реактива на натрий. По прибавлении реактива смесь тщательно взбалтывают 5 мин. (не употреблять стеклянных палочек). При этом выпадает желтый кристаллический осадок соли натрия, имеющий вид крупных октаэдров (фиг. 42). Параллельно в тех же условиях производится слепой опыт с реактивами и по сравнительному количеству осадка в обеих пробах судят о присутствии натрия в испытуемом растворе.

Открытие олова

Олово открывается в виде соединения Cs_2SnCl_6; открываемый минимум — 0,2 γ.

Четыреххлористое олово в кислой среде с хлористым цезием или рубидием образует кристаллический осадок в виде мелких бесцветных октаэдров. Рубидий дает более крупные кристаллы и соль его менее растворима.

Выполнение. Каплю солянокислого раствора сплава помещают на предметное стекло и дают маленький кристаллик хлористого цезия или рубидия. Тотчас или спустя некоторое время (что зависит от концентрации олова в растворе) появляются мелкие, но хорошо выраженные октаэдры (фиг. 42). Открытию не мешают другие компоненты сплава. При большом содержании в сплаве кремния необходимо предварительно отфильтровать кремневую кислоту.

3. АНАЛИЗ ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ: БРОНЗ, ЛАТУНЕЙ, БАББИТОВ, ЛИГАТУР И ДР.

В состав цветных сплавов входят следующие элементы: медь, олово, сурьма, железо, алюминий, цинк, никель, хром, свинец, титан.

Открытие меди

Открытие меди производится по реакции, описанной для алюминиево-магниевых сплавов (см. стр. 346).

Открытие олова

Олово открывается в виде соединения Cs_2SnCl_6 или Rb_2SnCl_6; открываемый минимум — 0,2 γ.

Выполнение. 10 *мг* цветного сплава растворяют в азотной кислоте и прибавляют соляной кислоты. Каплю прозрачного раствора помещают на предметное стекло и высушивают досуха для удаления азотной кислоты. Сухой остаток в горячем еще состоянии смачивают каплей соляной кислоты 1 : 1 и по охлаждении добавляют два-три кристаллика хлористого рубидия или цезия. Появляются бесцветные мелкие октаэдры Cs_2SnCl_6 или более крупные кристаллы Rb_2SnCl_6 (фиг. 42). Применение рубидия следует предпочесть вследствие меньшей растворимости образующейся комплексной соли.

Открытие сурьмы

Сурьма открывается в виде соединения Cs_2SbJ_6; открываемый минимум — 0,1 γ.

Хлористые соли трехвалентной сурьмы образуют с хлористым цезием (хуже с рубидием) характерный кристаллический осадок в виде бесцветных гексагональных пластинок и шестиконечных звезд, которые нередко появляются в присутствии сурьмы при выполнении реакции на олово, как описано выше. Кристаллы имеют состав Cs_2SbCl_5. Соли пятивалентной сурьмы этой реакции не дают. Для открытия сурьмы независимо от ее валентности применяют реакцию образования Cs_2SbJ_6. Иодистосурьмянистый цезий кристаллизуется в форме окрашенных в красный цвет гексагональных пластинок, розеток и звезд. Окраска кристаллов делает реакцию весьма чувствительной и позволяет открывать сурьму в присутствии больших количеств других элементов, в том числе олова. При выполнении реакции необходимо соблюдать указанный ниже порядок внесения реактивов.

Выполнение. Сплав растворяют в смеси азотной и соляной кислот. Каплю раствора помещают на предметное стекло и выпаривают досуха. Сухой остаток в горячем состоянии растворяют в соляной кислоте и по охлаждении вносят каплю 10%-ного раствора иодистого калия. По восстановлении пятивалентной сурьмы до трехвалентной по реакции $Sb^V + 2J^1 = Sb^{III} + J_2$ к раствору прибавляют несколько кристалликов хлористого цезия. При содержании сурьмы более 1% появляются тотчас же шестигранные пластинки от желтого до красного цвета (фиг. 43). При меньшем количестве сурьмы кристаллы могут не образоваться сразу; тогда необходимо дать капле высохнуть, затем смочить маленькой каплей воды и рассматривать под микроскопом. По краям капли появляются темнокрасные шестиугольные пластинки Cs_2SbJ_6.

Примечание. Соединение Cs_2SbJ_6 по своей кристаллической форме и цвету очень похоже на аналогичное соединение висмута. Кристаллы соли висмута отличаются лишь более густой красной окраской. Поэтому рекомендуется произвести параллельно реакцию на висмут с тиомочевиной (см. при висмуте).

Открытие висмута

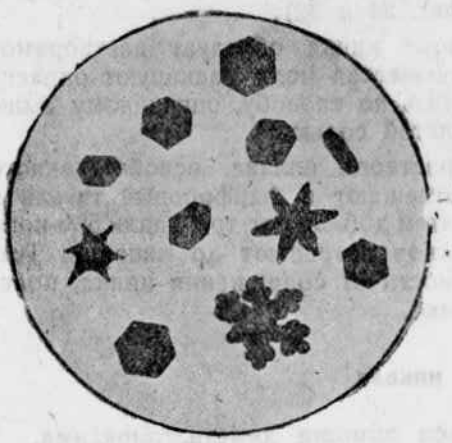
Висмут открывается с помощью:

1) хлористого цезия и иодистого калия; открываемый минимум — 0,13 γ;

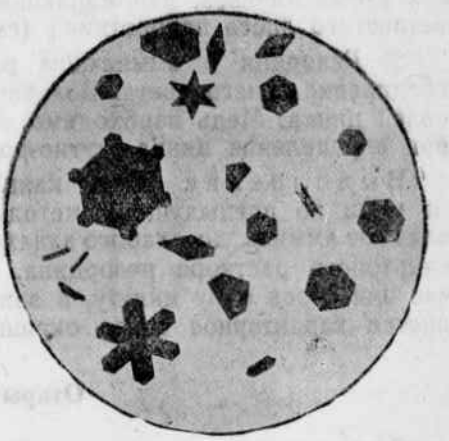
2) тиомочевины; открываемый минимум — 1 γ.

1) Хлористый висмут с хлористым цезием или рубидием в присутствии иодистого калия в солянокислом растворе образует крупные, красивые темнокрасные шестигранники и звезды.

Выполнение. Каплю раствора сплава помещают на предметное стекло и выпаривают досуха. Горячий сухой остаток растворяют в капле соляной кислоты 1 : 1, по охлаждении добавляют пять-шесть кристалликов хлористого цезия или рубидия и два-три кристаллика иодистого калия. Капле дают высохнуть и смачивают каплей воды. Появляются крупные шестиугольные пластинки $Cs_2BiJ_5 \cdot 2{,}5H_2O$ (фиг. 44).



Фиг. 43.



Фиг. 44.

2) Тиомочевина образует с солями висмута нерастворимое в слабокислом растворе соединение желтого цвета состава $BiCl_3n(NH_4)_2CS$.

Ни один из компонентов сплава не мешает открытию висмута. Реакция характерна и специфична для солей висмута.

Выполнение. Часть кислого раствора сплава нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции. На фильтровальную бумагу помещают кристаллик тиомочевины и смачивают его каплей нейтрального или слабокислого испытуемого раствора. Кристалл тиомочевины в присутствии висмута пожелтеет, пожелтеет и бумага вокруг кристалла. Реакция чувствительна и выполняется легко без отделения других компонентов бронзы.

Открытие железа

Железо открывается по способу, описываемому для легких сплавов. Рекомендуется при открытии железа в медных сплавах производить реакцию на фильтровальной бумаге.

Открытие цинка

Открытие цинка производится при помощи:

1) ртутно-роданистой соли;

2) резорцина.

1) Открытие цинка ртутно-роданистой солью. Большое количество меди при небольшом содержании в сплаве цинка маскирует появление кристаллов последнего. Лучший способ отделения меди без потери цинка — это восстановление раствора магнием до выделения металлической меди.

Выполнение. Сплав растворяют в азотной или соляной кислоте. Часть раствора выпаривают досуха в фарфоровом тигле. Горячий сухой остаток растворяют в соляной кислоте и прибавляют кусочек металлического магния или электрона, не содержащего меди и цинка. Магний растворяется и выделяет красный осадок восстановленной меди. По растворении магния медь отфильтровывают, а каплю прозрачного фильтрата помещают на предметное стекло и прибавляют каплю раствора ртутно-роданистой соли. Спустя 5 или 10 мин. появляются кристаллы соли цинка, окрашенные в фиолетовый или в зелено-желтый цвет. Цвет зависит от количества оставшейся в растворе меди. Кристаллы ромбической системы имеют форму остроконечных или тупых клиньев, напоминающих по очертанию галстук, реже форму ветвистого листа папоротника (см. фиг. 24 и 32).

2) Резорцин в аммиачном растворе цинка образует растворимое соединение синего цвета. Большие количества меди маскируют окраску солей цинка. Медь необходимо отделить по способу, описанному выше при определении цинка ртутно-роданистой солью.

Выполнение. Пять капель раствора сплава, освобожденного от меди по предыдущему методу, помещают в фарфоровый тигель и вливают аммиак до слабого запаха. Затем добавляют три капли 5%-ного спиртового раствора резорцина. Раствор нагревают до кипения. Тотчас или через одну минуту, в зависимости от содержания цинка, появляется характерное синее окрашивание.

Открытие никеля

Открытие никеля производится при помощи диметилглиоксима.

Большие количества меди, содержащиеся в цветных сплавах, мешают открывать никель при помощи кристаллического осадка диметилглиоксима никеля. Рекомендуем эту реакцию проводить не на предметном стекле, а на фильтровальной бумаге по следующему методу.

На полоску фильтровальной бумаги наносят две капли 10%-ного раствора кислого фосфорнокислого натрия. В центр пятна вносят каплю испытуемого раствора и на нее снова — каплю раствора фосфорнокислого натрия. В центре пятна удерживаются в осадке железо, медь, а более растворимое соединение никеля по капиллярам бумаги передвигается на периферию пятна, где оно и открывается. После того как капли полностью впитываются в фильтр, держат фильтр над парами аммиака минуты две и наносят капли 1%-ный спиртовый раствор диметилглиоксима. Сразу появляется яркорозовое кольцо — соединение никеля с диметилглиоксимом.

Медь если не полностью задерживается в центре фосфорнокислым натрием (из-за недостатка последнего), то образует с диметилглиоксимом слабокрасно-бурое пятно, которое, однако, не мешает обнаружить никель.

Открытие титана

Открытие титана производится при помощи реакций, описанных для алюминиево-магниевых сплавов.

Открытие свинца

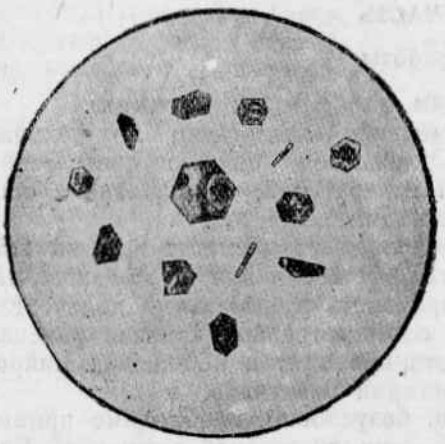
Свинец открывается в виде соединений:

1) иодистого свинца; открываемый минимум — 0,075 γ;

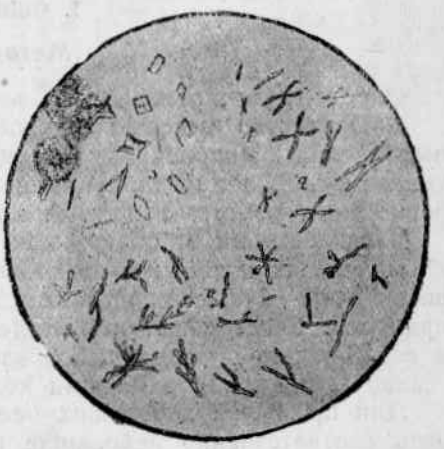
2) сернокислого свинца; открываемый минимум — 0,04 γ.

1) Соли свинца в слабокислом растворе образуют с иодистым калием кристаллический осадок, имеющий форму желтых шестисторонних табличек.

Выполнение. Каплю кислого раствора сплава помещают на предметное стекло и выпаривают досуха. Горячий остаток смачивают каплей 10%-ной уксусной кислоты и быстро охлаждают. По охлаждении прибавляют маленький кристаллик иодистого калия или каплю 0,2*N* раствора иодистого калия (следует избегать избытка иодистого



Фиг. 45.



Фиг. 46.

калия; в избытке последнего иодистый свинец растворяется). При этом тотчас или спустя немного времени появляются желтые шестиугольные таблички иодистого свинца по краям капли (фиг. 45).

2) Свинец при осаждении серной кислотой выпадает в виде тяжелого мелкозернистого осадка состава $PbSO_4$.

Выполнение. Каплю кислого раствора сплава помещают на предметное стекло, прибавляют каплю соляной кислоты и каплю серной кислоты 1 : 1, затем нагревают и охлаждают. При этом выпадает сернокислый свинец в виде небольших ромбических табличек (фиг. 46).

Открытие марганца

Марганец открывается при помощи реакций, описанных для алюминиевых и магниевых сплавов (стр. 352).

Открытие алюминия

Алюминий в бронзах открывается при помощи капельной реакции с ализарином-рот. Большие количества меди мешают открытию алюминия. Медь отделяется с помощью восстановления магнием до металлической меди.

Выполнение. Сплав растворяют в азотной кислоте, часть раствора помещают в фарфоровый тигель и выпаривают досуха. Горя-

чий сухой остаток растворяют в соляной кислоте и прибавляют кусочек металлического магния. Магний, растворяясь, выделяет медь. Каплю раствора (медь можно не отфильтровывать) помещают на фильтр, где предварительно была нанесена капля ферроцианида калия, и держат бумагу над парами аммиака. Затем наносят по краям пятна несколько капель раствора ализарина-рот. Пятно окрашивается в фиолетовый цвет с малиновыми прослойками алюминиево-ализаринового лака. Яснее пятно алюминиевого лака выделяется по удалении аммиака высушиванием фильтра или после прибавления капли 5%-ной уксусной кислоты и подсушивания бумаги.

Б. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МИКРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Методы работы

Определения производятся весовым и объемным методами.

Большинство весовых микроопределений аналогично по технике выполнения макроопределениям. Отличаются они соответственно уменьшенной, а иногда и измененной аппаратурой, что связано с особенностями работы с малыми количествами вещества.

В зависимости от содержания определяемого элемента исходят или из маленьких навесок в несколько миллиграммов или из больших навесок в 0,5—1 *г*, если приходится определять минимальные количества примесей. Растворение и осаждение соответственно величине навески и содержанию определяемого элемента проводят в небольших микростаканах (фиг. 22) с малыми количествами реактивов.

Для промывки небольших осадков, безусловно, необходимо применять соответственно небольшие количества промывной жидкости. Все приспособления для отделения осадка от раствора должны быть соответственно малых размеров. Если конечная весовая форма осадка получается после сушки при 100—150°, то фильтрование производят обычно через укороченные стеклянные тигли с пористой пластинкой (тигли Шотта). Фильтрование при помощи водоструйного насоса позволяет путем сильного отсасывания полнее освободить осадок от раствора и значительно сокращает время, необходимое для анализа.

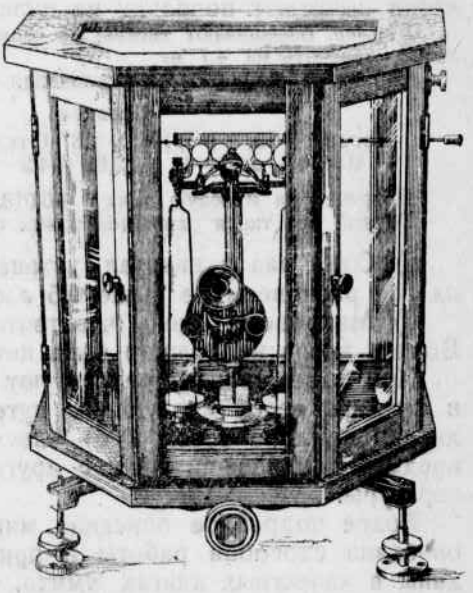
В тех случаях, когда осадок необходимо прокалить, производят фильтрование через фарфоровые тигли с фильтрующим пористым дном. Эти тигли можно прокаливать без ущерба для качества пористого дна. Кислоты, даже крепкие, не действуют на пористую массу; вредны щелочи и фтористоводородная кислота. Фильтрующие приборы очищают кипячением в соляной кислоте или хромовой смеси. При фильтровании тигель вставляется через резиновую пробку в склянку для отсасывания, к которой присоединен водоструйный насос.

Для уменьшения влияния растворимости осадка рекомендуется промывать его возможно меньшим количеством промывной жидкости. Лучше многократно промывать осадок маленькими порциями воды, чем немного раз большими количествами. После каждого прибавления небольшого количества промывной жидкости последнюю можно полностью отсасывать и затем уже прибавлять следующую порцию. Таким способом уменьшают продолжительность промывания и объем воды, необходимый для достаточно полной промывки осадка. Уменьшения растворимости достигают получением осадка в крупнозернистом виде. Образованию крупнозернистых осадков способствует осаждение из горячих растворов.

Лишь немногие осадки промывают водой. В большинстве случаев применяют специальные промывные растворы.

Прокаливать осадки рекомендуется в электрической тигельной или муфельной печи. Прокаливание фарфоровых и особенно платиновых тиглей на открытом пламени горелки не дает хороших результатов. В микроанализе применяются фарфоровые и платиновые тигли маленького размера (см. фиг. 19).

Взвешивание малых количеств осадков, измеряемых миллиграммами, выполняют на микровесах. Последние обладают большой чувствительностью и позволяют взвешивать с точностью до шестого знака. Работа с микровесами не является сложной.



Фиг. 47. Микровесы завода „Техновес".

В СССР микровесы изготовляются заводом «Техновес». Микровесы этого завода (фиг. 47) снабжены коллимационной трубкой, через которую наблюдают шкалу, прикрепленную внизу у стрелки весов. Каждое деление шкалы соответствует одной сотой доли миллиграмма. Благодаря хорошему увеличению каждое деление шкалы представляется достаточно крупным, что позволяет при навыке отсчитывать на-глаз и десятые доли деления, т. е. тысячные доли миллиграмма. Отклонения стрелки дают, таким образом, сотые и тысячные доли миллиграмма. Рейтер, помещенный на коромысле весов, дает показания целых и десятых долей миллиграмма. Рейтер изготовляется из тонкой алюминиевой проволоки и весит 5 *мг*.

При работе с микровесами следует соблюдать следующие правила.

1) Перед началом взвешивания необходимо установить поправку на нулевую точку и значение ее алгебраически вычитать при вычислении веса взвешиваемого предмета. Эту поправку на нулевую точку определяют из качаний стрелки ненагруженных весов. При определении поправки на нулевую точку, так же как и при взвешивании всякого предмета, производят отсчет нечетного числа колебаний стрелки (обычно три) вправо и влево (первое колебание стрелки не учитывают). Затем вычисляют среднее арифметическое из отклонений вправо и среднее значение отклонения влево. Алгебраическая сумма обеих величин является поправкой на нулевую точку. Колебания влево записываются как минус (—); колебания вправо как плюс (+).

Пример Среднее

Влево — 11; — 9,5; — 7; — 9,17 Отклонение от нулевой точки равно + 0,018.
Вправо + 13; + 11; + 9; + 11

2) При взвешивании любого предмета каждый раз проверяют нулевую точку, принимая ее отклонения в расчет.

3) При взвешивании тиглей и других предметов весом больше 0,5 *г* необходимо пользоваться не разновесами, а тарой приблизительно равного веса. Для этого предварительно предмет уравновешивают на аналитических весах с помощью тары (обычно тигель с не-

которым количеством дроби) с точностью до десятых миллиграмма и только после этого производят точное взвешивание на микровесах. Тигель-тару ставят на правую чашку вместо разновесов и оперируют только рейтером.

На левую чашку весов помещают взвешиваемый предмет, на правую — тару или количество разновесов, несколько меньшее, чем вес тела; передвигают рейтер так, чтобы стрелка весов отклонялась от нулевой точки в обе стороны на четыре-пять делений, и производят нечетное число отсчетов. Вычисленное, как указано выше, показание стрелки алгебраически складывают с показанием рейтера и алгебраически вычитают поправку на нулевую точку.

Пример. Взвешивают тигель; на чашке весов помещают 4 *дц*, 5 *сг*; рейтер пришлось установить на 4,7 *мг*.

Вес тигля, не учитывая отклонения стрелки, следовательно, равен 454,7 *мг*.

Среднее

Вправо + 10; + 8; + 6; + 8 Отклонение стрелки равно + 0,038.
Влево — 6; — 4; — 2,6; — 4,2

Поправка на нулевую точку +0,018.
Точный вес тигля равняется таким образом 454,738—0,018 = 454,720 *мг*.

5) Один раз в квартал устанавливается на микровесах поправка на все разновесы не выше 0,5 *г* с точностью до 0,001 *мг*.

6) Микровесы очень чувствительны к температуре и сотрясению. Вблизи весов не должно быть источников тепла.

При взвешивании регулируют температуру и движение воздуха в футляре весов следующим путем: а) открывают одновременно обе дверки футляра весов и б) вносят одновременно с одной стороны предмет для взвешивания, с другой — руку для уравновешивания температуры.

Более подробное описание микровесов и работы с ними, а также описание способов работы и приготовление необходимой аппаратуры даны в известных книгах Эмиха, Прегля, Коренмана.

При объемном методе микрохимического анализа пользуются разбавленными растворами от 0,05*N* до 0,001*N*.

Точное определение объемов титрованных растворов является, безусловно, необходимым условием для получения правильных результатов анализа. В микрохимическом анализе оперируют с малыми количествами исследуемых элементов, на титрование которых уходит незначительный объем титрованного раствора; почти как правило, расходуется меньше 10 *мл* титрованного раствора. Титрование здесь производится из микробюреток. Последние позволяют производить отсчет израсходованных объемов с точностью до 0,005 *мл*, а некоторые бюретки с еще большей точностью.

Чтобы уменьшить при титровании так называемую капельную ошибку, зависящую от объема вытекаемой капли, применяют микробюретки с оттянутым в капилляр кончиком.

При микротитровании всегда следует учитывать так называемую индикаторную поправку, т. е. объем титрованного раствора, израсходованного только на перемену окраски индикатора. Эта поправка уменьшается с увеличением чувствительности применяемого индикатора. Для увеличения точности титрования и облегчения наблюдения за переменой окраски индикатора рекомендуется сравнивать окраску титруемого раствора с окраской индикатора в воде или в специально приготовленном растворе с таким pH, какой должна иметь титруемая жидкость в точке эквивалентности (свидетель) [1].

[1] Подробное описание техники объемного микроанализа и соответствующей аппаратуры см. И. Коренман, «Количественный микрохимический анализ».

Для учитывания небольших количеств посторонних примесей, встречаемых в реактивах, производят параллельно с определением «слепой опыт» с реактивами. Результаты слепого опыта вычитают из результатов определения искомого элемента.

Чистота применяемых реактивов — важнейшее условие для получения верных результатов анализа. Жидкие реактивы рекомендуется подвергать перегонке. Соляную и азотную кислоты перегоняют в кварцевой реторте. Применяется аммиак, перегнанный над окисью кальция. Дестиллированную воду перегоняют с перманганатом. Особенно надо иметь в виду вышеуказанное при определении щелочно-земельных и щелочных металлов в сплаве.

Отбор средней пробы

Отбор средней пробы является наиболее ответственной операцией химического анализа. Даже самый тщательно выполненный химический анализ дает неверные результаты при неправильно отобранной средней пробе. Это особенно важно при микроанализе, где пользуются очень маленькими навесками; отбору средней пробы следует уделять максимальное внимание. Полезные указания по этому вопросу дает А. Бенедетти-Пихлер [1], а также Прегль [2].

Около 1—0,1 *г* сплава отбирают по правилам обычного анализа. Порошкообразные вещества растирают в агатовой ступке и из полученной однородной массы берут навески. Чем меньше навеска, тем тоньше должно быть измельчение. Для микронавесок в несколько миллиграмм во всех случаях достаточно измельчение до нескольких микронов, которое без труда может быть достигнуто в агатовой ступке (см. статью J. Mika) [3].

Реактивы и их приготовление [4]

Азотистокислый натрий: 35 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды. Необходимо реактив проверять на отсутствие калия по вышеописанным реакциям.

Азотная кислота уд. в. 1,4.

Азотная кислота, разбавленная равным объемом воды 1 : 1.

Азотнокислое серебро, 0,1*N* : 16,987 *г* соли растворяют в 1 *л* воды.

Азотнокислое серебро 0,01*N* : 1,69 *г* соли растворяют в 1 *л* воды.

Азотнокислый кобальт: 1,43 *г* соли растворяют в 25 *мл* воды.

Алюминий — полоски длиной 30 *см*, шириной 1 *см*; применяется при определении натрия.

Алюминий чистый — в виде зерен или стружки; применяется для восстановления железа.

Аммиак — перегнанный с окисью кальция.

Бромистый калий: 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.

Бромтимолблау — насыщенный водный раствор.

Бруцин: 1 *г* соли растворяют в 100 *мл* серной кислоты 1 : 3.

Виннокаменная кислота: 25 *г* соли на 100 *мл* воды.

Двухромовокислый калий 0,01*N* раствор: 0,49 *г* соли на 1 *л* воды.

Диметилглиоксим: 1 *г* соли на 100 *мл* этилового спирта.

Дифениламин: 0,1 *г* соли на 100 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84.

Едкий натр 0,05*N*: 2 *г* соли растворяют в 1 *л* воды.

---

[1] Baule u. Benedetti-Pichler, Ztschr. f. analitische Chemie, 74, 422 — 456 (1928).

[2] Прегль, Количественный органический анализ.

[3] J. Mika, Ztschr. f. analitische Chemie, 73, 157 (1928).

[4] Все реактивы приготовляются на дважды перегонной воде.

Индигокармин: 0,13 *г* растворяют в 500 *мл* воды.

Лакмоид: 0,1 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды и фильтруют.

Метилрот: 0,2 *г* в 100 *мл* спирта.

Перекись водорода, 30%-ная.

Персульфат аммония: 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды; реактив сохраняется одни сутки.

Перманганат, 0,05*N* для определения натрия: 1,58 *г* соли растворяют в 1 *л* воды.

Перманганат, 0,01 *N* для определения кальция: 100 *мл* 0,05 *N* раствора перманганата разбавляют в 500 *мл* воды.

Пирофосфат натрия: 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.

Пикролоновая кислота, 0,01 N : 2,64 *г* соли растворяют в 1 *л* воды и фильтруют.

Раствор ортооксихинолина: 5 *г* соли растворяют в 12 *мл* 70%-ной уксусной кислоты и разбавляют до 100 *мл* водой.

Реактив на калий — нитритный раствор азотнокислого кобальта: 1,43 *г* азотнокислого кобальта растворяют в 25 *мл* воды, к раствору добавляют 2,5 *мл* уксусной кислоты и затем вливают раствор 9 *г* азотистокислого натрия в 25 *мл* воды; все тщательно перемешивают и оставляют стоять сутки; раствор фильтруют в склянку из темного стекла, где он сохраняется длительное время. Рекомендуется перед употреблением еще раз отфильтровывать раствор.

Реактив на натрий; готовится путем смешивания двух растворов: а) 30 *г* уксуснокислого цинка растворяют в 60 *мл* воды и 4 *мл* 70%-ной уксусной кислоты при нагревании; б) 10 *г* уксуснокислого уранила растворяют в 60 *мл* воды и 4 *мл* 70%-ной уксусной кислоты при слабом нагревании. Оба теплые раствора смешивают и через сутки фильтруют. Реактив может сохраняться 15 дней, но перед употреблением необходимо его отфильтровать.

Реактив на цинк — ртутно-роданистая соль: 15 *г* сулемы растворяют при нагревании в растворе, содержащем 25 *г* роданистого калия. После полного растворения сулемы раствор разбавляют до 500 *мл* водой и через сутки фильтруют для употребления.

Роданистый калий 0,01 *N* : 0,97 *г* соли растворяют в 1 *л* воды.

Сегнетовая соль: 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды и нейтрализуют кислотой до нейтральной реакции по раствору лакмоида.

Серная кислота, 10%-ная по объему.

Серная кислота, разбавленная водой по объему 1 : 3.

Серная кислота, разбавленная водой по объему 1 : 5.

Сернокислый алюминий: 11 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.

Сернокислая окись железа: 50 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.

Соляная кислота, разбавленная водой по объему 1 : 1.

Спирт этиловый 96°.

Спирт этиловый, перегнанный для осаждения натрия.

Сульфосалициловая кислота: 10 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.

Сернокислая медь: 0,5 *г* соли растворяют в 100 *мл* воды.

Толуол.

Уксусная кислота 70%-ная.

Уксуснокислый натрий: 100 *г* соли растворяют в 500 *мл* воды.

Уксуснокислый цинк — твердая соль.

Уксуснокислый уранил — соль.

Ферроцианид калия 0,004 мол.: 2 *г* соли растворяют в 800 *мл* воды.

Фосфорная кислота: 35 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,74 разбавляют на 500 *мл* водой.

Хлористый натрий — насыщенный водный раствор.

Хлористый аммоний — твердая соль.

Царская водка.

Щавелевокислый аммоний — насыщенный раствор.

Щавелевокислый натрий — кальбаумовский препарат.

Щавелевокислый натрий: 10 *г* соли растворяют в 10 *мл* воды и нейтрализуют кислотой до нейтральной реакции по раствору лакмоида.

Эфир сернокислый.

Титрованные рабочие растворы

При определении титра 0,05 *N* растворов пользуются обычными методами, описанными в любом руководстве по объемному анализу.

Установка титра более разбавленных растворов производится по нижеописанному методу.

1) Титр 0,01 *N* раствора перманганата устанавливается по щавелевокислому натрию (кальбаумовский препарат). Отвешивают на микровесах 2—3 *мг* щавелевокислого натрия (предварительно высушенного). Навеску последнего растворяют в 25 *мл* воды (дважды перегнанной), нагревают до 70°, прибавляют 5 *мл* серной кислоты 1 : 3 и титруют раствором перманганата (из микробюретки) до появления неисчезающей розовой окраски.

Параллельно производят слепой опыт: берут 25 *мл* воды, 5 *мл* серной кислоты 1 : 3, нагревают до 70° и титруют 0,01 *N* раствором перманганата до розовой окраски. Число миллилитров перманганата, израсходованного на слепой опыт, вычитают из числа миллилитров, затраченных на титрование щавелевокислого натрия, и вычисляют нормальность раствора или выражают титр перманганата в миллиграммах искомого элемента.

1 *мг* щавелевокислого натрия соответствует 0,299 *мг* кальция;

1 *мл* 0,1 *N* раствора перманганата соответствует 2,00 *мг* кальция;

1 *мл* 0,1 *N* раствора перманганата соответствует 0,6516 *мг* калия;

1 *мл* 0,1 *N* раствора перманганата соответствует 0,384 *мг* натрия;

1 *мг* 0,1 *N* раствора перманганата соответствует 1,098 *мг* марганца.

Пример расчета титра 0,01 *N* (примерно) раствора.

Взято 25 *мг* щавелевокислого натрия, 9 *мл* перманганата израсходовано на титрование навески $Na_2C_2O_4$; 0,35 *мл* перманганата пошло на титрование слепого опыта.

Отсюда титр 0,01 *N* (рабочего) раствора равен

$$\frac{0,5 \cdot 0,299}{(9 - 0,35)} = 0,086 \text{ мг Ca}.$$

2) Титр 0,01 *N* раствора двухромовокислого калия устанавливают по точно титрованному раствору перманганата.

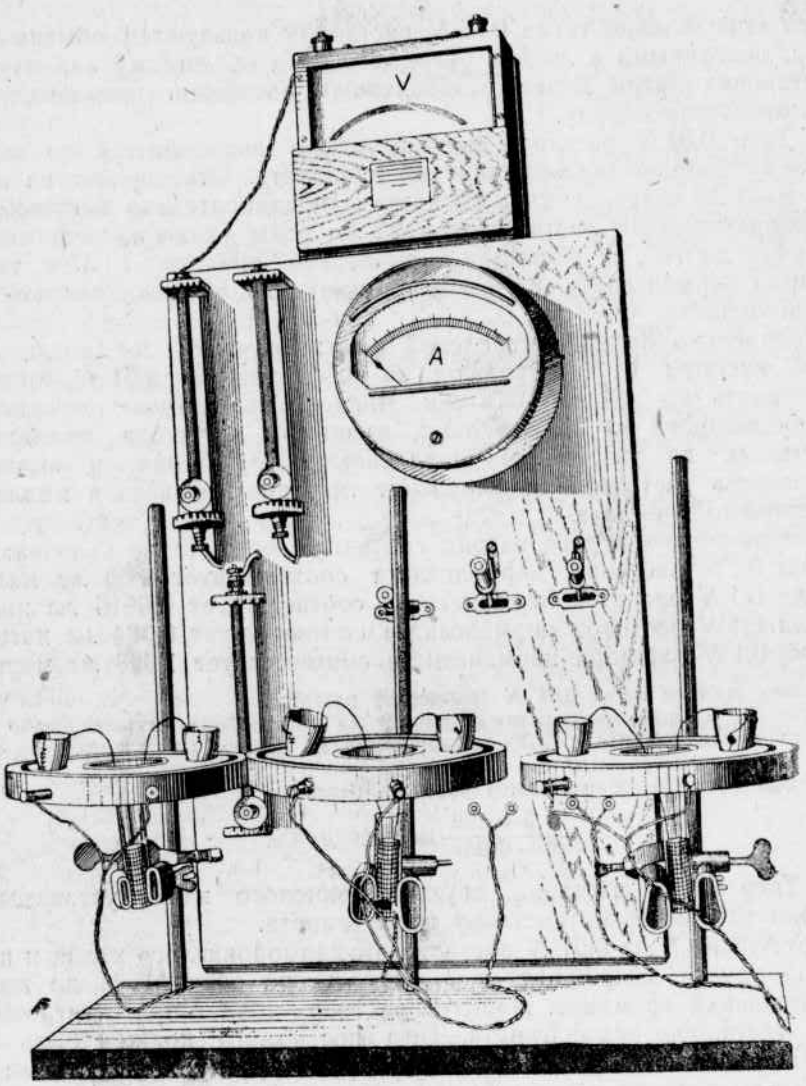
Берут точно 5 *мл* 0,01 *N* раствора двухромовокислого калия и приливают из другой микробюретки 3 *мл* раствора соли Мора до полного восстановления хромпика. Избыток раствора соли Мора оттитровывают 0,05 *N* раствором перманганата. Титр последнего должен быть известен. Параллельно определяют соотношение между количествами миллилитров соли Мора и перманганата.

По количеству миллилитров 0,05 *N* раствора перманганата, соответствующих числу миллилитров соли Мора, израсходованных на реакцию с двухромовокислым калием, определяют титр последнего и выражают его в миллилитрах железа. 1 *мл* 0,01 *N* раствора двухромовокислого натрия соответствует 0,5584 *мг* железа.

Пример. Берем 5 *мл* рабочего 0,01 *N* раствора двухромовокислого натрия. Для восстановления взято 3 *мл* раствора соли Мора. На титрование избытка соли Мора израсходовано 2,6 *мл* 0,05 *N* раствора перманганата. Титр 0,05 *N* раствора перманганата, выраженный в граммах железа, равен 0,0028. Соотношение между растворами соли Мора и 0,05 *N* раствором перманганата 3 : 3,5.

Отсюда титр рабочего 0,01N раствора двухромовокислого калия, выраженный в граммах железа, равен $T_{Fe} = \frac{(3,5 - 2,6) \cdot 0,0028}{5} = 0,0005$ *г* железа или 0,5 *мг* железа.

3) Титр 0,01 N раствора азотнокислого серебра устанавливается по хлористому натрию. Из микробюретки наливают точно измеренное количество хлористого натрия известного содержания. Затем вливают 5 *мл*



Фиг. 48. Электролизная установка.

азотной кислоты, 25 *мл* воды и титруют 0,01 N раствором азотнокислого серебра, давая последний в избытке; затем прибавляют 5 *мл* толуола и через 3 мин. титруют роданистым калием до ясной красновато-желтой окраски.

Пример: взято 2 *мл* 0,1N раствора хлористого натрия (фиксанал); 20 *мл* 0,01N раствора азотнокислого серебра израсходовано на титрование раствора хлористого натрия, 2 *мл* раствора роданистого калия пошло на титрование избытка азотнокис-

лого серебра. Отношение между растворами азотнокислого серебра и роданистого калия 3 : 4; 1 *мл* 0,1 *N* раствора хлористого натрия содержит 0,00355 *г* хлора.

Отсюда титр 0,01 *N* (рабочего) раствора азотнокислого серебра вычисляется по формуле

$$T_{Cl} = \frac{0{,}00355 \cdot 2}{20-(2 \cdot 0{,}75)} = 0{,}389 \text{ мг хлора.}$$

2. АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

Основные компоненты и примеси алюминиевых сплавов типа металлический алюминий, дуралюмин, силумины, магналий и др. могут быть определены микрохимическим путем. Ниже описываются методы определения меди, цинка, железа, кадмия, марганца, калия, кальция, натрия и хлора.

Определение меди

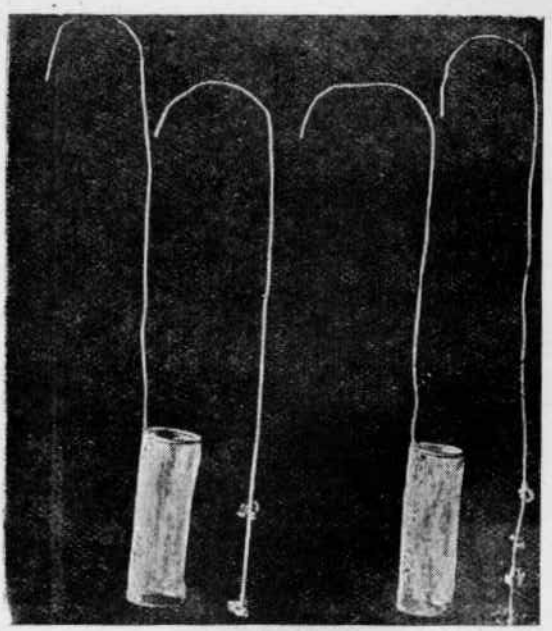
Медь электролитически выделяется из азотносернокислого раствора.

Необходимые растворы

1) Азотная кислота 1 : 1.
2) 10%-ная серная кислота.
3) 1%-ная азотная кислота.
4) Соляная кислота 1 : 1.

Ход анализа

Навеску сплава в 10 *мг* (взятую на микровесах) растворяют в 3 *мл* серной кислоты и 2 *мл* азотной кислоты. Полученный раствор разбавляют до объема 8 *мл* водой, нагревают до кипения и подвергают электролизу. При электролитическом микроопределении меди применяют стаканчик диаметром 2,5 *см* и высотой 10 *см*. В качестве электродов употребляются микроэлектроды Прегля; катодом служит свернутый из платиновой сетки цилиндрик диаметром 1 *см* и высотой 3 *см*; анод — платиновая палочка с наплавленными стеклянными бусами. Общая высота анода и катода по 130 *см*. Фотоснимок электролизной установки и электродов приводится на фиг. 48 и 49.



Фиг. 49. Электроды.

Электролиз ведут 15—20 мин. при напряжении 2,5—2,8 V. Ток берется от аккумулятора. Через 15 мин. доливают 1 *мл* 1%-ной азотной кислоты, пробуя на полноту осаждения. Не включая тока, электроды смывают водой, затем вынимают анод, а потом катод, стараясь не касаться стенок стакана. Катод промывают спиртом и сушат 2—3 мин. при температуре 100° в сушильном шкафу.

Затем охлаждают, вносят на 2 мин. в футляр весов и взвешивают на микровесах.

Примечания. 1. При электролитическом микроопределении меди размер электролизного стакана имеет большое значение, так как электролиз идет без специальной мешалки и перемешивает раствор лишь ток газа, выделяющегося на аноде, поэтому необходимо, чтобы строго соблюдался указанный выше размер; стенки стакана должны быть удалены от катода на расстояние не более 0,5 *см*.

2. Раствор после электролиза можно использовать для микрохимического определения других элементов.

3. Микроэлектролизная установка включает в себя деревянный штатив, аккумулятор и распределительный щит. Штатив состоит из двух частей: деревянного кружка с отверстием в середине для электродов и зажима для электролизного стакана (фиг. 49). К деревянному кругу подведена электропроводка от аккумулятора. Концы проводов погружены в тигли с ртутью, в которую погружают и концы электродов. Тигли с ртутью установлены в специальном углублении на деревянном круге. На фиг. 49 показана микроэлектролизная установка, рассчитанная на три рабочих точки.

4. В случае определения медь в металлическом алюминии, где медь содержится в сотых и тысячных долях процента, берут навеску в 1 *г*, растворяют в соляной кислоте, затем прибавляют 5 *мл* серной кислоты уд. весом 1,84, выпаривают раствор до выделения белых паров и вновь растворяют в 3 *мл* азотной кислоты. Объем доводят до 8 *мл*, переносят в стакан для электролиза и в дальнейшем ведут анализ, как обычно.

Определение железа

Определение железа производится двумя методами: объемным и колориметрическим.

а) Титрометрический метод по Кноппу и Бенедетти-Пихлеру

Соли закисного железа в кислом растворе окисляются бихроматом калия в присутствии индикатора дифениламина.

Необходимые растворы

1. Серная кислота 1 : 3.
2. Восстановитель — металлический алюминий.
3. Раствор двухромовокислого калия 0,01 *N*.
4. Раствор фосфорной кислоты: 35 *мл* на 500 *мл* воды.
5. Дифениламин.
6. Соляная кислота 1 : 1.

Ход анализа

Навеску в 0,1 *г* растворяют в серной кислоте (если присутствует медь, то остаток отфильтровывают и промывают горячей водой). К сернокислому раствору добавляют точно взвешенное количество 0,1 *г* металлического алюминия, приливают 10 *мл* соляной кислоты и нагревают до полного растворения восстановителя. Затем раствор быстро охлаждают, приливают 5 *мл* фосфорной кислоты, 25 *мл* воды, четыре капли дифениламина и титруют раствором двухромовокислого калия до сине-фиолетовой окраски раствора. При титровании сначала раствор остается бесцветным, к концу титрования он становится желто-зеленым, серым, темносерым и затем внезапно появляется сине-фиолетовая окраска, что говорит о конце реакции. При этих условиях перемена окраски наблюдается уже от одной капли 0,01 *N* раствора двухромовокислого калия.

Необходимо проводить параллельно холостой опыт: растворяют 0,1 *г* металлического алюминия в 10 *мл* соляной кислоты, приливают 10 *мл* серной кислоты и 25 *мл* воды. По растворении быстро охлаждают и титруют раствором двухромовокислого калия, как описано выше.

Расчет железа производят по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{(a-b)\,T_{\text{Fe}}\,100}{m},$$

где a — количество раствора двухромовокислого калия, израсходованного на титрование испытуемого раствора, в *мл*;

b — количество раствора двухромовокислого калия, израсходованного на холостой опыт, в *мл*;

T_{Fe} — титр двухромовокислого калия в граммах железа;

m — навеска в *г*.

Примечания. 1. При анализе металлического алюминия и силумина, не содержащих меди, растворение производится в соляной кислоте.

2. Метод можно применять для определения железа при наличии окрашенных солей кобальта, никеля, хрома, которые не мешают определению конечной точки титрования. Определению также не мешает присутствие цинка, марганца, алюминия.

3. Операции растворения и титрования производят в эрленмейеровских колбах емкостью 200 *мл*.

б) Колориметрический метод

Соли железа образуют в кислом растворе с сульфосалициловой кислотой соединение красного цвета, переходящее в аммиачной среде в красивый желтый цвет. Интенсивная окраска желтого соединения железа очень устойчива, не зависит от концентрации аммиака и пропорциональна содержанию железа в растворе. В аммиачной среде дают одинаковую окраску соли закиси и окиси железа. Полученный желтый раствор сравнивают в колориметре с окраской стандартного раствора.

Необходимые растворы

1. Серная кислота 1 : 10.
2. Хлористый аммоний.
3. 10-ный раствор сульфосалициловой кислоты.
4. Аммиак.
5. Раствор сернокислой закиси железа для стандартного раствора: 1,75 *г* соли Мора на 500 *мл* воды.

Ход анализа

Навеску сплава в 0,5—0,25 *г* (не больше) растворяют в серной кислоте (металлический алюминий — в соляной кислоте), прибавляют 1 *г* хлористого аммония, отфильтровывают, если есть осадок, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 200—250 *мл*. К раствору в колбе приливают 80 *мл* 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, аммиак до запаха, доливают водой до метки и хорошо перемешивают. Часть раствора вливают в цилиндр колориметра и сравнивают со стандартным раствором.

Стандартный раствор для колориметрии приготовляют из раствора соли Мора или сернокислого закисного железа, в котором содержание последнего определено перманганатометрически; 5 *мл* этого раствора вливают в мерную колбу на 100 *мл*, доливают 10 *мл* раствора сульфосалициловой кислоты, 15 *мл* аммиака и разводят до метки. Часть раствора берут для колориметрии. Предварительно вычисляют содержание железа в 1 *мл* раствора.

Вычисление железа производят по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot b \cdot 100 \cdot d}{c \cdot m},$$

где a — показание шкалы колориметра для стандартного раствора;
b — содержание железа в 1 *мл* стандартного раствора;
c — показание шкалы для испытуемого раствора;
m — навеска в *г*;
d — объем мерной колбы с испытуемым раствором в *мл*.

Примечания. 1. Сравнение окраски лучше производить в колориметре Дюбоска. Опыты показали, что получаемый желтый цвет раствора лучше сравнивать в колориметре Дюбоска, чем в цилиндрах. При методе разбавления получается большая ошибка в зависимости от индивидуальной восприимчивости аналитика к оттенкам окраски.

2. Необходимо отметить, что лучше сравнивать окраски железа при содержании последнего в 1 *мл* не более 0,05 *мг* ввиду большой интенсивности окраски сульфосалицилового соединения. Окраска лимонного соединения железа более устойчива, чем окраска окисного. Она сохраняется в течение 30—35 час., что очень важно при массовом анализе.

3. Описанным методом можно производить определение железа от 0,2 до 0,01% в сплаве.

Определение марганца

Метод является модификацией способа Маршаля и Коренмана[1].

Сущность метода заключается в окислении двухвалентного марганца до марганцевой кислоты надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра. Окраска получаемого раствора сравнивается с окраской 0,01 N раствора перманганата.

Необходимые растворы

1. Серная кислота 1 : 5.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Азотная кислота 1 : 1.
4. Азотнокислое серебро 0,1 N.
5. 10%-ный раствор персульфата аммония (свежеприготовленный).
6. 0,01 N раствор перманганата.
7. Раствор сернокислого алюминия.

Реактивы приготовляются на дважды перегнанной воде.

Ход анализа

Навеску сплава в 10 *мг* растворяют в 3—4 *мл* серной кислоты в мерной пробирке (трубка Эггерца) емкостью 20—30 *мл*, окисляют одной-двумя каплями азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. К раствору, нагретому до 70°, добавляют 0,5 *мл* 0,1 N раствора азотнокислого серебра и 1 *мл* раствора персульфата аммония, нагревают на горячей бане (в стакане) 10 мин., быстро охлаждают в холодной воде и сравнивают образовавшуюся окраску марганцевой кислоты с окраской раствора перманганата известной концентрации.

Эталон для колориметрического сравнения готовят следующим путем. Во вторую мерную пробирку таких же размеров, как и для испытуемого раствора, вливают в той же последовательности те же растворы, что и в первую; затем (во вторую пробирку) добавляют 3—4 *мл* раствора сернокислого алюминия, не содержащего марганца, и по каплям из микробюретки 0,01 N раствор перманганата до уравнивания окраски с испытуемым раствором.

[1] Коренман, Mikrochemie, 15, 2, 1934.
Pavelka u. Martht, Mikrochemie, 13, 3, 1933.

Титр перманганата устанавливается по щавелевокислому натрию и выражается в миллиграммах марганца.

1 *мл* 0,01 *N* раствора перманганата соответствует 0,1098 *мг* марганца.

Расчет содержания марганца производится по следующей формуле:

$$\% \text{ Mn} = \frac{a \cdot b \cdot 100 \cdot T_{\text{Mn}}}{m \cdot c},$$

где T_{Mn} — титр перманганата в миллиграммах марганца;
a — число *мл* перманганата;
b — объем испытуемого раствора в *мл*;
c — объем стандартного раствора в *мл*;
m — навеска в *мг*.

Примечание. Раствор сернокислого алюминия необходимо добавлять к эталону при сравнении цвета растворов, так как большие количества алюминия влияют на оттенки окраски раствора марганцевой кислоты.

Определение цинка

Определение цинка в алюминиевом сплаве производят весовым методом.

Комплексная ртутно-роданистокалиевая соль образует с цинковыми солями нерастворимый бесцветный осадок состава $Zn[Hg(CNS)_4]$, который взвешивается. Осаждение и определение цинка производится в присутствии алюминия и железа; последние предварительно связываются в пирофосфатный комплекс.

Необходимые растворы

1. 10%-ная серная кислота.
2. 30%-ная перекись водорода.
3. Раствор ртутно-роданистой соли (см. реактив на цинк).
4. Промывная жидкость: 5—3 капли реактива (3) на 100 *мл* воды.
5. 10%-ный раствор пирофосфата натрия.

Ход анализа

Навеску сплава в 0,01—0,5 *г* (но не больше), в зависимости от содержания цинка, растворяют в 25 *мл* серной кислоты. По растворении сплава отфильтровывают нерастворившийся осадок меди и промывают горячей водой. В фильтрате проверяют отсутствие меди микрореакцией и в случае ее присутствия ставят раствор под электролиз. Обычно медь всегда отсутствует. Затем раствор выпаривают до объема 15—20 *мл*, предварительно окислив перекисью водорода, приливают 15 *мл* серной кислоты, 30 *мл* пирофосфата натрия, 15 *мл* реактивной смеси (3), тщательно перемешивают палочкой и оставляют на час для оседания выпавшего осадка комплексного соединения цинка. Осадок соединения цинка должен быть белого цвета. Если же было взято недостаточное количество пирофосфата натрия, то соединение железа увлекается вместе с цинком и осадок окрашивается в фиолетовый цвет.

Осадок ртутно-роданистой соли цинка фильтруют через взвешенный предварительно тигель Шотта № 4, промывают 4—5 раз промывной жидкостью, употребляя каждый раз не более 3 *мл*, хорошо отсасывают, сушат осадок при 105° в течение 40 мин. и взвешивают. Фактор пересчета на цинк равен 0,1312.

Содержание цинка вычисляется по следующей формуле:

$$\% \text{ Zn} = \frac{a \cdot 0{,}1312 \cdot 100}{m},$$

где a — вес высушенного осадка в *г*;
m — навеска в *г*.

Определение кадмия

Сернокислый раствор бруцина образует с солями кадмия в присутствии бромистого калия белый кристаллический осадок высокомолекулярного веса, содержащий 9,2% Cd. После высушивания при 130—150° осадок взвешивается. Реакция специфична.

Необходимые растворы

1. Серная кислота 1 : 5.
2. 10%-ный раствор бромистого калия.
3. 1%-ный сернокислый раствор бруцина.
4. Промывная жидкость: 40 *мл* раствора бруцина, 30 *мл* раствора бромистого калия и 80 *мл* воды.
5. Смесь спирта и эфира: 1 ч. спирта и 7 ч. эфира.

Ход анализа

Навеску в 0,1 *г* и меньше растворяют в 15—10 *мл* серной кислоты; после полного растворения фильтруют от нерастворившегося остатка, если есть в этом необходимость, и выпаривают раствор до 3 *мл*. Затем прибавляют 10 *мл* воды и к остывшему раствору приливают последовательно 5 *мл* сернокислого бруцина (для каждых 2 *мг* кадмия) и 10 *мл* бромистого калия.

Раствор энергично помешивают палочкой 3—5 мин. до выпадения осадка (при большом содержании кадмия осадок выпадает сразу). Через час осадок фильтруют через тигель Шотта, промывают 5—6 раз специальной жидкостью (4), до перенесения всего осадка на фильтр, и затем смесью спирта и эфира 10 раз, каждый раз хорошо отсасывая. Осадок сушат полчаса при 130—150° и взвешивают. Фактор пересчета на кадмий равняется 0,092. Расчет ведется по формуле

$$\% \ Cd = \frac{a \cdot 0.092 \cdot 100}{m},$$

где a — вес высушенного осадка в *г*;
m — навеска в *г*.

Примечание. Необходимо полное отсутствие соляно- и азотнокислых солей.

Определение натрия

Метод основан на осаждении солей натрия в нейтральном или уксуснокислом растворе цинкуранилацетатом. Образовавшееся соединение натрийцинкуранилацетат восстанавливается в сернокислом растворе металлическим алюминием. По восстановлении титруют 0,05 *N* раствором перманганата.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота 1 : 1.
2. Спирт для промывания.
3. Спирт, перегнанный для осаждения.
4. Аммиак — перегнанный.
5. Царская водка.
6. Раствор цинкуранилацетата (см. реактив на натрий).
7. Эфир.
8. 0,05 *N* раствор перманганата.
9. Серная кислота 1 : 3.
10. Полоски металлического алюминия длиной 30 *см*, шириной 1 *см*

Ход анализа

Навеску сплава в 0,5—1 *г* растворяют в 25 *мл* царской водки и хорошо кипятят до полного удаления окислов азота. Растворение производят в мерной колбе на 100 *мл*. После полного растворения прибавляют аммиак до слабого запаха и кипятят до удаления запаха аммиака. Затем охлаждают, доливают до метки, перемешивают и фильтруют через плотный фильтр; 50 *мл* фильтрата помещают в маленькую фарфоровую чашечку и выпаривают досуха. Затем прокаливают до полного удаления аммонийных солей и перевода солей меди в окись меди на небольшом огне. Остаток растворяют при кипячении в 10 *мл* горячей воды и фильтруют. Фильтрат выпаривают до объема 5 *мл* и на холоду приливают 5 *мл* спирта и 10 *мл* реактива при постоянном взбалтывании в течение 5 мин. (не употребляя стеклянных палочек). При этом выпадает желтый кристаллический осадок $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot H_2O$. Спустя час осадок фильтруют через тигель Шотта и хорошо отсасывают. Промывают осадок вначале 5 раз спиртом, употребляя каждый раз по 3 *мл* спирта и хорошо отсасывают, затем 4 раза эфиром. Конечное отсасывание необходимо производить до удаления запаха эфира или лучше поставить на 1 мин. в сушильный шкаф при 105°.

Сухой осадок смывают с тигля в стакан емкостью 300 *мл* горячей водой, тигель кипятят 2—3 мин. в 1%-ной серной кислоте и сливают оба раствора вместе. Затем добавляют 30 *мл* серной кислоты 1 : 3 и перманганата до яснорозовой окраски. В розовый раствор погружают спираль из алюминиевой проволоки, ставят на горячую плиту для восстановления уранила и кипятят 20—30 мин. Затем, не вынимая спирали, быстро охлаждают в токе воды. Холодный раствор титруют 0,05 *N* раствором перманганата. Перед титрованием вынимают спираль и хорошо ополаскивают водой.

1 *мл* 0,01 *N* раствора перманганата соответствует 0,0384 *мг* натрия.

Расчет производят по формуле

$$\% \ Na = \frac{(a-b) \cdot T_{Na} \cdot 100}{m},$$

где T_{Na} — титр перманганата в миллиграммах натрия;

a — количество раствора перманганата в *мл*;

b — количество раствора перманганата, израсходованного на холостой опыт, в *мл*;

m — навеска в *мг*.

Примечания. 1. Все употребляемые реактивы и вода должны быть свободны от загрязнения натрием; параллельно проводят холостой опыт с соответствующим количеством употребляемых реактивов.

2. Определение натрия в алюминиевых сплавах можно заканчивать весовым методом—взвешиванием осадка на микровесах после промывания эфиром и сушки при 105°.

3. Перед осаждением натрия среда раствора должна быть нейтральна или слабоуксуснокислая, так как в кислотах осадок натрийцинкуранилацетата растворяется, но нерастворим в избытке реактива и в спирте.

Метод дает положительные результаты для сотых долей процента натрия и выше, но несколько повышенные результаты получаются для тысячных долей процента.

4. Содержание в легких сплавах щелочно- и щелочноземельных металлов колеблется в пределах сотых и тысячных долей, поэтому берут навеску в 1 *г*.

Определение калия

Калий в слабоуксуснокислом растворе в присутствии больших количеств натрия осаждается в виде желтого кристаллического осадка тройной соли калийнатрийкобальтнитрита состава $K_2Na[Co(NO_2)_6]6H_2O$.

Необходимые растворы

1. Уксусная кислота 1 : 1.
2. Винный спирт.
3. Насыщенный раствор хлористого натрия.
4. 35%-ный раствор азотистокислого натрия.
5. Нитритный реактив на калий (приготовление см. реактив на калий).
6. Промывная жидкость: 1 ч. спирта, 10 ч. воды и 0,1 ч. уксусной кислоты.
7. 0,05 *N* раствор перманганата калия.
8. 0,05 *N* раствор оксалата натрия.

Ход анализа

Навеску в 0,5 — 1 *г* растворяют в соляной кислоте и выпаривают досуха. Сухой горячий остаток смачивают несколькими каплями уксусной кислоты и растворяют в 20 *мл* воды (если есть кремний, то отфильтровывают).

К раствору, не содержащему свободных минеральных кислот, приливают 1 *мл* уксусной кислоты, 0,2 *мл* спирта, 3 *мл* хлористого натрия и 10 *мл* нитритного реактива на калий. Затем вносят еще 5 *мл* азотистокислого натрия, перемешивают и оставляют на ночь или на 20 час. После отстаивания отфильтровывают осадок через предварительно взвешенный тигель Шотта № 3 или № 4 и промывают 4 раза декантацией и 4 раза после полного перенесения осадка на фильтр-тигель. Перенос и промывание производятся специальной промывной жидкостью (6). Хорошо отсасывают и сушат осадок при 110° в сушильном шкафу в течение часа. После охлаждения осадок взвешивают на микровесах. Фактор пересчета 0,172.

В случае малых количеств калия (порядка сотых и тысячных долей процента) весовой метод является единственным методом определения калия, дающим удовлетворительные результаты. При количествах калия более 2 *мг* можно заканчивать определения объемным методом.

Объемный метод. После 20 час. отстаивания осадок фильтруют через тигель Гуча с прокаленным асбестом. Осадок вначале промывают декантацией, затем на фильтре и хорошо отсасывают. Тигель с осадком и стакан, где производили осаждение, сушат при 100° для удаления спирта. Переносят асбест с осадком в этот же стакан, приливают 5 *мл* серной кислоты 1 : 1 и добавляют из микробюретки точно отмеренный избыток 0,05 *N* раствора перманганата (для 2 *мг* калия достаточно 10 *мл*).

Раствор с перманганатом ставят нагревать при 60° до тех пор, пока не растворится весь осадок соединения калия; при этом необходимо поддерживать температуру раствора не выше 60°; при более высокой температуре идет разложение перманганата до перекиси марганца и результаты получаются неправильные. По окончании разложения осадка титруют избыток перманганата щавелевокислым натрием до полного обесцвечивания, а затем обратно оттитровывают перманганатом до слаборозового окрашивания.

Расчет производят по формуле

$$\% \text{ K} = \frac{(a - b) \cdot T_{\text{K}} \cdot 100}{m},$$

где a — количество перманганата в *мл*;
b — количество перманганата, эквивалентное введенному в раствор объему оксалата натрия, в *мл*;

m — навеска в *мг*;

$T_К$ — титр перманганата в миллиграммах калия.

1 *мл* 0,05N перманганата отвечает 0,3258 *мг* калия.

Фактор пересчета на калий с титра перманганата по железу 0,1167.

Примечание. Все применяемые реактивы должны быть предварительно проверены на загрязнение их калием. Необходимо проводить параллельно слепой опыт с соответствующим количеством реактивов.

Определение кальция

Сущность метода заключается в том, что кальций после отделения алюминия с помощью аммиака осаждается щавелевокислым аммонием. Образующийся осадок щавелевокислого кальция в дальнейшем определяется объемным путем — титрованием перманганатом.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Аммиак (перегнанный над CaO).
3. Насыщенный раствор щавелевокислого аммония.
4. Серная кислота 1 : 3.
5. Уксусная кислота 1 : 1.
6. 0,01 N раствор перманганата.
7. Метилрот.
8. Азотная кислота уд. в. 1,4.

Ход анализа

Навеску в 0,5—1 *г* растворяют в соляной кислоте, окисляют азотной кислотой, выпаривают до объема 10—15 *мл*, прибавляют 1 *г* хлористого аммония и осаждают алюминий аммиаком, приливая последний до слабого запаха. Затем кипятят раствор с осадком до удаления запаха аммиака (не более 5 мин.) и фильтруют через воронку Бюхнера через тройной фильтр при сильном отсасывании. Промывают осадок на фильтре 5 раз горячей водой, содержащей немного аммиака, каждый раз хорошо и полностью отсасывая. При таком способе фильтрования и промывания кальций не остается в осадке с гидроокисью алюминия и железа.

Полученный фильтрат нейтрализуют соляной кислотой и выпаривают до объема 10—15 *мл*. К выпаренному раствору приливают каплю метилрота, несколько капель уксусной кислоты и аммиака до перехода окраски индикатора в желтый цвет. Затем нагревают до кипения и вливают 5 *мл* горячего раствора щавелевокислого аммония. Снова кипятят 5 мин. и оставляют на ночь отстаиваться до фильтрования (лучше через 4 часа после осаждения осадок отцентрифугировать, слить раствор и 5 раз промыть осадок на центрифуге горячей водой, содержащей аммиак). Затем осадок растворяют в горячей серной кислоте и титруют 0,01 N раствором перманганата до розовой окраски.

Необходимо параллельно вести слепой опыт с употребляемыми реактивами.

Расчет ведется по следующей формуле:

$$\% \text{ Ca} = \frac{(a - b) \cdot T\text{Ca} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора перманганата, израсходованного на испытуемый раствор, в *мл*;

b — количество раствора перманганата, израсходованного на холостой опыт, в *мл*;

T_{Ca} — титр перманганата, выраженный в миллиграммах кальция;

m — навеска в *мг*.

Титр перманганата устанавливают по щавелевокислому натрию.

Примечание. Все реактивы должны быть проверены на загрязнение их кальцием и очищены перегонкой или кристаллизацией.

Определение хлора

Сущность метода заключается в том, что ионы хлора в кислом растворе осаждаются азотнокислым серебром. Избыток последнего оттитровывают роданистым калием в присутствии сернокислой окиси железа как индикатора.

Для лучшего установления конечной точки титрование роданистым калием производится в присутствии толуола. Толуол способствует свертыванию осадка хлористого серебра на границе двух жидкостей, благодаря чему избегают взаимодействия осадка AgCl с ионами роданистой соли.

Необходимые растворы

1. Серная кислота 1 : 3.
2. 5 N азотная кислота.
3. 0,01 N раствор азотнокислого серебра.
4. 0,01 N роданистый калий.
5. Сернокислая окись железа.
6. Толуол.

Вода и кислоты должны быть перегнаны и свободны от ионов хлора.

Ход анализа

Навеску в 1—2 *г* растворяют в 20 *мл* азотной кислоты и 15 *мл* серной кислоты при нагревании. Во избежание потерь хлора растворение ведут в присутствии точно отмеренного объема в 2 *мл* 0,01 N азотнокислого серебра (3).

После полного растворения сплава раствор кипятят 3 мин. для удаления окислов азота, охлаждают и приступают к титрованию. Для этого к исследуемому раствору в эрленмейеровской колбе емкостью 100 *мл* приливают 5 *мл* толуола, закрывают пробкой и сильно взбалтывают 2—3 мин. Затем вливают 2 *мл* индикатора (4) и титруют роданистым калием до появления розово-красного окрашивания, не исчезающего при сильном взбалтывании в течение 5 мин.

Титр азотнокислого серебра устанавливается по хлористому натрию. Титрование ведется в тех же условиях, что и испытуемый раствор; 1 *мг* хлористого натрия соответствует 0,606 *мг* хлора.

Процентное содержание хлора вычисляется по следующей формуле:

$$\% \ Cl = \frac{(a - b \cdot c) \cdot T_{Cl} \cdot 100}{m},$$

где a — количество азотнокислого серебра в *мл*;

b — количество роданистого калия в *мл*;

c — объем раствора азотнокислого серебра, соответствующий 1 *мл* роданистого калия;

T_{Cl} — титр азотнокислого серебра в миллиграммах хлора;

m — навеска в *мг*.

3. МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

В металлическом магнии и магниевых сплавах типа электрон и других микрохимическим путем производят следующие определения: меди, железа, цинка, алюминия, марганца, калия, кальция, натрия, хлора и кадмия.

Определение меди

Медь в магнии и его сплавах в основном определяется по методу, описанному для алюминиевых сплавов (стр. 371). Необходимо лишь учитывать, что содержание меди в магниевых сплавах лежит обычно в пределах сотых процента, вследствие чего исходят из навески в 1 *г* и растворение производят в азотной кислоте, после чего добавляют 1 *мл* серной кислоты (1 : 3. В дальнейшем ведут определение аналогично описанному на стр. 371.

Определение железа

Железо определяют по методу, описанному для алюминиевых сплавов.

При титрометрическом методе анализ ведется из навески в 1 *г* (стр. 372).

При колориметрическом методе (стр. 373) берут навеску в 0,5 *г*; затем применяют 5 *г* хлористого аммония для удержания в растворе основных количеств магния и употребляют 35 *мл* раствора сульфосалициловой кислоты.

Определение цинка

Комплексная ртутно-роданистокалиевая соль с цинковыми и медными солями дает осадки нерастворимых комплексных солей: $Zn[Hg(CNS)_4]$ и $Cu[Hg(CNS)_4]$.

Первое соединение бесцветно, второе окрашено в желто-зеленый цвет. При совместном осаждении меди и цинка образуются изоморфные кристаллы, окрашенные в более или менее интенсивный фиолетовый цвет, в зависимости от соотношения между медью и цинком. Чувствительность реакции по отношению к цинку значительно повышается при совместном осаждении его с медью. Фиолетовый осадок содержит $Zn[Hg(CNS)_4]$ и $[CuHg(CNS)_4]$ и после сушки взвешивается. Если количество меди известно, то можно вычислить и количество цинка.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 10).
2. 30%-ная перекись водорода.
3. Раствор ртутно-роданистой соли (см. реактив на цинк).
4. Промывная жидкость: пять-три капли реактива 3 на 100 *мл* воды.
5. Уксусная кислота 1 : 1.
6. Раствор сернокислой меди: 0,5 *г* на 100 *мл* воды. Количественное содержание меди устанавливается обычными методами, лучше всего электролитически.

Ход анализа

Навеску от 10 *мг* до 0,5 *г* (в зависимости от содержания цинка в сплаве) растворяют в 5—15 *мл* серной кислоты и отфильтровывают

нерастворившийся остаток. Фильтрат окисляют двумя каплями перекиси водорода, выпаривают до выпадения солей, разбавляют до объема 15 *мл* водой и подкисляют тремя-четырьмя каплями уксусной кислоты.

К слабокислому раствору прибавляют точно отмеренные 0,1 *мл* раствора сернокислой меди и осаждают цинк при комнатной температуре 5—15 *мл* ртутно-роданистой соли, энергично помешивая палочкой до появления осадка фиолетового цвета. При содержании цинка меньше 0,5 *мг* осадок появляется после 5—4 мин. помешивания. Осадку дают отстаиваться один час, фильтруют через тигель Шотта, промывают 6—7 раз по 5 *мл* холодной жидкости (4), каждый раз хорошо отсасывая. Осадок сушат при 105—110° и взвешивают на микровесах. Из полученного веса вычитают отвечающее введенной меди количество $Cu[Hg(CNS)_4]$. Разность пересчитывают на цинк. Фактор пересчета на цинк — 0,1312.

Содержание цинка вычисляют по следующей формуле:

$$\% \ Zn = \frac{(a-b)\cdot 0{,}1312\cdot 100}{m},$$

где a — вес высушенного осадка цинка и меди в *мг*;
b — количество ртутно-роданистой меди в *мг*;
m — навеска в *мг*.

Пример расчета. Медь вводится в раствор в количестве 0,128 *мг*, что соответствует 1 *мг* $Cu[Hg(CNS)_4]$; вес полученного осадка ртутно-роданистой соли меди и цинка 2,5 *мг*; навеска сплава 1 *г*.

Отсюда

$$\% \ Zn = \frac{(2{,}5-1{,}00)\cdot 0{,}1312\cdot 100}{1000} = 0{,}019\%.$$

Примечания. 1. В испытуемом растворе должны отсутствовать свободные соляная и азотная кислоты.

2. Необходимо полное отсутствие аммонийных солей.

3. Первоначальный объем раствора не должен быть больше 15 *мл*.

4. Магний и марганец не мешают определению. Небольшие количества железа не влияют на ход анализа; при содержании в сплаве железа более 0,1% связывают его в комплекс пирофосфатом натрия (см. стр. 375).

5. Определению цинка мешает кадмий.

Определение марганца

Марганец определяют по методу, описанному для алюминиевых сплавов; лишь при сравнении окрасок исключают добавление сернокислого алюминия.

Определение алюминия

Алюминий определяют весовым методом — осаждением ортооксихинолином.

Алюминий осаждают ортооксихинолином в уксуснокислой среде в присутствии магния, причем образуется осадок оксихинолата алюминия состава $Al(C_9H_6ON)_3$, который взвешивают.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота 1 : 1.
2. Азотная кислота уд. в. 1,4.
3. Уксуснокислый натрий — раствор.
4. Уксуснокислый раствор ортооксихинолина.

Ход анализа

Навеску сплава от 10 *мг* до 0,5 *г*, в зависимости от содержания алюминия, растворяют в соляной кислоте, окисляют азотной кислотой и

выпаривают до объема 3 *мл;* затем прибавляют к раствору при комнатной температуре 10 *мл* холодной воды и 3—5 *мл* уксуснокислого ортооксихинолина. Раствор нагревают до кипения и добавляют по каплям раствор уксуснокислого натрия до начала кристаллизации оксихинолата алюминия и сверх этого избыток в 2 *мл* (реакция раствора по конго должна быть нейтральной или слабощелочной). После 10 мин. стояния при 60—70° фильтруют через тигель Шотта № 3, предварительно взвешенный на микровесах, промывают, сушат 1 час при температуре 125—135° до постоянного веса и взвешивают на микровесах. Осадок имеет состав $Al(C_9H_6ON)_3$. Фактор пересчета на алюминий — 0,0587.

Примечание. Если в магниевом сплаве содержится медь, то алюминий определяют из раствора по отделении меди (см. определение меди).

Определение калия

Калий определяют по методу, описанному для алюминиевых сплавов.

Определение натрия

Метод основан на осаждении солей натрия в нейтральном или уксуснокислом растворе цинкуранилацетатом без предварительного отделения магния. Образовавшееся соединение натрийцинкуранилацетат восстанавливают в сернокислом растворе металлическим алюминием и затем титруют 0,05 *N* раствором перманганата.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота 1 : 1.
2. Спирт.
3. Раствор цинкуранилацетата (приготовление см. реактив на натрий).
4. Эфир.
5. 0,05 *N* раствор перманганата.
6. Серная кислота 1 : 3.
7. Полоски металлического алюминия длиной 30 *см,* шириной 1 *см.*

Ход анализа

Навеску сплава в 1 *г* растворяют в соляной кислоте. Раствор выпаривают досуха. Горячий сухой остаток растворяют в 10 *мл* воды и добавляют одну-пять капель уксусной кислоты. Объем раствора доводят до 6—8 *мл,* прибавляют 3 *мл* спирта (перегнанного) и осаждают натрий на холоду 10 *мл* реактива при помешивании (не рекомендуется употреблять стеклянные палочки, а только взбалтывать). Осадку дают отстояться 1 час и фильтруют его через тигель Шотта № 4. Осадок промывают вначале спиртом 5 раз, употребляя каждый раз по 3 *мл* спирта и хорошо отсасывая, затем 4 раза эфиром. Конечное отсасывание необходимо производить до удаления запаха эфира или лучше поставить на 1 мин. в сушильный шкаф при 105°.

Сухой осадок натрийцинкуранилацетата смывают с тигля в стакан емкостью 300 *мл* горячей водой, тигель кипятят 2—3 мин. в 1%-ной серной кислоте и сливают оба раствора вместе. Затем добавляют 30 *мл* серной кислоты 1 : 3 и перманганата до яснорозовой окраски. В розовый раствор погружают алюминиевую спираль и ставят на горячую плиту для восстановления уранила и кипятят 20—30 мин. Затем, не вынимая спирали, быстро охлаждают в токе воды. Холодный раствор титруют

0,05 N раствором перманганата. Перед титрованием вынимают спираль и хорошо ополаскивают водой.

1 мл перманганата 0,01 N соответствует 0,0384 *мг* натрия. Формула расчета приведена на стр. 377.

Определение кальция

Кальций в магниевых сплавах определяют титрометрическим методом.

Сущность метода заключается в том, что соли магния и кальция переводят путем прокаливания в окиси; растворимость их в воде различна. Окись кальция легко и быстро растворяется в воде и тем отделяется от основной массы солей магния и от других компонентов сплава[1]. Раствор, содержащий кальций, обрабатывается щавелевокислым аммонием. Образующийся осадок щавелевокислого кальция титруют перманганатом.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота 1 : 1.
2. Уксусная кислота 1 : 1.
3. Аммиак перегнанный.
4. Щавелевокислый аммоний, насыщенный раствор.
5. 0,01 N раствор перманганата.
6. Метилрот.

Ход анализа

Навеску в 1 *г* растворяют в соляной кислоте. Раствор переливают в фарфоровую чашку емкостью 25 *мл* и осторожно выпаривают. Сухой остаток солей прокаливают 1 час при температуре 850—950°. Прокаленный осадок растворяют в воде, не содержащей углекислоты, смывают содержимое чашки в стакан, доводят объем водой до 100 *мл* и нагревают до начинающегося кипения. После пятиминутного отстаивания раствор с осадком быстро фильтруют с помощью воронки Бюхнера через тройной фильтр, собирая раствор в стакан. Промывают осадок 5 раз горячей водой.

Промывные воды вместе с фильтратом переносят в эрленмейеровскую колбу и выпаривают раствор до объема 50 *мл*. Затем в раствор приливают соляной кислоты до кислой реакции и вновь нейтрализуют аммиаком; последний прибавляется в избытке 2—3 *мл*. К аммиачному раствору приливают уксусную кислоту до кислой реакции по метилроту и вновь аммиак до перехода розовой окраски метилрота в желтую.

Приготовленный таким образом раствор нагревают до кипения, вливают осторожно 5 *мл* горячего раствора щавелевокислого аммония, кипятят 5 мин. и оставляют на ночь. После отстаивания выпавший осадок щавелевокислого кальция фильтруют через фильтр или центрифугируют и промывают горячей водой, содержащей аммиак. Затем на фильтре осадок растворяют в горячей серной кислоте 1 : 3 и титруют 0,01 N раствором перманганата до слаборозовой окраски.

Расчет ведется по следующей формуле:

$$\% \text{ Ca} = \frac{a \cdot T_{Ca} \cdot 100}{m},$$

[1] К. Л. Маляров, Mikrochemie, 132, 9, 1931.

где a — количество перманганата в *мл*;
T_{Ca} — титр перманганата по кальцию;
m — навеска в *г*.

Метод дает положительные результаты для сотых долей процента кальция в магниевых сплавах.

Определение хлора

Хлор определяют по методу, описанному для алюминиевых сплавов. Навеску магниевого сплава можно растворять непосредственно в азотной кислоте без добавления серной кислоты.

Определение кадмия

Кадмий определяют по методу, описанному для алюминиевых сплавов.

В. МЕТОДЫ СОРТИРОВКИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ДЕТАЛЯХ ПРИ ПОМОЩИ КАПЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Нередки случаи, когда в заводские лаборатории поступают требования срочно произвести распознавание того или другого материала, имеющегося на складе, или исследовать непосредственно металл какой-либо детали без повреждения последней.

Во всех этих случаях аналитик может быстро дать ответ, пользуясь приведенными ниже методами сортировки материалов при помощи капельного анализа.

Капельные реакции позволяют быстро и простейшими вспомогательными средствами идентифицировать вещество с достаточной точностью.

В настоящем изложении приводятся условия и методы сортировки различных сплавов с помощью капельных цветных реакций на элементы, наиболее характеризующие испытуемый сплав.

Сортировка происходит без разрушения детали, т. е. без взятия стружки и без заметного повреждения поверхности.

Описываемые методы позволяют сортировать материал по элементам, содержащимся в количестве не только целых, но и десятых долей процента (до 0,1%) из одной капли раствора, и анализ вести на поверхности.

Аппаратура описываемых методов очень проста: капилляры, стеклянные палочки, фарфоровые тигли, часовое стекло и фильтровальная бумага, лучше беззольная. Необычайно мал расход реактивов.

Из капельных реакций на каждый элемент после многократной предварительной проверки взяты те, которые могут быть с полной уверенностью рекомендованы для массового определения в любой заводской лаборатории.

1. Метод сортировки сплавов магния от других легких и цветных металлов

Распознавание магниевых сплавов от других материалов основано на реакции открытия магния — основного элемента магниевых сплавов.

Сущность метода заключается в применении чувствительной реакции на магний — титановой желти или тропеолина О. Титановая желть А — краситель в щелочном аммиачном растворах, окрашена в желтый цвет; если присутствует магний, то цвет меняется в огненно-красный с образованием соответствующего осадка.

Тропеолин О — индикатор в щелочном растворе; в присутствии магния цвет его меняется в розовато-оранжевый.

Выполнение. На поверхность детали помещают каплю соляной кислоты, через 2 сек. снимают капилляром солянокислый раствор в фарфоровый тигель, прибавляют три капли воды, три капли титановой желти или тропеолина О и 2 *мл* 6%-ного раствора едкого натра (до щелочной реакции). Тотчас же выпадает большой розоватый осадок, указывающий на наличие магниевых сплавов.

Алюминиевые сплавы, содержащие магний, не дают этой реакции.

2. Метод сортировки электрона от металлического магния

Чтобы отличить сплавы типа электрон от металлического магния, производится реакция на алюминий, так как по своему составу электрон отличается от магния по содержанию алюминия. В то время как первичный магний содержит следы алюминия, в электроне содержание алюминия доходит до 8—10%.

Сущность метода заключается в действии чувствительного реактива ализарина-рот на алюминий. Ализарин в аммиачном и щелочном растворах имеет фиолетовую окраску, которая переходит в желтую в кислой среде. В присутствии алюминия фиолетовый цвет аммиачного раствора от действия на него уксусной кислоты исчезает, а остается яркомалиновая окраска от алюминиево-ализаринового лака.

Выполнение. На поверхность детали помещают каплю соляной кислоты и тотчас же на каплю накладывают фильтр, предварительно смоченный каплей ферроцианида калия. Спустя 2 мин. фильтр снимают с детали, наносят по краям пятна две-три капли раствора ализарина и обрабатывают парами аммиака. Если исследуется электрон, то на месте, где был нанесен ализарин, по высушивании фильтра появляется малиновая прослойка алюминиево-ализаринового лака. Можно не ждать высыхания фильтра, а прибавить каплю уксусной кислоты, тогда все фиолетовое окрашивание исчезает и яснее вырисовывается малиновая окраска (лучше еще дать каплю ализарина).

Реакция с ализарином в вышеописанных условиях дает отрицательные показания на алюминий, если мы имеем металлический магний.

3. Метод сортировки сплавов алюминия от других легких и цветных материалов

Распознавание алюминиевых сплавов от других материалов основано на реакции открытия алюминия — основного элемента сплава.

Сущность метода заключается в применении чувствительного реактива на алюминий ализаринрота.

Выполнение. На поверхность детали помещают каплю 6%-ного раствора едкого натра. Через 1 мин. снимают раствор фильтровальной бумагой и по краям пятна наносят спиртовый раствор ализарина. Затем дают каплю уксусной кислоты. Фиолетовая окраска ализарина исчезает и остается лишь яркомалиновое пятно алюминиево-ализаринового лака.

Этой реакции не дает, при описанных выше условиях, ни один из сплавов, содержащих алюминий в качестве примесей.

4. Метод сортировки дуралюмина от металлического алюминия

Как известно, алюминиевые сплавы, в частности дуралюмин, отличаются от первичного алюминия по содержанию в них меди. В металлическом алюминии содержание меди не превышает нескольких сотых

долей процента. В дуралюмине оно колеблется в пределах целых процента.

Метод распознавания дуралюмина и чистого алюминия основан на различном содержании в них меди.

Сущность метода заключается в применении чувствительных реактивов на медь, как ферроцианида калия или бензоиноксима. Ферроцианид калия дает с медью в слабокислой среде красно-коричневое окрашивание. Бензоиноксим в аммиачной среде с растворами меди дает зеленое окрашивание.

Выполнение. На поверхность исследуемой детали плотно накладывают полоску фильтровальной бумаги, смоченную предварительно двумя-тремя каплями соляной кислоты. Бумагу (1) держат в соприкосновении с металлом 2 мин., затем снимают и на то же самое место детали накладывают другую полоску фильтровальной бумаги (2), смоченную двумя каплями азотной кислоты уд. в. 1,4. Вторую полоску бумаги (2) оставляют в соприкосновении с деталью 1—2 мин. При этой операции медь исследуемого материала переходит в азотнокислый раствор, которым пропитана полоска бумаги. Чтобы обнаружить медь, в центр бумаги (2) помещают две капли сегнетовой соли и держат ее над парами аммиака. После насыщения аммиаком в центр и по краям бумаги дают две-три капли ферроцианида калия, затем одну-две капли уксусной кислоты. При этом появляется интенсивное красно-коричневое окрашивание ферроцианида меди.

Медь можно обнаружить и реактивом — бензоиноксимом. Для этой цели на полоску бумаги (2) после действия аммиака наносят две-три капли бензоиноксима; появляется хорошо заметное зеленое окрашивание соединения меди. Окраска соответствующих соединений меди хорошо заметна в случае дуралюмина и совершенно не появляется или едва заметна при испытании металлического алюминия.

5. Метод сортировки бронз марки БАЖМ от других видов цветного материала

Распознавание бронз БАЖМ производится с помощью капельной реакции на марганец.

Выполнение. В центр вазелинового кольца на поверхность детали помещают каплю азотной кислоты. Через 1 мин. снимают капилляром голубой раствор в фарфоровый тигель, добавляют 1—2 *мл* воды, одну каплю азотнокислого серебра, четыре-пять кристалликов персульфата аммония и нагревают. При наличии марки БАЖМ появляется интенсивная розовая окраска марганцевой кислоты.

Другие бронзы и латуни этой реакции не дают.

6. Метод сортировки латуней от бронз и других цветных материалов

Отличие латуней от других цветных материалов производится с помощью капельной реакции на цинк.

Сущность метода. Ртутно-роданистая соль калия или аммония образует в растворах меди и цинка осадки: в первом случае—зеленого цвета, во втором — белого цвета. Если же в растворе присутствуют одновременно оба металла, то образуется смешанная соль ртутно-роданистых солей меди и цинка темно-фиолетового цвета.

Выполнение. В центр вазелинового кольца на поверхности детали помещают одну-две капли азотной кислоты. Через 2 мин. снимают раствор в фарфоровый тигель, дают две капли воды, три капли ртутно-

роданистой соли и помешивают. При этом вначале выпадает зеленый осадок меди, затем он постепенно (в присутствии цинка и железа) темнеет с образованием черно-фиолетового осадка соединения меди и цинка. К образовавшемуся осадку добавляют несколько кристалликов фтористого калия. В случае латуни осадок остается темным, при наличии бронз темный цвет осадка от фтористого калия исчезает и остается только осадок соединения меди чистозеленого цвета.

7. Метод сортировки сталей, содержащих молибден, от других материалов

Распознавание молибденовых сталей основано на капельной реакции на молибден.

Сущность метода. Молибден открывается посредством роданида аммония в присутствии хлористого олова. При прибавлении хлористого олова к раствору молибденовой соли происходит восстановление до трехвалентного молибдена, который образует с роданистым аммонием комплексное соединение состава $(NH_4)_3[Mo(CNS)_6]$, окрашивающее раствор в интенсивно красный цвет.

Выполнение. На поверхность детали наносят две капли смеси кислот (разбавленные 1 : 1 соляная и азотная кислоты в соотношении 1 : 3). Кислоту оставляют в соприкосновении с металлом 5—10 мин., затем полученный раствор переносят капилляром в фарфоровый тигель, выпаривают досуха и сухой остаток растворяют при нагревании в шести каплях серной кислоты. К сернокислому раствору прибавляют хлористого олова до обесцвечивания (для этого достаточно 0,5 *мл* раствора хлористого олова) и затем десять капель роданистого аммония; в присутствии молибдена появляется буровато-красное окрашивание, хорошо заметное при содержании еще 0,1% Mo в стали.

Примечание. При открытии молибдена необходимо удалять избыток соляной и азотной кислот. В присутствии указанных кислот комплексное роданистое соединение молибдена разрушается.

8. Метод сортировки сталей, содержащих хром, от других марок сталей

Сущность метода. Открытие хрома производится посредством бензидина. Хроматы окисляют уксуснокислый раствор органического основания бензидина до синего хиноидного соединения.

При растворении стали в кислотах хром переходит в раствор в виде трехвалентного соединения, поэтому всегда необходимо перевести его в хроматы, что легко выполняется с помощью перекиси натрия.

Выполнение. В центр вазелинового кольца на поверхность детали помещают три капли раствора царской водки. Через 5—10 мин. снимают капилляром кислый раствор на часовое стекло, нейтрализуют кислоту перекисью натрия в порошке, давая последней избыток до сильно щелочной реакции, и хорошо перемешивают. Каплю щелочного раствора вместе с осадком помещают в центр полоски фильтровальной бумаги. Все хроматы по капиллярам бумаги продвигаются к периферии, где их легко открыть бензидином. Для этого по краям пятна наносят две капли уксуснокислого бензидина; в присутствии хрома появляется хорошо заметное синее кольцо.

9. Метод сортировки сталей, содержащих ванадий, от других марок сталей

Сущность метода. Открытие ванадия производится посредством анилина. Высшая степень окисления ванадия — пятивалентное со-

единение ванадия — обладает способностью окислять анилин с образованием соединения, окрашенного в интенсивный синий цвет. Низшие окислы ванадия этой реакции не дают.

Для окисления ванадия применяется кипячение с концентрированной азотной кислотой. Последняя, даже взятая в избытке, не окисляет анилин с образованием окрашенного соединения. Соляная кислота препятствует открытию ванадия.

Выполнение. В центр вазелинового кольца на поверхности детали помещают три-пять капель смеси кислот: 1 ч. соляной кислоты и 3 ч. азотной. Через 5—10 мин. снимают капилляром раствор вместе с черными частицами (обязательно) в фарфоровый тигель, дают десять капель азотной кислоты уд. в. 1,4, кипятят до объема в три-четыре капли (не выпаривать). Черные части должны при этом раствориться, и раствор становится прозрачным. В центр фильтра помещают каплю водного раствора солянокислого анилина и осторожно по каплям переносят весь испытуемый раствор из тигля на фильтр, после чего в центр пятна вновь дают две капли раствора анилина. При больших количествах ванадия сине-зеленая окраска появляется сейчас же, при малых количествах — лишь после того как фильтр высохнет.

VIII. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Потенциометрическое, как и обыкновенное, титрование основано на том принципе, что вблизи эквивалентной точки (т. е. точки, в которой количество прибавленного реагента эквивалентно количеству титруемого вещества) концентрация титруемого вещества резко уменьшается от прибавления очень малого количества реагента.

Для обнаружения этого «скачка» концентраций аналитическая химия пользуется различными окрашенными веществами — индикаторами, которые при резком изменении концентрации титруемого вещества в эквивалентной точке резко изменяют окраску титруемого раствора. Не для всех определений, однако, удается найти подходящие цветные индикаторы, а в сильно окрашенных жидкостях их совсем нельзя применять. Кроме того, титрование с индикаторами часто нельзя производить с желаемой точностью.

Основная идея потенциометрического метода заключается в том, чтобы заменить цветной индикатор, применяемый в обычном методе, электродом, погруженным в титруемый раствор.

Металлический электрод, погруженный в раствор своей соли, как известно, приобретает относительно раствора определенный электрический потенциал, величина которого находится в закономерной зависимости от концентрации ионов металла в растворе.

Механизм возникновения разности потенциалов на границе металл — раствор и зависимость величины потенциала от концентрации его ионов в растворе можно представить себе следующим образом.

Металл электрода посылает в раствор положительные ионы, приобретая при этом отрицательный заряд; раствор же заряжается положительно. Таким образом между металлом и раствором, в который он погружен, возникает разность потенциалов.

Стремление металла образовывать ионы, находясь в соприкосновении с раствором, называется электролитической упругостью растворения. Осмотическое давление ионов металла по своему действию противоположно упругости растворения. Оно стремится уменьшить число ионов в растворе, передать ионы обратно металлу и сообщить металлу положительный заряд.

Если число положительных ионов, посланных в единицу времени электродом в раствор, больше числа ионов, перешедших из раствора на электрод, то потенциал электрода относительно раствора будет отрицательным.

Если же, наоборот, число положительных ионов, перешедших из раствора на электрод, больше числа ионов, посланных в раствор элек-

тродом, то потенциал электрода относительно раствора будет положительным. Наступающее состояние динамического равновесия определяет величину потенциала.

Таким образом величина потенциала зависит от осмотического давления ионов металла в растворе. А так как осмотическое давление пропорционально концентрации, то в зависимости от нее находится и потенциал.

Эти представления лежат в основе вывода уравнения Нернста (вывод в настоящей книге не приводится), показывающего зависимость между потенциалом электрода и концентрацией ионов металла в растворе:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \cdot \lg C \text{ при } 20°,$$

где E_0 — величина постоянная при постоянной температуре и характерная для данного металла;

C — концентрация ионов металла в растворе;

n — валентность ионов металла.

Потенциал электрода, погруженного в раствор, так называемого «индикаторного электрода», измеряется по отношению к другому электроду, потенциал которого постоянен и условно принимается равным нулю.

Измеряя потенциал индикаторного электрода, можно по мере приливания титрующего раствора следить за изменением концентрации действующих ионов, а следовательно, определить момент скачка концентрации. При этом скачку концентрации будет соответствовать также скачок потенциала, по которому и определяется момент окончания титрования.

Потенциометрический метод титрования имеет следующие преимущества:

1) он является методом объективным, так как конечный момент титрования автоматически фиксируется измерительным прибором;

2) позволяет без предварительного разделения определять в одной операции несколько веществ при совместном присутствии;

3) расширяет круг применяемых реагентов, для которых в обычном анализе не существует подходящих цветных индикаторов.

Реакции, применяемые при потенциометрическом титровании, можно разделить на следующие основные группы: а) реакция осаждения, б) ацидиметрия и алкалиметрия, в) реакции комплексообразования, г) реакции окисления и восстановления.

Встречаются также и комбинации нескольких реакций.

Возможность использовать ту или иную реакцию для потенциометрического титрования зависит, главным образом, от подбора подходящего индикаторного электрода.

2. ЭЛЕКТРОДЫ

Электроды, применяемые при реакциях осаждения и комплексообразования

Электроды первого рода. Электрод первого рода представляет пластинку из металла, погруженную в раствор соли того же металла.

Например, медь, погруженная в раствор $CuSO_4$, серебро, погруженное в раствор $AgNO_3$, цинк, погруженный в раствор $ZnSO_4$, — представляют собой электроды первого рода. Потенциал электрода первого рода, как указывалось, определяется формулой Нернста

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg C \text{ при } 20° \text{ С},$$

Таблица 12

Электрод	E_0 в вольтах (отнесены к нормальному водородному электроду)	Электрод	E_0 в вольтах (отнесены к нормальному водородному электроду)
Li/Li^+	−2,96	Ni/Ni^{++}	−0,23
K/K^+	−2,93	Sn/Sn^{++}	−0,14
Rb/Rb^+	−2,92	Pb/Pb^{++}	−0,120
Sr/Sr^{++}	−2,92	$H_2/2H^+$	−0,00
Ba/Ba^{++}	−2,90	Sb/Sb^{+++}	+0,24
Ca/Ca^{++}	−2,76	Bi/Bi^{+++}	+0,20
Na/Na^+	−1,71	As/As^{+++}	+0,30
Mg/Mg^{++}	−2,40	Cu/Cu^{++}	+0,34
Al/Al^{+++}	−1,70	Cu/Cu^+	+0,52
Be/Be^{++}	−1,69	$\frac{1}{2}J_2/J^1$	+0,53
Mn/Mn^{++}	−1,10	Ag/Ag^+	+0,80
Zn/Zn^{++}	−0,76	$2Hg/Hg_2^{++}$	+0,80
Cr/Cr^{++}	−0,59	Hg/Hg^{++}	+0,86
Ga/Ga^{++}	−0,50	$\frac{1}{2}Br_2/Br^1$	+1,06
Fe/Fe^{++}	−0,44	Au/Au^{+++}	+1,36
Cd/Cd^{++}	−0,40	$\frac{1}{2}Cl_2/Cl^1$	+1,36
Co/Co^{++}	−0,29	$\frac{1}{2}F_2/F^1$	+2,85

Если в формуле

$$C = 1, \text{ то } E = E_0,$$

E_0 называется нормальным потенциалом.

Нормальным потенциалом является потенциал, возникающий на электроде, погруженном в раствор соли того же металла, концентрация металлических ионов которого равна единице. Если все металлы расположить в порядке их нормальных потенциалов, то получится известный «ряд напряжений» металлов.

Нормальные потенциалы этого ряда измеряются по отношению к стандартному каломелевому, или водородному, электроду (см. табл. 12), потенциалы которых условно принимаются равными нулю.

Все металлы, менее благородные чем водород, например цинк, железо, кадмий, и, следовательно, вытесняющие водород из его соединений (кислот), имеют большую упругость растворения, чем водород. Благородные металлы, например, медь, серебро, ртуть, обладают меньшей упругостью растворения. Так как потенциал нормального водородного электрода принят равным нулю, то нормальные потенциалы неблагородных металлов относительно нормального водородного электрода—отрицательны, а потенциалы более благородных—положительны.

Индикаторный электрод для реакций осаждения и комплексообразования должен указывать наступающее в процессе титрования уменьшение концентрации ионов, которые удаляются из раствора вследствие образования нерастворимых солей или комплексов.

Индикаторные электроды должны указывать ход реакции практически мгновенно, концентрационно правильно и не реагировать сами с испытуемым раствором.

Первому условию удовлетворяют далеко не все электроды. Например, все металлические электроды, покрывающиеся на воздухе пассивирующим слоем окиси, вовсе не реагируют на концентрацию своих ионов. Другие электроды правильно показывают потенциал при больших концентрациях, но не отмечают изменений малых концентраций. А так как ход изменения потенциала имеет решающее значение в области очень малых концентраций, то применение таких электродов в качестве индикаторных исключается.

Второе условие — химическая устойчивость по отношению к испытуемому раствору — также играет большую роль в практике. Металлические электроды нельзя применять, если в растворе имеются ионы более благородного металла, чем металл индикаторного электрода.

Например, цинковый электрод непригоден в качестве индикаторного, если в растворе, испытуемом на ионы цинка, присутствуют также ионы меди, так как в этом случае цинк будет переходить в раствор при одновременном осаждении на электроде металлической меди.

Разумеется также, что металлы, растворимые в кислотах, нельзя применять в качестве электродов в кислых растворах.

Из металлических электродов в качестве индикаторных безукоризненно работают только серебряные и ртутные, где речь идет о системах Ag/Ag^+ и Hg/Hg^{++}.

С помощью серебряного или ртутного электрода можно прежде всего потенциометрически определять ионы серебра и одновалентной ртути, а затем те ионы, которые с серебряными и ртутными ионами образуют трудно растворимые соли и комплексы.

Электроды второго рода. Электродами второго рода называются металлические электроды, покрытые труднорастворимой солью того же металла. Величина потенциала таких электродов также определяется концентрацией ионов металла в растворе. Так как, однако, раствор насыщен труднорастворимой солью, то концентрация катионов C_K может быть вычислена из произведения растворимости K_L и концентрации анионов C_A.

$$C_K \cdot C_A = K_L;$$

$$C_K = \frac{K_L}{C_A}.$$

Подставляя это выражение в формулу Нернста, получаем

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{K_L}{C_A},$$

т. е. потенциал электрода второго рода зависит не только от концентрации присутствующих в растворе катионов, но также от концентрации анионов труднорастворимой соли.

В качестве индикаторных электродов второго рода можно назвать хлористосеребряные, бромистосеребряные, иодистосеребряные и сернистосеребряные.

Так как потенциал вышеперечисленных электродов второго рода зависит от концентрации соответствующих анионов, то, конечно, такие электроды можно применять в качестве индикаторных для определения этих анионов.

Изменение потенциала при титровании

Изменение концентрации испытуемого раствора по мере титрования протекает чрезвычайно характерно.

Рассмотрим пример титрования раствора $AgNO_3$ раствором NaCl.

С прибавлением Cl'-ионов к раствору $AgNO_3$ образуется труднорастворимое хлористое серебро. Концентрация ионов серебра при этом уменьшается. Вначале уменьшение бывает относительно невелико, благодаря большому общему количеству ионов серебра. Но по мере приближения к эквивалентной точке концентрация ионов серебра с прибавлением каждой единицы титрующего раствора уменьшается все резче и, наконец, в эквивалентной точке резко снижается до минимальной величины, соответствующей произведению растворимости хлористого серебра:

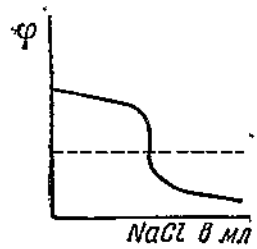
$$[Ag^{\cdot}]\cdot[Cl']=K_{AgCl}$$

$$[Ag^{\cdot}]^2=K_{AgCl}$$

$$[Ag^{\cdot}]=\sqrt{K_{AgCl}}=1{,}28\cdot10^{-5}\ \text{моль/литр}.$$

Максимальному изменению концентрации в точке эквивалентности соответствует максимальное изменение потенциала, так называемый «скачок потенциала».

Если изобразить этот процесс графически, нанеся на оси абсцисс число прибавленных миллилитров NaCl, а на оси ординат соответствующие потенциалы, то получится кривая, изображенная на фиг. 50.



Фиг. 50. Кривая титрования раствора $AgNO_3$ раствором NaCl.

Эквивалентная точка лежит в области наибольшего падения кривой потенциала и совпадает с точкой перегиба кривой. Опуская перпендикуляр из этой точки на линию абсцисс, находят число миллилитров NaCl, соответствующее эквивалентной точке, и производят расчет определяемого количества $AgNO_3$. Если возможно установить наибольшее изменение потенциала от прибавления одной капли титрующего раствора, то вместе с тем возможно определение эквивалентной точки с точностью, соответствующей этой одной капле.

При всяком потенциометрическом титровании для точности определения существенно важно, чтобы скачок потенциала в эквивалентной точке был отчетлив и легко уловим. Величина скачка потенциала зависит от степени изменения концентрации в эквивалентной точке.

При реакциях осаждения концентрация в эквивалентной точке равна корню квадратному из произведения растворимости труднорастворимой соли.

Так, при титровании иона $Ag^{\cdot}$ хлоридом в эквивалентной точке

$$[Ag^{\cdot}]=\sqrt{K_{AgCl}}=1{,}28\cdot10^{-5}\ \text{моль/литр}.$$

При аналогичном титровании иодидом в эквивалентной точке

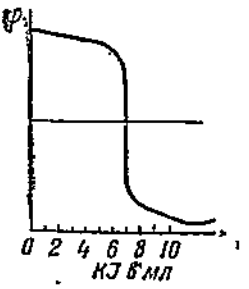
$$[Ag^{\cdot}]=\sqrt{K_{AgI}}=10^{-8}\ \text{моль/литр}.$$

Так как во втором случае концентрация ионов серебра в эквивалентной точке снижается до величины значительно меньшей, чем в первом, то в соответствии с этим скачок потенциала при титровании иодидом больше, чем при титровании хлоридом (фиг. 51) и вообще он тем больше, чем меньше произведение растворимости образующихся продуктов реакции.

Из этого вытекает, что для потенциометрического определения какого-либо элемента удобно пользоваться только такими реакциями осаждения, для которых произведение растворимости не переходит границ какой-то определенной величины.

В противном случае изменение концентрации в эквивалентной точке будет идти постепенно, а не «скачком», а следовательно, скачок потенциала будет плоским и определение эквивалентной точки будет затруднено.

При титровании двух катионов, образующих малорастворимые соли с каким-либо анионом, наблюдаются два скачка потенциала: первый скачок соответствует концу осаждения менее растворимой соли, второй скачок — концу осаждения более растворимой соли. Так как вторая соль начинает осаждаться, когда отношение концентраций определяемых ионов становится равным отношению произведений растворимости их труднорастворимых солей, то при совместном определении титрование будет тем точнее, чем больше разница между произведениями растворимости обеих солей.



Фиг. 51. Кривая титрования раствора $AgNO_3$ раствором KJ.

Приготовление индикаторных электродов первого рода

Ртутный электрод. В стеклянную трубку впаивают платиновую проволочку 0,8—1 *мм* толщины и 1 *см* длины, к которой оловянным припоем припаивают предварительно медную проволоку, идущую к клемме, прикрепленной сургучом или пицеином к верхнему концу стеклянной трубки. Ртуть осаждают из 2%-ного раствора $HgNO_3$ при силе тока 0,4—1 mA.

Продолжительность электролиза не должна превышать 2 мин., так как иначе ртуть собирается в капельки. Анодом служит также платиновая проволока.

Серебряный электрод. Серебряные электроды также изготавливают электролитически, осаждая металлическое серебро на платиновом электроде. В стеклянную трубку впаивают платиновую проволоку толщиной 0,8—1 *мм* и длиной 1 *см*. Серебро осаждают из раствора цианида калия серебра. Для этого растворяют 25 *г* свежеосажденного чистого цианида серебра в растворе 25 *г* цианида калия в 300—500 *мл* воды. Полученный раствор цианида калия серебра разбавляют до объема 1 *л*. Анодом служит пластинка из чистого серебра.

Электролиз ведут при плотности тока 0,001—0,004 $А/см^2$ и напряжении ванны около 1 V. Осажденный слой должен быть равномерным и гладким.

В качестве серебряного электрода можно пользоваться также серебряной проволокой толщиной 1 *мм* и длиной 1—2 *см*, впаянной в стеклянную трубочку, или же серебряной пластинкой, которая с помощью припаянной к ней подводящей серебряной проволоки впаивается в стеклянную трубочку.

Приготовление индикаторных электродов второго рода

Галоидносеребряный электрод Галоид серебра наплавляют на платиновую проволоку, впаянную в стеклянную трубку.

Наплавку производят следующим образом. После предварительного подогрева электрода галоид серебра расплавляют на никелевом шпателе, погружают в плав платиновую проволоку и нагревают шпатель на маленьком пламени (предохранительное пламя бунзеновской горелки)

до тех пор, пока весь галоид снова не расплавится и не пристанет к платине. Тогда электрод снимают со шпателя и снова нагревают на предохранительном пламени, чтобы галоид совершенно покрыл электрод (особенно место впая платины и кончик электрода). Затем готовому электроду дают спокойно охладиться.

Хлористосеребряный электрод можно получить также электролизом раствора хлористого натрия с серебряным электродом в качестве анода.

Сернистосеребряный электрод. Сначала приготовляют серебряный электрод, как описано выше, погружают его в разбавленный раствор сернистого аммония и электролитически покрывают слоем сернистого серебра при силе тока 5 mA.

Анодом служит покрываемый серебряный электрод, катодом — платиновый электрод. Продолжительность электролиза не должна превышать 5 мин., так как слишком толстый слой сульфида снижает чувствительность электрода и отражается на точности проводимых определений.

Электроды, применяемые при реакциях нейтрализации

Водородный электрод. По своему поведению водородный электрод весьма сходен с электродом первого рода. Он представляет собой платиновый электрод, покрытый платиновой чернью, насыщенной водородом, и погруженный в раствор, содержащий водородные ионы.

Водород, адсорбированный платиной, ведет себя по отношению к водородным ионам раствора так же, как металлический электрод по отношению к своим ионам.

Реакция на электроде протекает по уравнению

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e,$$

Образующаяся на границе системы электрод — раствор разность потенциалов, согласно формуле Нернста, зависит от упругости растворения водорода и концентрации водородных ионов в растворе. Потенциал водородного электрода определяется формулой

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg [H^+],$$

когда

$$[H^+] = 1, \quad E = E_0.$$

Нормальным водородным электродом называется платиновый электрод, насыщенный под давлением 760 *мм* водородом и погруженный в раствор, содержащий ионы водорода в концентрации, равной единице.

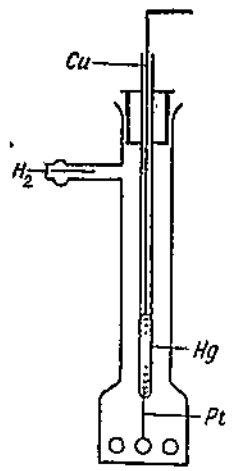
Нормальный водородный электрод, как указывалось раньше, играет роль основного (стандартного) электрода, потенциал которого условно принимается равным нулю и по отношению к которому измеряются нормальные потенциалы других электродов.

Так как потенциал водородного электрода зависит от концентрации водородных ионов, то в потенциометрии этим электродом пользуются в качестве индикаторного как для определения концентрации водородных ионов, так и для титрования кислот щелочами.

Преимущество потенциометрического метода титрования кислот по сравнению с индикаторным заключается в возможности определять не только общую кислотность, создаваемую присутствием сильной и слабой кислоты, но также количество каждой из этих кислот порознь. При титровании смеси сильной и слабой кислоты наблюдаются два скачка потенциала, из которых первый отвечает концу нейтрализации сильной кислоты, а второй — слабой кислоты.

Приготовление водородного электрода

Водородный электрод простейшего типа (фиг. 52) представляет собой платиновую пластинку или проволочку, впаянную в стеклянную трубочку. Платиновая проволочка припаяна к медной или соединяется с ней с помощью ртути, наливаемой в трубку. Поверх стеклянной трубочки надевается вторая, более широкая, трубка, имеющая внизу колоколообразное расширение с отверстиями. В верхней части она снабжена боковым тубусом, через который в колокол поступает тщательно очищенный водород из аппарата Киппа, где он получается действием серной кислоты на цинк.



Фиг. 52. Водородный электрод.

Электрод закрепляется в колоколе посредством каучуковой трубки и вставляется в него так, чтобы при пропускании водорода во время работы небольшая часть платиновой пластинки (или проволоки) всегда была погружена в раствор.

Водород очищается пропусканием через склянки Тищенко: первая склянка наполняется 5%-ным раствором перманганата, вторая — насыщенным раствором сулемы и третья — 30%-ным раствором едкого натра.

Платиновая пластинка перед работой покрывается платиновой чернью. Для платинирования употребляется 3%-ный раствор платинохлористоводородной кислоты, к которому прибавляется немного уксуснокислого свинца.

Добавление небольшого количества уксуснокислого свинца улучшает качество осадка платиновой черни (0,007 *г* уксуснокислого свинца на 1 *г* платинохлористоводородной кислоты). Платинируемый электрод помещается в качестве катода (минус) в сосуд, где производится платинирование. Анодом (плюс) служит платиновая проволока. Источником тока является аккумулятор в 4 V. При платинировании в первый раз ток пропускается в течение 10—15 мин., при повторных платинированиях достаточно пропускание тока в течение 1 мин.

Электрод споласкивают в дестиллированной воде и восстанавливают на нем остатки хлорной платины. Для этого помещают электрод в 10%-ный раствор серной кислоты и снова пропускают ток в том же направлении в течение 1—2 мин. После этого электрод тщательно промывается дестиллированной водой.

Хингидронный электрод. Хингидрон $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ представляет собой эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона, которое в водном растворе почти целиком распадается на свои компоненты

$$\underset{\text{хинон}}{C_6H_4O_2} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows \underset{\text{гидрохинон}}{C_6H_4(OH)_2}$$

Если в раствор, в котором растворено некоторое количество хингидрона, погрузить платиновую или золотую пластинку, то на ней возникает потенциал, зависящий от концентрации водородных ионов в растворе.

Эта зависимость определяется уравнением

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg [H^+].$$

Как показывает формула, зависимость потенциала хингидронного электрода от концентрации водородных ионов такая же, как и водородного электрода.

Сравнение потенциалов хингидронного электрода в растворах с определенной концентрацией H^+-ионов с потенциалами водородного электрода в этих же растворах показывает, что потенциалы хингидронного электрода при 18° более положительны на 0,7044V.

Отсюда

$$E_{\text{хинг.}} = 0{,}7044 + 0{,}058 \lg [H^+]$$

Значение 0,7044 представляет собой потенциал хингидронного электрода в растворе, содержащем один моль водородных ионов.

Хингидронный электрод является одним из наиболее широко употребляемых и удобных в работе электродов.

Для определения концентрации водородных ионов или при потенциометрическом титровании кислот достаточно растворить небольшое количество хингидрона в испытуемом растворе и погрузить в этот раствор в качестве электрода кусок блестящей платины. Потенциал электрода устанавливается почти моментально.

Главные преимущества хингидронного электрода следующие:

а) он быстро достигает равновесия;

б) им часто можно пользоваться в растворах, содержащих окисляющие вещества и соли металлов более благородных, чем водород, для измерения которых водородный электрод неприменим.



Фиг. 53. Сурьмяный электрод.

Следует следить за тем, чтобы из-за побочных реакций не изменилось постоянство отношения концентраций хинона и гидрохинона.

Побочные же реакции возможны только с сильными окисляющими и восстанавливающими веществами, как, например, окисные соли железа и закисные соли титана, а также с концентрированными растворами азотной и хромовой кислот.

В разбавленных растворах азотной кислоты, а также ряде органических кислот (акриловой, кротоновой, фумаровой, малеиновой) хингидронный электрод применим, в то время как водородный электрод неприменим.

Основной недостаток хингидронного электрода состоит в том, что им нельзя пользоваться в растворах с $pH > 8$. Это происходит потому, что гидрохинон ведет себя как двуосновная кислота и поэтому влияет на концентрацию водородных ионов раствора.

Сурьмяный электрод (фиг. 53) относится к группе металл-оксидных электродов, т. е. металлических электродов, окись которых обладает весьма малой растворимостью.

Потенциал сурьмяного электрода является потенциалом электрода сурьма — окись сурьмы. Потенциал таких электродов находится в зависимости от концентрации водородных ионов раствора и определяется уравнением

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg [H^+].$$

Из уравнения следует, что электродный потенциал сурьмяного электрода изменяется с изменением концентрации водородных ионов так же, как и для водородного электрода.

Сурьмяный электрод вполне пригоден для применения в качестве индикаторного при потенциометрическом проведении реакций нейтра-

лизации и осаждения, а также при определении pH растворов. Он отличается гораздо большей простотой и удобством в обращении, чем водородный и хингидронный электрод и, кроме того, может быть применен при анализе растворов, содержащих некоторые электродные яды (сульфиды, цианиды), которые нарушают правильную работу водородного и хингидронного электродов.

Область применения сурьмяного электрода значительно шире, чем хингидронного (от 0 до 12 pH).

Уступая водородному и хингидронному электроду по точности при определения концентрации H^+-ионов, сурьмяный электрод для потенциометрических анализов является более удобным и не менее надежным, в особенности для серийной работы в заводских условиях.

Методы изготовления сурьмяных электродов подразделяются на две группы:

1) изготовление сплошных (литых) сурьмяных стержней,
2) электролитическое осаждение сурьмы на металл (платину, никель).

Изготовление литых сурьмяных электродов

В трубочку из тугоплавкого стекла диаметром 4 *мм*, запаянную с одного конца, помещают небольшое количество порошка сурьмы и расплавляют ее на пламени паяльной горелки, повторяя это несколько раз, пока не получится столбик высотой 4—5 *см*. В расплавленную массу погружают конец медной проволоки, которая по охлаждении оказывается впаянной в сурьму и служит подводящей при измерениях.

Трубку с одного конца слегка растягивают, прикасаясь к ней другой стеклянной трубочкой, после чего сурьмяный стержень освобождают от стекла быстрым погружением в воду.

Электрод тщательно отполировывают сперва наждачной бумагой, а затем фильтровальной. С удлиненного конца сурьмяный стержень впаивают в стеклянную трубочку нитролаком. Вся остальная активная часть поверхности должна быть целиком погружена в исследуемый раствор.

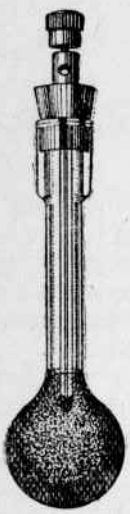
Еще проще изготовить сурьмяный стержень следующим образом. Порошок сурьмы, полученный растиранием в фарфоровой ступке кусковой сурьмы, расплавляют в фарфоровом тигле в электропечи с температурой 800—850°; расплавленную массу выливают в полированную металлическую трубочку диаметром около 0,5 *см* и высотой 4—5 *см*. Поверхность сурьмяного стержня при этом способе получается зеркально ровная, без выбоин и пузырьков. Стержень отполировывают сперва наждачной, затем фильтровальной бумагой и впаивают в стеклянную трубочку нитролаком.

Изготовление сурьмяных электродов электролитическим покрытием платины слоем сурьмы

Толстую платиновую проволоку длиной 1 *см* впаивают в стеклянную трубочку и покрывают электролитически ртутью из 2%-ного раствора $HgCl_2$ при силе тока 0,4—1 mA в течение 2 мин.

Амальгамированную платиновую проволоку осторожно высушивают умеренным нагреванием и опускают в 25%-ный раствор $SbCl_3$ в сухом ацетоне. В тот же раствор в качестве анода погружают сурьмяную палочку так, чтобы она отстояла от амальгамированной проволочки примерно на 2 *мм*, после чего в течение 30 мин. пропускают ток в 0,6—2,2 mA. После электролиза электрод промывают сухим ацетоном и в заключение поляризуют в течение нескольких минут в подкисленной серной кислотой воде с платиновым катодом при напряжении между клеммами в 4 V.

Стеклянный электрод. Стеклянный электрод (фиг. 54) представляет собой стеклянный тонкостенный шарик, изготовленный из специального сорта стекла определенного состава. Если такой шарик наполнить раствором с одной концентрацией H^+-ионов и погрузить в раствор с другой концентрацией H^+-ионов, то на стенках шарика (внутренней и внешней) возникает ЭДС, которая зависит от разности концентраций водородных ионов в жидкостях, граничащих со стенками шарика. Когда концентрация H^+-ионов внутри электродной жидкости известна, то концентрацию H^+-ионов внешнего исследуемого раствора можно вычислить, измерив разность потенциалов. Следовательно, тонкая стеклянная пленка ведет себя, как электрод, обратимый по отношению к H^+-ионам, т. е. как водородный электрод.



Фиг. 54. Стеклянный электрод.

Стеклянный электрод по сравнению с другими электродами обладает большими преимуществами: он совершенно нечувствителен по отношению к ядам, большинству органических веществ, тяжелым металлам, а также к окисляющим и восстанавливающим веществам.

До недавнего времени измерения со стеклянным электродом были сопряжены со значительными трудностями. Вследствие большого внутреннего сопротивления стеклянного электрода измерение его потенциала требовало сложных, дорого стоящих электростатических приборов — бинантных, квадрантных и струнных электрометров, включаемых в обычную компенсационную схему Поггендорфа в качестве нулевых приборов или применяемых непосредственно для прямого отсчета ЭДС.

Стремление упростить технику работы и применить общеупотребительные измерительные приборы для измерения потенциалов стеклянного электрода привело к использованию ламповых потенциометров, основанных на усилении тока от стеклянного электрода с помощью катодной (электронной) лампы с последующей передачей его на чувствительный гальванометр.

В настоящее время стеклянный электрод с успехом применяется как в исследовательской работе, так и в производственных условиях, в том числе при автоматическом непрерывном контроле и регулировании производственных процессов по величине pH.

Электроды, применяемые при реакциях окисления-восстановления

Если чистую проволоку из платины или какого-либо другого химически стойкого металла, например золота, погрузить в раствор, содержащий ионы двух- и трехвалентного железа, то такой электрод приобретает относительно раствора потенциал, величина которого зависит от соотношения концентраций названных ионов.

Для рассматриваемого случая формула Нернста имеет вид

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{1} \lg \frac{[Fe^{\cdots}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]};$$

если $$[Fe^{\cdots}] = [Fe^{\cdot\cdot}],$$

то $$E = E_0,$$

где E_0 — нормальный потенциал.

Нормальным окислительно-восстановительным потенциалом называется потенциал, который возникает на платиновом электроде, погруженном в раствор, содержащий равные концентрации ионов определяемого металла в высшей и низшей степени окисления.

Для общего случая окислительно-восстановительных реакций потенциал электрода определяется формулой

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{высш.}]}{[\text{низш.}]},$$

где индексы [высш.] и [низш.] означают концентрации ионов определяемого металла в высшей и низшей степени окисления.

Во многих случаях окислительно-восстановительных реакций потенциал зависит не только от концентрации ионов металла в высшей и низшей степени окисления, но и от концентрации ионов водорода в растворе.

Значения нормальных потенциалов некоторых окислительно-восстановительных процессов приведены в табл. 13.

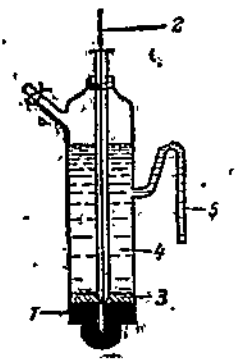
Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы

Таблица 13

Реакция	E_0 в вольтах
$Co^{+++} + e = Co^{++}$	+1,82
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4'' + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,63
$MnO_4' + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	+1,58
$MnO_4' + 8H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$	+1,58
$Ce^{++++} + e = Ce^{+++}$	+1,45
$ClO_3' + 6H^+ + 6e = Cl' + 3H_2O$	+1,45
$BrO_3' + 6H^+ + 6e = Br' + 3H_2O$	+1,45
$ClO_4' + 8H^+ + 8e = Cl' + 4H_2O$	+1,35
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{++} + 2H_2O$	+1,23
$\frac{1}{2}Cr_2O_7'' + 7H^+ + 3e = Cr^{+++} + \frac{7}{2}H_2O$	+1,3
$JO_3' + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}J_2 + 3H_2O$	+1,20
$JO_3' + 6H^+ + 6e = J' + 3H_2O$	+1,09
$NO_3' + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+0,94
$Hg^{++} + e = \frac{1}{2}Hg_2^{++}$	+0,90
$Fe^{+++} + e = Fe^{++}$	+0,78
$SbO_4''' + 2H^+ + 2e = SbO_3''' + H_2O$	+0,75
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se + 3H_2O$	+0,74
$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e + C_6H_4O_2H_2$ (хингидронный электрод)	+0,70
$AsO_4''' + 2H^+ + 2e = AsO_3''' + H_2O$	+0,57
$MoO_3 + 4H^+ + 2e + MoO^{+++} + 2H_2O$	+1,5
$Fe(CN)_6''' + e = Fe(CN)_6''''$	+0,49
$UO_2SO_4 + 4H^+ + SO_4'' + 2e = U(SO_4)_2 + 2H_2O$	+0,36
0,1*N* каломелевый электрод	+0,333
1,0*N* каломелевый электрод	+0,280
$Cu^{++} + e = Cu^+$	+0,17
$Sn^{++++} + 2e = Sn^{++}$	+0,15
$Ti^{++++} + e = Ti^{+++}$	+0,04
$MoO_3 + 6H^+ + 3e = Mo^{+++} + 3H_2O$	+0,0
$CO_2 + H^+ + e = \frac{1}{2}H_2C_2O_4$	−0,20
$V^{+++} + e = V^{++}$	−0,20
$Cr^{+++} + e = Cr^{++}$	−0,41

При реакциях окисления-восстановления в качестве индикаторных электродов применяют платиновые.

Величина скачка потенциала при потенциометрическом проведении реакций окисления-восстановления зависит, как и в других случаях, от степени изменения концентрации в точке эквивалентности.



Фиг. 55. Каломелевый полуэлемент.

Отсюда следует, что более энергичный окислитель или восстановитель при одинаковых условиях титрования вызывает в эквивалентной точке больший скачок потенциала, чем более слабый.

При титровании смеси двух окислителей наблюдаются два скачка потенциала, причем первым восстанавливается более сильный окислитель.

Величина скачка потенциала в обеих эквивалентных точках, т. е. отчетливость и точность титрования, зависит от разности нормальных окислительно-восстановительных потенциалов, присутствующих в растворе окислителей и выбранного восстановителя.

Титрование возможно в том случае, когда разность нормальных потенциалов между наименее активным окислителем, присутствующим в растворе, и выбранным восстановителем не менее 400—500 mV.

Примеры, приведенные в практической части этого сборника, подтвердят справедливость этого правила.

Электроды сравнения

Кроме индикаторного электрода, непосредственно реагирующего на концентрацию определяемых ионов, при потенциометрическом титровании требуется еще «электрод сравнения», по отношению к которому измеряется потенциал индикаторного электрода. Наиболее употребительным электродом сравнения является каломелевый.

Каломелевый электрод (фиг. 55) состоит из ртути, слоя пасты из Hg_2Cl_2 над ней и раствора хлористого калия определенной концентрации, насыщенного каломелью.

$$Hg\,/Hg_2Cl_2/\,KCl,\ \text{насыщенный}\ Hg_2Cl_2$$

Каломелевый электрод представляет собой электрод второго рода, так как потенциал ртути в растворе хлористого калия, насыщенного каломелью, зависит не только от концентрации ионов Hg^{++}, но также от концентрации ионов Cl^- (см. выводы на стр. 393), т. е. от концентрации хлористого калия.

Потенциалы различных каломелевых электродов, отнесенные к нормальному водородному электроду, равны:

Насыщенный каломелевый электрод 250,3 mV
1 *N* каломелевый электрод 286,4 mV
0,1 *N* каломелевый электрод 338,0 mV

Приготовление каломелевого электрода. Слой чистой ртути *1* помещают на дно электродного сосуда. В ртуть погружают платиновый контакт *2*, впаянный в стеклянную трубку. На ртуть помещают слой *3*, состоящий из ртутнокаломелевой пасты. Эта смесь может быть получена растиранием ртути и каломели в ступке таким образом, чтобы ртуть пришла в мелкораздробленное состояние. Остальная часть электродного сосуда заполняется раствором KCl определенной концентрации путем всасывания его через трубку *5*. Так как раствор KCl дол-

жен быть насыщен каломелью, то перед употреблением его некоторое время взбалтывают с ртутнокаломелевой пастой.

Электрод из сернокислой закиси ртути состоит из ртути, помещаемой на дно электродного сосуда, и слоя пасты в 5—6 *мм* из сернокислой закиси ртути, в контакте с раствором 2*N* серной кислоты. Приготовляется этот электрод аналогично каломелевому

$$Hg|[Hg_2SO_4]\,2N\text{-}H_2SO_4$$

Биметаллические системы электродов

В настоящее время изучено большое количество систем, которые состоят из двух несходных металлических электродов.

Сущность применения их основана либо на том, что в конечной точке титрования возникает внезапная поляризация или, наоборот, деполяризация одного из электродов, вызывающая резкое смещение потенциала данного электрода относительно другого, либо на том, что в процессе титрования потенциал одного электрода отстает от потенциала другого; это отставание и создает разность потенциалов, которая становится максимальной в эквивалентной точке.

В зависимости от типа реакции применяется та или иная биметаллическая система электродов.

Таким образом существуют биметаллические электроды для реакций осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования и нейтрализации.

Здесь мы не имеем возможности останавливаться подробно на рассмотрении каждой пары[1].

Отметим только те биметаллические системы, которые встретятся нам ниже.

Для определения марганца наиболее удобной является система платина — вольфрам или платина — графит; для определения хрома и ванадия четкое титрование и хорошие результаты получаются при применении системы платина — вольфрам.

Вольфрамовый электрод применяется в виде проволоки диаметром 0,5 *мм*, которая навивается спиралью на стеклянную палочку.

Графитовый электрод может быть приготовлен из обыкновенного канцелярского карандаша. Для отделения графита от дерева карандаш помещается в стакан с горячей водой, тогда дерево легко отделяется.

Графитовый стержень осторожно прокаливают до полного удаления связующего вещества. Верхний слой графитового электрода покрывают слоем оловянного припоя, к которому легко припаивается подводящая медная проволока.

В системе платина — графит индикаторным электродом является платина, а графит — электродом сравнения.

Потенциал графитового электрода в процессе титрования отстает от потенциала платинового электрода. Так как платиновый электрод концентрационно правильно реагирует на определяемые ионы, а графитовый не реагирует на них, то образующаяся в системе платина — графит разность потенциалов достигает максимальной величины около эквивалентной точки.

Это положение можно доказать, если при потенциометрическом проведении какой-либо реакции поочередно применить в качестве индикаторного графитовый и платиновый электрод, пользуясь в обоих случаях в качестве электрода сравнения каломелевым.

---

[1] Подробный материал см. в книге «Physikalische Methoden der analytischen Chemie» под редакцией Böttger, часть III.

Так например, при титровании перманганата солью Мора с обоими электродами поочередно получается кривая, которая наглядно показывает отставание потенциала графитового электрода от платинового (фиг. 56).

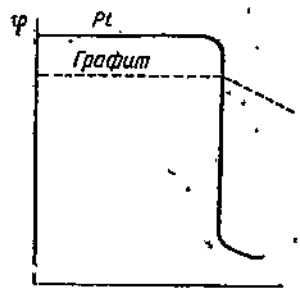
Так как аналогичная картина наблюдается при сопоставлении кривых титрования для платины и палладия в качестве индикаторных электродов, то отсюда следует, что система платина — графит действует так же, как платина — палладий, т. е. является биметаллической системой электродов.

Ниже отмечены особенности в проведении опыта, которые диктуются применением биметаллических электродов.

3. ТЕХНИКА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Компенсационный метод Поггендорфа

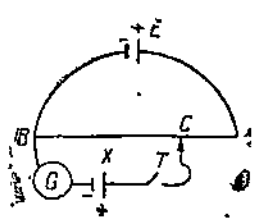
Задача потенциометрического титрования сводится к определению потенциала индикаторного электрода и улавливанию момента резкого изменения потенциала. Потенциал индикаторного электрода можно измерить, создав гальванический элемент из индикаторного электрода, исследуемого раствора и стандартного электрода и измерив ЭДС этого элемента.



Фиг. 56. Кривая титрования перманганата солью Мора с применением двух электродов — графитового и платинового.

Изменение ЭДС в процессе потенциометрического титрования точно соответствует изменению потенциала индикаторного электрода, так как потенциал стандартного электрода в процессе титрования остается неизменным.

Классическим методом измерения разности потенциалов и ЭДС гальванических элементов является компенсационный метод Поггендорфа. Метод заключается в том, что неизвестная разность потенциалов уравновешивается противоположно направленной известной; этот принцип иллюстрируется схемой, показанной на фиг. 57.



Фиг. 57. Схема прибора Поггендорфа.

AB — проволока; *C* — скользящий контакт; *E* — аккумулятор; *G* — гальванометр; *T* — прерыватель; *X* — ЭДС, подлежащая определению.

Напряжение от аккумулятора *E* падает вдоль измерительного мостика *AB*, представляющего проволоку одинакового по всей длине поперечного сечения, закрепленную на деревянной линейке с делениями.

Навстречу источнику ЭДС *E* включается гальванический элемент *X*, образуемый индикаторным электродом, опущенным в исследуемый раствор, и сравнительным электродом.

Для уменьшения поляризации измеряемого гальванического элемента *X* в цепь BGXC включают прерыватель *T*, которым только на короткое время замыкают цепь.

В цепи *BGXC* имеются две ЭДС: E_{CB} между *C* и *B* и E_x, направленные одна навстречу другой.

Для измерения ЭДС исследуемого элемента скользящий контакт *C* передвигают вдоль проволоки *AB* до тех пор, пока гальванометр *G* не покажет отсутствия тока в цепи *BGXC* при замкнутом ключе *T*. В этом случае неизвестная ЭДС E_x компенсируется равной ей ЭДС E_{BC}.

При сдвиге движка в ту или иную сторону от положения компенсации стрелка гальванометра G должна отклоняться в противоположные стороны.

При равномерном сечении измерительной проволоки BA $E_{BC}=E\frac{BC}{BA}$, а так как $E_x=E_{BC}$, то $E_x=E\frac{BC}{BA}$.

В том случае, если значение E заранее неизвестно, его можно определить при помощи той же схемы, включая вместо X нормальный элемент Вестона с точно известной ЭДС E_0. Если обозначить положение движка, соответствующее компенсации нормального элемента через C', тогда $E_0=E\frac{BC'}{BA}$ или $E=E_0\frac{BA}{BC'}$; $E_x=E\frac{BC}{BA}=$ $=E_0\frac{BA}{BC'}\cdot\frac{BC}{BA}$; $E_x=E_0\frac{BC}{BC'}$; так как ЭДС элемента Вестона $E_0=1{,}018$ V, то, следовательно, для вычисления неизвестной ЭДС E_x достаточно знать отношения отрезков мостика $\frac{BC}{BC'}$, при которых наступает компенсация для нормального элемента и исследуемого.

Аппаратура

1. Измерительный мостик — проволока с одинаковым поперечным сечением по всей длине, натянутая на деревянную линейку с делениями и снабженная подвижным контактом.
2. Аккумулятор с напряжением 2 V.
3. Нормальный элемент Вестона; ЭДС элемента Вестона = 1,018 V.
4. Ключ с прерывателем.
5. Чувствительный гальванометр ($1°=10^{-6}$ V).
6. Переключатель.
7. Мешалка типа Фишер.

Для выполнения потенциометрического титрования по компенсационному методу исследуемый раствор помещается в стакан для титрования. В раствор погружается индикаторный электрод и одно колено электролитического ключа, соединяющего индикаторный электрод с электродом сравнения. Электролитический ключ представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром не больше 2 *мм*, согнутую дважды под прямым углом и наполненную раствором KCl.

Во избежание диффузии титруемого раствора колено ключа, погружаемое в стакан, в котором проводят титрование, закрывают снизу пробочкой из фильтровальной бумаги.

Второе колено ключа погружают в соединительный сосудик, наполненный раствором KCl той же концентрации, что и применяемый каломелевый электрод.

В тот же соединительный сосудик погружают и носик каломелевого электрода. Раствор в стакане перемешивают мешалкой; реагент, которым титруется исследуемый раствор, приливают из бюретки.

Прибавляя титрующий раствор равными порциями к испытуемому раствору, определяют после каждого прибавления ЭДС полученного таким образом элемента, находя точку компенсации на мостике.

Для простоты и удобства вместо величин потенциалов могут быть использованы пропорциональные им отрезки мерной проволоки в миллиметрах между местами ответвления.

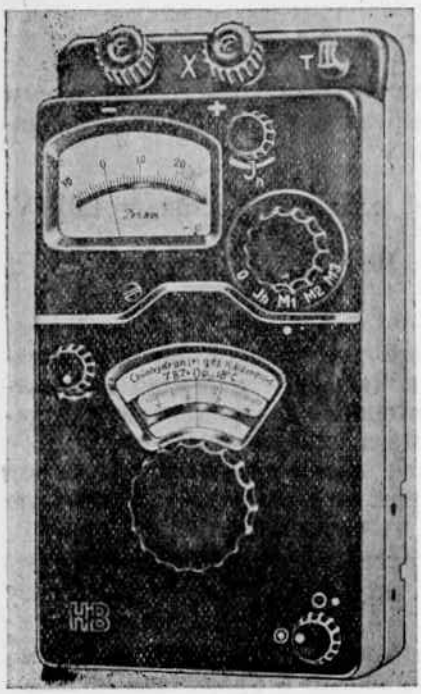
Если обозначить минимальные добавки реагента через ΔC, а отрезки мерной проволоки между двумя соседними точками компенсации (пропорциональные изменению ЭДС) через Δl, то после каждой

добавки ΔC *мл* реактива можно вычислить $\frac{\Delta l}{\Delta C}$, характеризующее изменение ЭДС цепи, приходящееся на 1 *мл*.

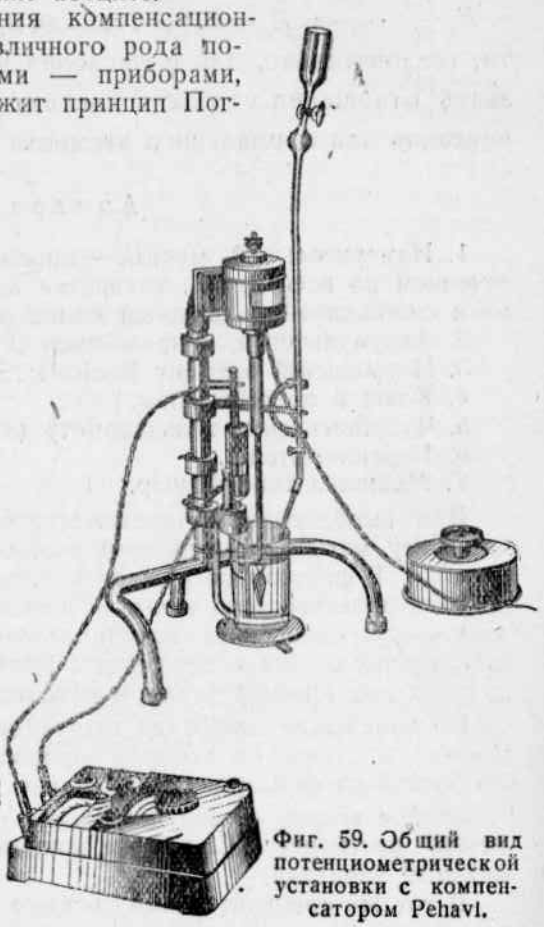
Конец титрования определяется по максимальной величине $\frac{\Delta l}{\Delta C}$.

Ход титрования становится нагляднее, если изобразить его графически, откладывая на оси ординат величины ЭДС (или пропорциональные им числа делений мостика, соответствующие моментам компенсации), а на оси абсцисс количество миллилитров реагента. Для каждой реакции получают характерную кривую с более или менее резко выраженным скачком потенциала. Необходимое для окончания реакции число миллилитров титрованного раствора узнают, опуская перпендикуляр из точки перегиба кривой на линию абсцисс.

На практике для проведения компенсационного титрования пользуются различного рода потенциометрами и компенсаторами — приборами, в основе устройства которых лежит принцип Поггендорфа.



Фиг. 58. Компенсатор Pehavi фирмы Hartman — Brown.



Фиг. 59. Общий вид потенциометрической установки с компенсатором Pehavi.

Один из таких компенсаторов фирмы Hartmann—Braun, компенсатор Pehavi, приспособленный в частности для измерения pH, изображен на фиг. 58. Общий вид потенциометрической установки с применением компенсатора Pehavi показан на фиг. 59.

В настоящее время в связи с широким использованием стеклянных электродов, обладающих большим внутренним сопротивлением порядка 10^5 $\mu\Omega$, распространение получили ламповые потенциометры, основанные на усиливающем действии катодной лампы, к полюсам которой присоединяется измеряемая цепь со стеклянным электродом. Устрой-

ство современных ламповых потенциометров очень разнообразно, но большей частью также основано на компенсационном принципе Поггендорфа.

Некомпенсационный метод

Компенсационный метод Поггендорфа не может быть применен для массового анализа в заводской лаборатории вследствие того, что титрование компенсационным методом весьма длительно.

Более удобным в смысле практического выполнения, простоты и дешевизны аппаратуры является некомпенсационный метод. Сущность некомпенсационного метода состоит в непосредственном улавливании на милливольтметре скачка потенциала, соответствующего эквивалентной точке. Сама возможность титрования некомпенсационным путем основывается на том, что при потенциометрическом титровании абсолютное значение ЭДС элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения, не имеет значения, а следовательно, и необходимость измерения ЭДС в процессе титрования исключается.

Развитию и внедрению в практику некомпенсационных методов титрования способствовало распространение высокочувствительных гальванометров, позволяющих включать в цепь значительные сопротивления и тем понижать силу тока, текущего через измерительный элемент.

Опыт проводится таким образом, что по мере приливания титрующего раствора следят за изменением показаний милливольтметра, так как отклонение стрелки его пропорционально изменению ЭДС, а следовательно, и концентрации. Наибольшее отклонение стрелки от прибавления одной-двух капель раствора указывает конец титрования.

Аппаратура

Сосуд для титрования. Сосуд для титрования представляет стаканчик диаметром 5 *см* и высотой 12 *см*. Сверху он закрывается эбонитовой пробкой с шестью отверстиями. Через одно проходит индикаторный электрод, через другое — кончик бюретки, через третье — мешалка, через четвертое — электролитический ключ. Последний наполнен раствором KCl и соединяет титрующий раствор через промежуточный, наполненный KCl, сосудик с нормальным каломелевым электродом; пятое и шестое отверстия служат для входа и выхода инертного газа, пропускаемого, если этого требует опыт, через раствор во время титрования.

Индикаторный прибор. В качестве индикаторного прибора для потенциометрических титрований можно применять милливольтметры со шкалой на 16—17 mV (пирометры ВОТИ), а также круглые гальванометры Ленинградского института физического приборостроения.

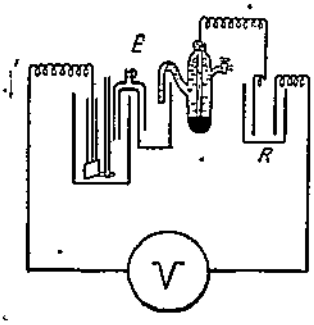
Дополнительное сопротивление. Для того, чтобы стрелка индикаторного прибора при некомпенсационном потенциометрическом титровании заняла к началу титрования соответствующее положение, при котором она делает наиболее отчетливый скачок по достижении эквивалентной точки, необходимо включить в цепь дополнительное сопротивление.

Величина требуемого сопротивления определяется опытным путем и зависит от подобранной для данной реакции пары электродов и индикаторного прибора. Обычно требуется сопротивление порядка 20 000—50 000 Ω.

Наиболее простым и доступным является жидкостное сопротивление, т. е. стеклянный стакан, наполненный 0,05 *N* раствором $CuSO_4$. Через

пробку, закрывающую стакан, в раствор вводят две медных проволоки, закрепленные клеммами. Одна проволока в верхней части изолирована стеклянной трубкой. Меняя расстояние между проволоками — опуская и поднимая изолированную проволоку — можно подобрать наиболее удобное положение стрелки на шкале вольтметра, необходимое для лучшего наблюдения за изменением потенциала при титровании. Подвижная проволока после этого накрепко закрепляется клеммой.

Мешалки. Во время потенциометрического титрования раствор следует равномерно и энергично перемешивать. Это достигается при помощи небольшого мотора, приводящего в движение стеклянную мешалку. К штативу, на котором посажен мотор, приспосабливают два держателя — для титрационного стакана и для бюретки.



Фиг. 60. Схема некомпенсационной установки.

E — элемент; *R* — жидкостное сопротивление; *V* — измерительный прибор.

Электроды. О типах индикаторных электродов и электродов сравнения, а также о способах их приготовления см. выше.

Провода. Для соединения отдельных частей потенциометрической системы лучше всего пользоваться звонковой проволокой или мягким радиошнуром.

Схема некомпенсационной установки показана на фиг. 60. Для проведения опыта элемент *E*, которым является титруемый раствор с погруженным в него индикаторным электродом и электродом сравнения, через жидкостное сопротивление *R* присоединяется к полюсам измерительного прибора *V*. Подобрав соответствующее сопротивление, дают стрелке вольтметра занять определенное положение в правой половине шкалы. Раствор энергично перемешивают мешалкой и из бюретки приливают к нему титрующий (стандартный) раствор. В начале титрования стрелка либо покоится, либо незначительно смещается влево. В конечный момент титрования стрелка вольтметра резко отклоняется без возврата в первоначальное положение.

4. ИНСТРУКЦИИ

Потенциометрическое определение железа в алюминиевых сплавах типа дуралюмин

Сущность метода состоит в титровании предварительно отделенного от меди и окисленного трехвалентного железа раствором $TiCl_3$ до скачка потенциала, соответствующего количественному восстановлению окисного железа в закисное.

Реакция протекает по уравнению

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ti^{\cdot\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).

2. Стандартный раствор $FeCl_3$: 27 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 2 *л* воды, подкисленной 50 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84. Титр раствора устанавливают для большей точности двумя методами: методом Циммерман-Рейнгардта и весовым.

3. Рабочий раствор $TiCl_3$: 110 *мл* 15%-ного раствора $TiCl_3$ разбавляют до объема 2 *л*; крепость полученного раствора примерно 0,05*N*.

Титр раствора $TiCl_3$ устанавливают по стандартному раствору железа. Для этого 10 *мл* раствора $FeCl_3$ подкисляют 10—15 *мл* серной кислоты (1 : 5), нагревают до 70° и потенциометрически титруют до скачка потенциала. Расчет производят по формуле

$$T_{Fe}^{TiCl_3} = \frac{a}{b},$$

где a — количество железа, содержащееся в 10 *мл* стандартного раствора $FeCl_3$, в *г*;

b — количество раствора $TiCl_3$, израсходованного на титрование.

Ход анализа

1 *г* стружек растворяют при нагревании в 30 *мл* серной кислоты (1 : 5). Для того чтобы по мере выпаривания раствора концентрация серной кислоты не увеличивалась, раствор время от времени доливают горячей водой до первоначального объема.

Нерастворившуюся медь отфильтровывают, собирая фильтрат в стакан для потенциометрического титрования. Осадок металлической меди на фильтре хорошо промывают горячей водой. Железо, содержащееся в фильтрате в закисной форме, окисляют раствором перманганата в окисное. Для этого к нагретому раствору прибавляют по каплям 0,05 *N* раствор перманганата до слаборозового неисчезающего окрашивания. Небольшой избыток перманганата разрушают кипячением до исчезновения розовой окраски.

Охлажденный раствор потенциометрически титруют раствором $TiCl_3$ до скачка потенциала.

Содержание железа рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{a \cdot T_{Fe} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора $TiCl_3$, затраченного на титрование железа, в *мл*;

T_{Fe} — титр раствора $TiCl_3$, выраженный в граммах железа;

m — навеска в *г*.

Потенциометрическое определение железа и меди в алюминиевых сплавах типа дуралюмин

Сущность метода состоит в последовательном потенциометрическом титровании сернокислых окисных солей железа и меди раствором $CrSO_4$ без предварительного отделения других компонентов сплава. Первым количественно восстанавливается железо. Реакция протекает по уравнению

$$Fe^{+++} + Cr^{++} = Fe^{++} + Cr^{+++}$$

В эквивалентной точке восстановления наблюдается большой скачок потенциала. Последующее титрование меди раствором $CrSO_4$ производится в присутствии бромистого калия, который позволяет количественно восстанавливать окисную медь до одновалентной благодаря образованию труднорастворимого белого осадка бромистой закиси меди.

Реакции протекают по уравнениям

$$Cu^{++} + Cr^{++} = Cu^{+} + Cr^{+++}$$

$$Cu^{+} + Br^{-} \rightleftarrows CuBr\downarrow$$

В момент количественного восстановления меди до одновалентной наступает второй скачок потенциала.

Необходимые растворы

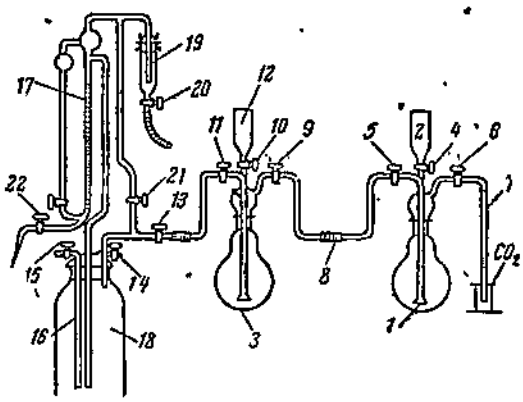
1. Смесь кислот: 100 *мл* азотной уд. в. 1,4, 300 *мл* соляной уд. в. 1,19, 600 *мл* серной (1 : 3).

2. Серная кислота (1 : 5).

3. Стандартный раствор трехвалентного железа: 20 *г* $Fe_2(SO_4)_3$ растворяют в 2 *л* воды, подкисленной 100 *мл* серной кислоты (уд. в. 1,84); содержание железа определяют как методом Циммерман-Рейнгардта, так и весовым.

4. Стандартный раствор меди: 25 *г* $CuSO_4$ растворяют в 2 *л* воды; содержание меди определяют электролизом.

5. Рабочий раствор $CrSO_4$: 45 *г* чистого, дважды перекристаллизованного бихромата калия кипятят с 200 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. до прекращения выделения хлора (проба на иодокрахмальную бумажку). Дальнейшее восстановление полученного раствора хлорида трехвалентного хрома ($CrCl_3$) в хлорид двухвалентного хрома $CrCl_2$ приводится в приборе, изображённом на фиг. 61.



Фиг. 61. Прибор для восстановления раствора $CrCl_3$ в раствор $CrCl_2$.

1 и *3* — колбы; *8* — каучуковая трубка; *2* и *12* — воронки; *4, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 20, 21, 22* — краны; *7, 16* — трубки; *17* — бюретка; *18* — стеклянный сосуд; *19* — бунзеновский клапан.

На дно колбы *1* помещают чистый для анализа гранулированный цинк и через воронку 2 вводят в колбу раствор $CrCl_3$. Колбу *1* отъединяют от колбы *3*. Непрерывно пропуская CO_2 через сифонную трубку колбы *1* в направлении 5—1—6—7, время от времени приливают небольшими порциями крепкую соляную кислоту через воронку *2*.

Полное восстановление наступает минут через 40—50 и определяется по красивой сине-голубой окраске раствора. Тогда закрывают краны *5* и *6*, доступ CO_2 из баллона временно прекращают. Колбу *1* соединяют с колбой *3* маленькой каучуковой трубкой *8*; баллон присоединяется к трубке *7* через промывные склянки Дрекселя, из которых одна наполнена щелочным раствором пирогаллола, другая — дестиллированной водой.

Под током углекислоты в направлении справа налево при открытых кранах *6, 5, 9, 10* раствор $CrCl_2$ фильтруется через стеклянный фильтр колбы *1* и переводится в колбу *3*, куда предварительно наливают избыток насыщенного, прокипяченного раствора ацетата натрия. При этом выпадает темнокрасный осадок ацетата хрома. Затем кран *10* закрывают, открывают кран *11* и маточный раствор под давлением CO_2 в том же направлении отсасывают через стеклянный фильтр колбы *3*, осадок же ацетата хрома и фильтром задерживается. Последний многократно промывают прокипяченной водой небольшими порциями (так как растворимость ацетата хрома в воде довольно велика) до полноты удаления ионов Cl' (проба на $AgNO_3 + HNO_3$).

Затем колбу *3* соединяют маленькой каучуковой трубочкой с прибором для хранения солей двухвалентного хрома. Через воронку *12* в колбу *3* вводят 25%-ную серную кислоту, приготовленную на прокипяченной воде. Ацетат хрома растворяется в серной кислоте с обра-

зованием сульфата хрома. Под давлением CO_2 в направлении справа налево при открытых кранах *9, 11, 13, 14* раствор $CrSO_4$ переводят в трехлитровую склянку для хранения. Последнюю предварительно наполняют до трех четвертей объема прокипяченной в течение нескольких часов водой. Оставшуюся часть объема дополняют 25%-ной серной кислотой. Затем краны *13* и *14* закрывают; баллон присоединяют к трубке *16* и при открытых кранах *15* и *14* раствор в приборе тщательно перемешивают пузырьками CO_2. После перемешивания краны *15* и *14* закрывают. Сосуд для хранения $CrSO_4$ отъединяют от баллона и через промывные склянки Дрекселя, из которых одна наполнена щелочным раствором пирогаллола, другая — водой, присоединяют к аппарату Киппа краном *13*.

Устройство прибора для хранения и принцип его работы состоят в следующем. Бюретку *17* наполняют раствором, находящимся в склянке *18*, всасывая его через бунзеновский клапан *19* при открытом кране *20* и закрытых кранах *21* и *22*. После наполнения бюретки *17* открывают кран *21* и закрывают кран *20*. Под давлением водорода в аппарате Киппа раствор спускается из бюретки при открывании кранов *13* и *22*.

Титр раствора $CrSO_4$ устанавливают либо по стандартным растворам $Fe_2(SO_4)_3$ и $CuSO_4$, либо по нормали.

Для установки титра по железу отбирают пипеткой 1 *мл* стандартного раствора $Fe_2(SO_4)_3$, подкисляют 30 *мл* серной кислоты (1 : 5) и при комнатной температуре потенциометрически титруют раствором $CrSO_4$. Кислород, растворенный в титруемом растворе, удаляют до начала опыта путем «предвосстановления» (см. ход анализа). Расчет производят по формуле

$$T^{CrSO_4}_{Fe} = \frac{a}{b},$$

где a — количество железа, содержащегося в 1 *мл* стандартного раствора $Fe_2(SO_4)_3$, в *г*;

b — количество раствора $CrSO_4$, затраченного на титрование, в *мл*.

Для установки титра $CrSO_4$ по меди отбирают пипеткой 10 *мл* стандартного раствора $CuSO_4$, подкисляют 30 *мл* серной кислоты (1 : 5), добавляют 0,8 *г* KBr и потенциометрически титруют раствором $CrSO_4$. До начала опыта, перед прибавлением KBr, растворенный кислород удаляют предвосстановлением (см. ход анализа). Расчет производят по формуле

$$T^{CrSO_4}_{Cu} = \frac{c}{d}$$

где c — количество меди, содержащейся в 10 *мл* стандартного раствора $CuSO_4$, в *г*;

d — количество раствора $CrSO_4$, затраченного на титрование, в *мл*.

Установка титра $CrSO_4$ по нормали производится так же, как и самый анализ рабочих образцов (см. ход анализа).

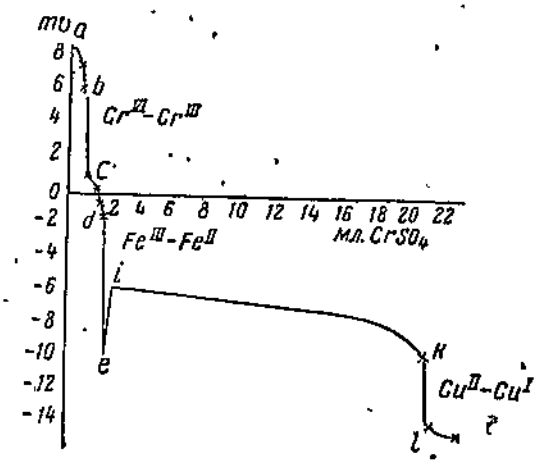
Ход анализа

1 *г* стружек осторожно растворяют в 30 *мл* смеси кислот в стакане емкостью 250—300 *мл*. Раствор упаривают до выделения паров SO_3 в течение 2—3 мин. для полного удаления азотной и соляной кислот. Образовавшиеся в результате упаривания сернокислые соли растворяют в 40 *мл* серной кислоты (1 : 5) при нагревании.

Если сплав содержит много кремния, последний отфильтровывают; фильтрат собирают в стакан для потенциометрического титрования,

упаривают до объема 30—40 *мл*, охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором $CrSO_4$. Индикаторным электродом является платина, электродом сравнения — $Hg/Hg_2SO_4/2NH_2SO_4$.

Само титрование проводится в следующей последовательности. Перед началом опыта из титрационного стакана вытесняется воздух током углекислоты в течение 2—3 мин., к раствору прибавляют 4—5 *мл* $CrSO_4$ для поглощения растворенного кислорода. Спустя 1—2 мин. прилитый раствор $CrSO_4$ окисляют небольшим избытком $K_2Cr_2O_7$ при потенциометрическом контроле. Вся эта предварительная операция носит название «предвосстановления». Затем, не прекращая пропускания тока углекислоты до конца опыта, приступают к собственно титрованию.



Фиг. 62. Кривая титрования железа и меди в алюминиевых сплавах.

Первый скачок потенциала наступает в точке эквивалентности избытка $K_2Cr_2O_7$. Второй скачок потенциала наступает в момент количественного восстановления Fe^{+++} в Fe^{++}. После наступления второго скачка потенциала прибавляют в солях 0,7—0,8 *г* бромистого калия (при этом потенциал электрода резко смещается, что не оказывает, однако, влияния на дальнейшее титрование) и, продолжая приливать раствор $CrSO_4$ до третьего скачка потенциала, восстанавливают Cu^{++} и Cu^{+}, которая осаждается в виде белого осадка бромистой закиси меди.

Кривая титрования изображена на фиг. 62.

На участке *ab* идет восстановление бихромата. В точке *b* наступает первый скачок потенциала *bc*, соответствующий восстановлению Cr^{VI} в Cr^{III}. За восстановлением избыточного бихромата начинается восстановление окисного железа, которое протекает на участке *cd*. К концу восстановления железа знак заряда индикаторного электрода меняется, что требует переключения полюсов вольтметра. В точке *d* наступает большой скачок потенциала *de*, соответствующий количественному восстановлению Fe^{+++} в Fe^{++}.

В этот момент прибавляют KBr, потенциал электрода смещается в точку *i*. На участке *ik* происходит при почти постоянном потенциале осаждение бромистой закиси меди. В точке *k* наступает третий скачок потенциала *kl*, соответствующий восстановлению Cu^{++} в Cu^{+}.

Содержание железа определяется по формуле

$$\% \ Fe = \frac{a \cdot T_{Fe} \cdot 100}{m},$$

где a — количество раствора $CrSO_4$, затраченного на титрование железа (между первым и вторым скачком потенциала), в *мл*;
T_{Fe} — титр раствора $CrSO_4$, выраженный в граммах железа;
m — навеска в *г*.

Содержание меди определяется по формуле

$$\% \ Cu = \frac{b \cdot T_{Cu} \cdot 100}{m},$$

где b — количество раствора $CrSO_4$, затраченного на титрование меди (между вторым и третьим скачком потенциала), в *мл*;
T_{Cu} — титр раствора $CrSO_4$, выраженный в граммах меди;
m — навеска в *г*.

Примечания. 1. Объем титруемого раствора не должен превышать 50 *мл* для получения отчетливого скачка в точке эквивалентности $K_2Cr_2O_7$.
2. В сплавах, содержащих больше 1% Fe, определять его потенциометрическим путем следует из полуграммовой навески.

Потенциометрическое определение алюминия в магниевых сплавах типа электрон

Сущность метода основана на способности алюминия образовывать комплексные соединения с фтористыми солями щелочных металлов и аммония.

Алюминий, предварительно отделенный от магния, потенциометрически титруется раствором фтористого натрия до скачка потенциала, соответствующего количественному переходу алюминия в криолитный комплекс.

Реакция протекает по уравнению

$$AlCl_3 + 6NaF = 3NaCl + Na_3[AlF_6]\downarrow$$

Индикаторным электродом в этой реакции является Pt/ферро-ферриэлектрод; электродом сравнения — насыщенный каломелевый. Возможность применения ферро-ферриэлектрода в качестве индикаторного основана на том, что комплекс $[AlF_6]^{\cdots}$ является гораздо более прочным, чем комплекс $[FeF_6]^{\cdots}$, поэтому первым связывается в комплекс алюминий; после количественного исхода этой реакции происходит связывание в комплекс железа, отчего потенциал электрода резко смещается.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. 25%-ный аммиак.
3. Железо сернокислое закисное — насыщенный раствор.
4. Железо солянокислое (или сернокислое) окисное — 0,05 N раствор: 27 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 2 *л* воды, подкисленной соляной кислотой.
5. Соляная кислота (1 : 10).
6. Стандартный раствор $AlCl_3$: точную навеску в 5 *г* чистого металлического алюминия растворяют в 100 *мл* соляной кислоты (1 : 1); переводят раствор в мерную литровую колбу и доводят до метки дестиллированной водой.
7. 1 N раствор фтористого натрия: 80 *г* NaF растворяют в 2 *л* воды.

Титр фтористого натрия устанавливают либо по стандартному раствору $AlCl_3$, либо по нормали.

Установка титра по стандартному раствору $AlCl_3$ производится следующим путем. К 10 *мл* стандартного раствора $AlCl_3$ в стаканчике для потенциометрического титрования прибавляют 0,5 *мл* окисного железа. Полученную смесь разбавляют водой до объема 25—30 *мл* и нейтрализуют аммиаком в присутствии индикатора тропеолина ОО до слабокислой реакции.

Нейтрализованный раствор насыщают хлористым натрием. Затем объем его удваивают прибавлением равного количества 96%-ного спирта. Как хлористый натрий, так и спирт прибавляют для уменьшения растворимости образующегося в процессе титрования фтористого ком-

плекса алюминия. В подготовленный таким образом раствор погружают электроды и пускают в ход мешалку.

В течение 5 мин. через раствор пропускают ток углекислоты, после чего прибавляют две-три капли насыщенного на холоду свежеприготовленного двухвалентного сернокислого железа. Не прекращая пропускания CO_2 в течение всего опыта, титруют раствором фтористого натрия до скачка потенциала.

Индикаторным электродом является платина, погруженная в титруемый раствор, содержащий ионы Fe''' и Fe''; электродом сравнения — насыщенный каломелевый. Расчет производят по формуле

$$T^{NaF}_{Fe} = \frac{a}{b},$$

где a — количество алюминия, содержащегося в 10 *мл* стандартного раствора $AlCl_3$, в *г*;

b — количество раствора NaF, израсходованного на титрование, в *мл*.

Установка титра фтористого натрия по нормали производится так же, как и самый анализ рабочих образцов (см. ход анализа).

Ход анализа

Навеску магниевого сплава в 1 *г* помещают в стакан емкостью 400 *мл*, покрытый часовым стеклом, и осторожно растворяют в 30 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Полученный раствор разбавляют водой до объема 220—250 *мл*, прибавляют 7—8 *г* хлористого аммония и нагревают до 80—90°. Горячий раствор в присутствии метилрота нейтрализуют аммиаком, прибавляя последний с избытком в одну-две капли.

Раствор некоторое время оставляют на плите, пока осадок $Al(OH)_3$ хорошо скоагулируется. Поддерживая раствор аммиачным, кипятят его 1 мин. и затем фильтруют через слабый фильтр. Не промывая осадка (для определения алюминия потенциометрическим путем достаточно грубо отделить его от магния), смывают его с фильтра горячей водой в стакан, в котором производилось осаждение. Обмыв фильтр и стенки стакана 30—40 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1), растворяют осадок при нагревании; раствор охлаждают и переносят в мерную колбочку емкостью 100 *мл*, доводя объем до метки. Пипеткой отмеряют 25 *мл* раствора в стакан для потенциометрического титрования и прибавляют 0,5 *мл* раствора $FeCl_3$.

Полученную смесь нейтрализуют аммиаком в присутствии индикатора тропеолина ОО до слабокислой реакции.

Нейтрализованный раствор насыщают хлористым натрием, а затем удваивают его объем прибавлением равного количества 96%-ного спирта. В раствор погружают электроды, пускают в ход мешалку и в течение 5 мин. пропускают ток углекислоты. К обработанному таким образом раствору добавляют две-три капли насыщенного на холоду свежеприготовленного двухвалентного сернокислого железа и, не прекращая пропускания CO_2 в течение всего опыта, титруют раствором фтористого натрия до скачка потенциала.

В подавляющем большинстве случаев первый скачок потенциала наблюдается после прибавления от $^1/_3$ до $^1/_4$ эквивалентного количества фтористого натрия. В этот момент следует прибавить к раствору три-четыре капли разбавленной соляной кислоты (1 : 10). Стрелка гальванометра при этом возвращается в первоначальное положение, и дальнейшее титрование алюминия проходит так, как это показано на фиг. 63, т. е. на протяжении опыта потенциал почти не меняется, а в эквивалентной точке дает резкий скачок.

Содержание алюминия рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Al} = \frac{a \cdot T_{\text{Al}} \cdot 100}{m},$$

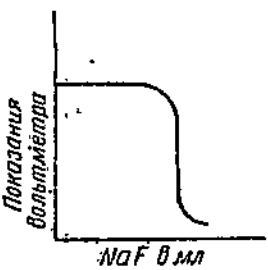
где a — количество раствора фтористого натрия, затраченного на титрование алюминия, в *мл*;

T_{Al} — титр раствора фтористого натрия, выраженный в граммах алюминия;

m — навеска в *г*.

Для сплавов, содержащих алюминий до 3%, рекомендуется несколько иной вариант. Для опыта берется навеска в 1 или 0,5 *г* (в зависимости от определяемых количеств). Все предварительные операции отделения алюминия от магния посредством осаждения гидрата окиси алюминия и растворения его в соляной кислоте производятся так же, как описано выше, но затем поступают несколько иначе.

Полученный после растворения гидрата окиси алюминия в соляной кислоте раствор $AlCl_3$ упаривают почти до сухого остатка для удаления избыточной соляной кислоты. Выпавшие соли растворяют в 25—30 *мл* воды при нагревании. Полученный раствор переносят в стакан для потенциометрического титрования, охлаждают и все последующие операции производят так же, как описано выше.



Фиг. 63. Кривая титрования алюминия раствором фтористого натрия.

Этот вариант требует больше времени для выполнения, чем первый, но для сплавов с небольшим содержанием алюминия он более надежен, так как позволяет определять весь алюминий, содержащийся в навеске, исключая таким образом неизбежное увеличение ошибки опыта при пересчете на один грамм, которое допускается в первом варианте.

Быстрый потенциометрический метод определения алюминия в электронах

Сущность потенциометрического метода определения алюминия в электронах состоит в непосредственном титровании растворенной навески сплава щелочью до момента количественного осаждения гидрата окиси алюминия, который отмечается скачком потенциала сурьмяного индикаторного электрода.

Остальные компоненты сплава — магний, цинк и марганец — удерживаются в растворе хлористым аммонием.

Необходимые приборы

1. Сурьмяный индикаторный электрод. Сурьмяный электрод в виде литого стержня изготовляют из чистой металлической кусковой сурьмы следующим образом: 25—30 *г* сурьмы расплавляют в фарфоровом тигле в муфельной печи при 850—900° и отливают в металлической полированной трубочке длиной 5—6 *см* и диаметром 0,4—0,5 *см*.

Отлитый сурьмяный стержень тщательно отполировывают сначала наждачной, а затем фильтровальной бумагой и при помощи нитролака вклеивают с одного конца в стеклянную трубочку. Вся остальная активная часть поверхности должна быть целиком погружена в исследуемый раствор. Электрод полируют перед каждым определением.

2. Насыщенный каломелевый электрод сравнения.

3. Дополнительное сопротивление на 20000—50000 Ω.
4. Милливольтметр на 17 mV (пирометр Вотн).
5. Мешалка типа Фишер.

Для проведения опыта приборы соединяют по схеме (фиг. 60).

Необходимые растворы

1. Стандартный раствор алюмокалиевых квасцов: точную навеску в 60 *г* чистых перекристаллизованных квасцов растворяют в 1 *л* воды.

2. Стандартный раствор $AlCl_3$. Вместо раствора квасцов можно пользоваться раствором $AlCl_3$: точную навеску в 4—5 *г* чистого металлического алюминия растворяют в 100 *мл* HCl (1 : 1), переводят в мерную литровую колбу и доводят до метки дестиллированной водой.

3. 0,5 *N* раствор NaOH, не содержащий карбонатов: в цилиндре с притертой пробкой при сильном встряхивании растворяют 80 *г* NaOH в 95 *мл* воды. В насыщенном растворе щелочи карбонаты не растворяются и через несколько дней осаждаются на дно. Раствор осторожно пипетируют сверху и разбавляют до 2 *л* водой, не содержащей углекислоты. Растворенный в воде CO_2 удаляют кипячением.

Титр раствора NaOH устанавливают по стандартному раствору алюмокалиевых квасцов. Для опыта отбирают пипеткой 20 *мл* этого раствора в стаканчик емкостью 150 *мл*, разбавляют водой до 50—60 *мл* и потенциометрически титруют раствором NaOH до скачка потенциала.

Расчет производят по формуле

$$T_{NaOH} = \frac{a}{b},$$

где *a* — количество алюминия, содержащееся в 20 *мл* стандартного раствора квасцов, в *г*;

b — количество NaOH, израсходованного на титрование, в *мл*.

Титр раствора NaOH по стандартному раствору $AlCl_3$ устанавливают следующим путем. Отбирают пипеткой 15—20 *мл* раствора $AlCl_3$ в стаканчик емкостью 150 *мл*, разбавляют водой до 50 *мл* и нейтрализуют свободную кислоту едким натром в присутствии индикатора бромфенолблау. Дальнейшее титрование раствором NaOH ведут потенциометрически до скачка потенциала.

Расчет производят по формуле

$$T_{NaOH} = \frac{a}{b},$$

где *a* — количество алюминия, содержащееся в 15 (или 20) *мл* стандартного раствора $AlCl_3$, в *г*;

b — количество NaOH, израсходованного на титрование, в *мл*.

4. Индикатор бромфенолблау.

Ход анализа

Навеску сплава (при содержании алюминия: 2% — 4—4,5 *г*; 4% — 2—2,5 *г*; 6% — 1,5—2 *г*; 8% — 1—1,5 *г*; 10% — 1 *г*) помещают в стакан емкостью 250 *мл*, наливают 25 *мл* воды так, чтобы образец был покрыт водой, и растворяют в соляной кислоте, применяя на каждый грамм сплава 8,5 *мл* HCl уд. в. 1,19. Соляную кислоту добавляют небольшими порциями через определенные промежутки времени, достаточные для реакции.

После растворения раствор разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют хлористый аммоний (по 3,5 *г* NH_4Cl на каждый грамм сплава) и в присутствии 5—10 капель бромфенола нейтрализуют свободную кисло-

ту до синей окраски раствора. Дальнейшее титрование нейтрализованного раствора щелочью производят потенциометрически. Для этого в раствор погружают электроды, пускают в ход мешалку и, прибавляя титрующий раствор вначале по 1 *мл*, а вблизи эквивалентной точки по 0,5 *мл*, следят за изменением показаний милливольтметра. Конец титрования отмечается резким скачком потенциала.

Расчёт процентного содержания алюминия в сплаве производят по следующей формуле

$$\% \text{ Al} = \frac{a \cdot T_{\text{Al}} \cdot 100}{b},$$

где a — количество раствора NaOH, затраченного на титрование, в *мл*;
T_{Al} — титр раствора NaOH, выраженный в *г* алюминия;
b — навеска в граммах.

Потенциометрическое определение хрома в сталях

В основе потенциометрического метода определения хрома лежит персульфатно-серебряный метод. Сущность его основана на окислении хрома в кислой среде персульфатом аммония в присутствии $AgNO_3$ до хромовой кислоты и последующем потенциометрическом титровании ее солью Мора.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5): 100 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 осторожно приливают в 500 *мл* дистиллированной воды.
2. Фосфорная кислота (1 : 1): 100 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 смешивают с 100 *мл* дистиллированной воды.
3. Азотная кислота уд. в. 1,4.
4. 1,7%-ный раствор азотнокислого серебра.
5. 12%-ный раствор надсернокислого аммония.
6. 5%-ный раствор хлористого натрия.
7. Соль Мора: 20 *г* $FeSO_4(NH_4)SO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в 300 *мл* дистиллированной воды, содержащей 40 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,84 и разбавляют дистиллированной водой до объема 1 *л*.
8. Двухромовокислый калий: 2,8286 *г* свежеперекристаллизованного и высушенного при 130° $K_2Cr_2O_7$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до объема 1 *л*; 1 *мл* такого раствора соответствует 0,001 *г* хрома.

Установка титра раствора соли Мора: 20 *мл* раствора двухромовокислого калия, отмеренного бюреткой, наливают в стакан емкостью 300 *мл*, прибавляют 10 *мл* фосфорной кислоты (2), 10 *мл* серной кислоты (1) и 100 *мл* дистиллированной воды и титруют раствором соли Мора (7) до скачка потенциала, который определяют по резкому отклонению стрелки гальванометра.

Титр раствора соли Мора рассчитывают по следующей формуле:

$$T_{\text{Cr}} = \frac{20 \cdot 0{,}001}{a},$$

где T_{Cr} — титр раствора соли Мора, выраженный в граммах хрома;
a — количество раствора соли Мора, израсходованного на титрование, в *мл*;
20 — количество раствора бихромата калия, взятого для титрования, в *мл*;
0,001 — титр раствора бихромата калия, выраженный в граммах хрома.

Аппаратура (фиг. 64)

1. Платиновый электрод *1*, представляющий собой платиновую проволоку диаметром 0,2—0,3 *мм*, которая в виде спирали намотана на стеклянную палочку.

2. Вольфрамовый электрод *2*, представляющий собой вольфрамовую проволоку диаметром 0,3—0,5 *мм*, которая в виде спирали намотана на стеклянную палочку.

3. Индикаторный прибор — милливольтметр *3* со шкалой на 16 mV, применяемый обычно для измерения температуры.

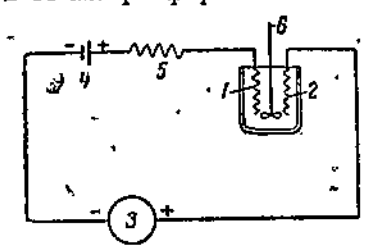
4. Аккумулятор *4* на 2 V.

5. Дополнительное сопротивление *5* — в данном случае 0,05*N* раствор медного купороса, налитый в стеклянный стакан с погруженной в него парой медных электродов.

6. Мешалка *6* типа Фишер.

Ход анализа

Навеску стали или чугуна в 1 *г* (при содержании хрома меньше 1%) берут навеску в 2 *г*; при содержании хрома 5% — в 0,5 *г*) помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 30 *мл* серной кислоты (1) и 15 *мл* фосфорной кислоты (2). В случае большого содержания вольфрама добавляют до 70 *мл* фосфорной кислоты.



Фиг. 64. Схема соединения приборов для определения хрома в сталях.

1 — платиновый электрод; *2* — вольфрамовый электрод; *3* — гальванометр; *4* — аккумулятор; *5* — дополнительное сопротивление; *6* — мешалка

По окончании бурной реакции раствор нагревают до полного растворения стружек и окисляют азотной кислотой (3), приливая ее осторожно по каплям.

Раствор кипятят до удаления окислов азота, прибавляют 100 *мл* дистиллированной воды, 10 *мл* раствора $AgNO_3$ (4), 10 *мл* раствора $(NH_4)_2 \cdot S_2O_8$ (5), осторожно нагревают и доводят до кипения. Малиновое окрашивание раствора указывает на полноту окисления хрома.

Раствор кипятят 10—15 мин. до полного разрушения избытка персульфата аммония, что узнается по прекращению выделения мелких пузырьков. Приливают 5 *мл* раствора хлористого натрия (6) и продолжают кипятить 1—3 мин. до исчезновения малинового окрашивания.

Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 50—70 *мл* серной кислоты (1) и определяют в нем хром потенциометрическим титрованием. Для этого в раствор опускают платиновый и вольфрамовый электроды, пускают в ход мешалку и титруют раствором соли Мора (7). В конечной точке титрования наблюдается резкое отклонение стрелки гальванометра.

Процентное содержание хрома вычисляют по следующей формуле:

$$\% \ Cr = \frac{a \cdot T_{Cr} \cdot 100}{m},$$

где T_{Cr} — титр раствора соли Мора, выраженный в граммах хрома;
a — количество раствора соли Мора, израсходованного на титрование, в *мл*;
m — навеска в *г*.

Потенциометрическое определение хрома в присутствии ванадия

Сущность метода заключается в том, что при потенциометрическом определении хрома в присутствии ванадия первый скачок потенциала наступает при восстановлении суммы хрома и ванадия, затем восстановленный ванадий окисляют на холоду перманганатом, в то время как хром остается без изменения. Окисленный ванадий потенциометрически титруют солью Мора. Содержание хрома определяют по разности.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 5).
2. Фосфорная кислота (1 : 1).
3. Азотная кислота уд. в. 1,4.
4. 1,7%-ный раствор азотнокислого серебра.
5. 12%-ный раствор надсернокислого аммония.
6. 5%-ный раствор хлористого натрия.
7. Соль Мора: 20 *г* $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в 300 *мл* дистиллированной воды, содержащей 40 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, и разбавляют дистиллированной водой до объема 1 *л*.
8. 2%-ный раствор марганцевокислого калия.
9. 0,05*N* раствор перманганата: 1,58 *г* перманганата на 1 *л* воды.
10. 1,2%-ный раствор щавелевой кислоты.

Аппаратура, необходимая для выполнения определения, та же, что и для определения хрома потенциометрическим методом.

Ход анализа

Навеску стали или чугуна в 1 *г* помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 30 *мл* серной кислоты (1) и 15 *мл* фосфорной кислоты (2). По окончании бурной реакции нагревают до полного растворения стружек и окисляют раствор при помощи азотной кислоты (3). Раствор кипятят до удаления окислов азота, прибавляют 140 *мл* дистиллированной воды, 10 *мл* раствора $AgNO_3$ (4), 10 *мл* раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ (5), осторожно нагревают и доводят до кипения. Раствор кипятят 10 мин. до разрушения избытка надсернокислого аммония, прибавляют 5 *мл* раствора хлористого натрия (6) и продолжают кипятить 1—3 мин. до исчезновения малинового окрашивания. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 50 *мл* серной кислоты (1) и титруют потенциометрически солью Мора.

В присутствии ванадия количество миллилитров раствора соли Мора, израсходованного на титрование, будет определять собой сумму хрома и ванадия. Поэтому дальше поступают следующим образом. К раствору, не прерывая перемешивания, прибавляют избыток в 2—5 *мл* соли Мора (7) и затем несколько капель раствора перманганата (9) до появления малинового окрашивания, остающегося в течение 1—2 мин. После этого прибавляют 10—15 *мл* раствора щавелевой кислоты (10) до исчезновения малинового окрашивания и спустя 1 мин. титруют раствором соли Мора (7), предварительно точно разбавленным вдвое дистиллированной водой в мерной колбе, до резкого отклонения стрелки гальванометра.

Процентное содержание хрома вычисляют по формуле

$$\% \ Cr = \frac{T_{Cr} \cdot \left(a - \frac{a_1}{2}\right) \cdot 100}{m},$$

где T_{Cr} — титр раствора соли Мора (7), выраженный в граммах хрома;

a_2 — количество раствора соли Мора (7), израсходованного на титрование суммы хрома и ванадия, в *мл*;

a_1 — количество разбавленного вдвое раствора соли Мора (7), израсходованного на титрование одного ванадия, в *мл*;

m — навеска стали в *г*.

Для определения процентного содержания ванадия титр разбавленного вдвое раствора соли Мора на ванадий устанавливают потенциометрически по титрованному 0,05 N раствору перманганата. Установку титра разбавленного раствора соли Мора на ванадий см. в разделе потенциометрическое определение ванадия.

Титр раствора перманганата на ванадий устанавливают по щавелевокислому натрию (0,1—0,15 *г*) и рассчитывают по формуле

$$T_{V_1} = \frac{m \cdot 0{,}7612}{a},$$

где a — количество раствора перманганата, израсходованного на титрование щавелевокислого натрия, в *мл*;

m — навеска щавелевокислого натрия в *г*.

Процентное содержание ванадия вычисляют по формуле

$$\% \text{ V} = \frac{T_{V_2} \cdot a_2 \cdot 100}{m},$$

где T_{V_2} — титр разбавленного вдвое раствора соли Мора (7), выраженный в граммах ванадия;

a_2 — количество разбавленного вдвое раствора соли Мора (7), израсходованного на титрование, в *мл*;

m — навеска стали в *г*.

Потенциометрическое определение ванадия

Сущность метода заключается в том, что ванадий восстанавливают солью Мора; конец восстановления отмечается резким отклонением стрелки гальванометра.

Необходимые растворы

1. Смесь серной и фосфорной кислот: 250 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 смешивают с 250 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 и разбавляют дистиллированной водой до объема 1 *л*.
2. 2,5%-ный раствор марганцевокислого калия.
3. 1,2%-ный раствор щавелевой кислоты.
4. 0,05 N титрованный раствор перманганата. (Установку титра раствора перманганата на ванадий см. потенциометрическое определение хрома в присутствии ванадия.)
5. Титрованный раствор соли Мора $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$: 12 *г* соли Мора растворяют в 100 *мл* серной кислоты (1 : 1) и разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе на 1 *л*. Установку титра соли Мора на ванадий производят по титрованному раствору перманганата (4).

Для установки титра берут 20 *мл* перманганата (4), прибавляют 30 *мл* серной кислоты (1 : 5) и титруют потенциометрически раствором соли Мора (5). О конце титрования судят по резкому отклонению стрелки гальванометра.

Титр раствора соли Мора на ванадий рассчитывают по формуле

$$T_{V_2} = \frac{20 \cdot T_{V_1}}{a},$$

где T_{V_2} — титр раствора соли Мора (5), выраженный в граммах ванадия;

T_V — титр раствора перманганата, выраженный в граммах ванадия;
20 — количество раствора перманганата, взятого для титрования соли Мора, в *мл*;
a — количество раствора соли Мора, израсходованного на титрование 20 *мл* перманганата, в *мл*.

6. 5%-ный раствор хлористого натрия.
7. 0,05%-ный раствор иодноватокислого калия.
8. Соль Мора $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ — насыщенный раствор.

Аппаратура

1. Платиновый электрод, представляющий собой блестящую пластинку из платиновой фольги.
2. Вольфрамовый электрод, представляющий собой вольфрамовую проволоку диаметром 0,2—0,3 *мм*, намотанную в виде спирали на стеклянную палочку.
3. Индикаторный прибор — милливольтметр со шкалой на 16—17 mV.
4. Аккумулятор на 2 V.
5. Дополнительное сопротивление — 0,05*N* раствор медного купороса с погруженной в него парой медных электродов.
6. Мешалка типа Фишер.

Схема соединения приборов при определении ванадия потенциометрическим способом та же, что и при определении хрома.

1—3 *г* стали в виде стружек помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 80—90 *мл* смеси кислот (1) при нагревании. Затем прибавляют раствор перманганата до яркомалинового окрашивания, не исчезающего в течение нескольких минут кипячения раствора. При этом достигается разрушение карбидов. К полученному раствору прибавляют раствор соли Мора (8) в количестве, достаточном для полного разрушения двуокиси марганца и восстановления хрома, что узнается по изменению цвета из желтого в зеленый. Охладив раствор до комнатной температуры, переводят его в стакан для потенциометрического титрования, разбавляют дистиллированной водой до объема 100 *мл* и опускают в него мешалку и электроды.

Пустив мешалку в действие, прибавляют по каплям раствор перманганата до не исчезающего в течение 1 мин. малинового окрашивания. Затем прибавляют 15—20 *мл* раствора щавелевой кислоты (3), 5 *мл* раствора хлористого натрия (6) и 1 каплю раствора KJO_3 (7), перемешивают раствор 1 мин. и титруют раствором соли Мора (5) до резкого отклонения стрелки гальванометра.

Содержание ванадия вычисляют по формуле

$$\% \ V = \frac{T_V \cdot a \cdot 100}{m},$$

где T_V — титр раствора соли Мора (5), выраженный в граммах ванадия;
a — количество раствора соли Мора (5), израсходованного на титрование ванадия, в *мл*;
m — навеска образца стали в *г*.

Потенциометрическое определение марганца в сталях

Сущность метода основана на окислении марганца персульфатом аммония в присутствии $AgNO_3$ до марганцевой кислоты, которая потенциометрически титруется раствором мышьяковистокислого натрия

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + 10(NH_4)HSO_4 + 2H_2SO_4$$
$$4HMnO_4 + 10H_3AsO_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow 10H_3AsO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O$$

Аппаратура (фиг. 65)

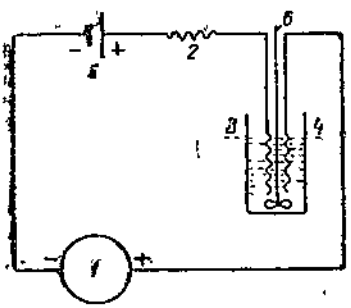
1. Прибор-индикатор — гальванометр *1* со шкалой на 16 mV.
2. Жидкостное сопротивление — 0,05*N* раствор медного купороса *2* с погруженной в него парой медных электродов.
3. Индикаторный электрод *3* — вольфрамовая проволока.
4. Электрод сравнения *4* — платина.
5. Аккумулятор *5* на 2V.
6. Электрическая мешалка *6* типа Фишер.

При титровании марганца платиновый электрод соединяется с плюсом гальванометра, а вольфрамовый через сопротивление — с плюсом элемента.

Необходимые растворы

1. Серная кислота (1 : 3).
2. Азотная кислота (уд. в. 1,4).
3. 1,7%-ный раствор азотнокислого серебра.
4. 30%-ный раствор надсернокислого аммония.
5. 5%-ный раствор хлористого натрия.
6. Смесь мышьяковистокислого натрия и нитрита натрия.

Для приготовления 1 *л* раствора 1,25—1,3 *г* химически чистой мышьяковистой кислоты (As_2O_3) растворяют в стакане емкостью 600 *мл* в 25 *мл* 16%-ного раствора едкого натра (NaOH) при осторожном нагревании, разбавляют холодной дистиллированной водой до объема 200 *мл* и нейтрализуют серной кислотой (40%) до кислой реакции (по лакмусу). Затем прибавляют еще небольшой избыток кислоты.



Фиг. 65. Схема соединения приборов для титрования марганца:
1 — гальванометр; *2* — сопротивление; *3* — вольфрамовый электрод; *4* — платиновый электрод; *5* — аккумулятор.

Кислый раствор нейтрализуют небольшим избытком углекислого натрия; раствор должен быть нейтральным (по лакмусу). К раствору прибавляют 0,85 *г* нитрита натрия и разбавляют дистиллированной водой до объема 1 *л*.

Титр раствора мышьяковистокислого натрия на марганец устанавливается потенциометрически по стали-нормали с содержанием марганца, близким к содержанию его в испытуемом металле.

Титр раствора мышьяковистокислого натрия рассчитывают по формуле

$$T_{Mn}=\frac{a}{b},$$

где T_{Mn} — титр раствора мышьяковистокислого натрия, выраженный в процентах;
a — процентное содержание марганца в навеске нормали;
b — количество мышьяковистокислого натрия, израсходованного на титрование, в *мл*.

Ход анализа

0,5 *г* стружки растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 30 *мл* серной кислоты (1 : 3). По растворении разбавляют 50 *мл* горячей воды и кипящий раствор окисляют, приливая по каплям азотную кислоту уд. в. 1,4. Раствор кипятят для удаления окислов азота, приливают

40 *мл* горячей воды, охлаждают раствор до 60° и затем приливают из пипетки 5 *мл* 1,7%-ного раствора азотнокислого серебра и 5 *мл* 30%-ного раствора надсернокислого аммония. Раствор оставляют в теплом месте на 5 мин. до полного окрашивания в малиновый цвет.

(В сталях с высоким содержанием хрома (10—20%) необходимо удвоить количество приливаемого азотнокислого серебра и надсернокислого аммония.) Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 50 *мл* холодной воды, 3 *мл* 5%-ного раствора хлористого натрия и тотчас оттитровывают марганец потенциометрически раствором мышьяковистокислого натрия.

Стрелка гальванометра обычно остается спокойной и только при приближении конца реакции начинается медленное движение стрелки по шкале, что является предупреждением о приближающемся конце титрования.

Конец титрования отмечается резким отклонением стрелки гальванометра.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mn} = \frac{T_{\text{Mn}} \cdot a}{m},$$

где T_{Mn} — титр раствора мышьяковистокислого натрия на марганец, выраженный в процентах;

a — количество раствора мышьяковистокислого натрия, затраченного на титрование, в *мл*;

m — навеска стали в *г*.

Потенциометрическое определение молибдена в сталях

Сущность метода заключается в том, что шестивалентный молибден восстанавливают в кислой среде в пятивалентный с помощью треххлористого титана.

В данном случае имеет место реакция

$$Mo^{++++++} + 8H^{+} + Ti^{+++} \rightarrow Mo^{+++++} + 4H_2O + Ti^{++++}.$$

В эквивалентной точке наблюдается резкий скачок потенциала.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота уд. в. 1,19.
2. Соляная кислота (1 : 1).
3. 15%-ный раствор хлористого натрия.
4. Бертолетовая соль.
5. Титрованный раствор треххлористого титана: 100 *мл* 15%-ного раствора $TiCl_3$ и 100 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 разбавляют до объема 2,5 *л* хорошо прокипяченной и охлажденной в токе инертного газа водой, затем раствор хорошо перемешивают и присоединяют к аппарату Киппа, заряженному на водород ($Zn + H_2SO_4$).

Титр раствора треххлористого титана устанавливают по молибденовокислому аммонию. Для этого к 25 *мл* раствора молибденовокислого аммония прибавляют 40 *мл* дистиллированной воды и 15 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19. Раствор нагревают до 75—80° и титруют потенциометрически раствором треххлористого титана при сильном размешивании в токе CO_2.

Титр треххлористого титана на молибден рассчитывают по формуле

$$T_{\text{Mo}} = \frac{a}{b},$$

где a — содержание молибдена в 25 *мл* раствора молибденовокислого аммония;

b — количество треххлористого титана, затраченного на титрование, в *мл*.

6. Раствор молибденовокислого аммония: 1,84 *г* чистой соли растворяют в дистиллированной воде с добавлением нескольких капель аммиака; прозрачный раствор слабо подкисляют соляной кислотой, переносят в мерную колбу емкостью 1 *л* и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Содержание молибдена в молибденовокислом аммонии можно установить весовым методом с помощью ортооксихинолина и ацетатным способом.

Оксихинолатный способ

К пробе в 50 *мл* стандартного раствора молибденовокислого аммония прибавляют 1 *г* уксуснокислого аммония и 5—10 *мл* 3%-ного уксуснокислого раствора оксихинолина. Раствор с выпавшим осадком оксихинолата молибдена нагревают 15—20 мин. при 90°.

По охлаждении осадок отфильтровывают через слабый фильтр, промывают его теплой водой и осторожно прокаливают в фарфоровом тигле при температуре, не превышающей 550°. По охлаждении тигель взвешивают.

Титр раствора молибденовокислого аммония на молибден рассчитывают по формуле

$$T_{Mo} = \frac{a \cdot 0.666}{50},$$

где a — вес окиси молибдена в *г*.

Ацетатный способ

Три пробы по 50 *мл* стандартного раствора молибденовокислого аммония наливают в стакан емкостью 300 *мл*, слегка подкисляют соляной кислотой и нагревают до кипения. В кипящий раствор приливают по каплям 20 *мл* 5%-ного раствора углекислого свинца и 25 *мл* 25%-ного раствора уксуснокислого аммония, тщательно перемешивают и приливают 5 *мл* 80—90%-ной уксусной кислоты.

Раствор кипятят 20 мин., выпавший осадок молибденовокислого свинца фильтруют, промывают несколько раз горячей дистиллированной водой и осторожно сжигают, не давая фильтру воспламеняться. Затем осадок прокаливают и взвешивают.

Титр раствора молибденовокислого аммония на молибден находят по формуле

$$T_{Mo} = \frac{a \cdot 0.2616}{50},$$

где a — вес молибденовокислого свинца в *г*.

Аппаратура

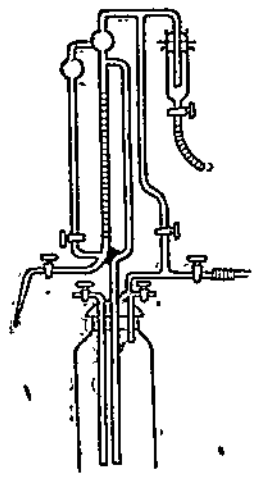
1. Аккумулятор на 2 V.
2. Стандартный элемент Вестона.
3. Электрод сравнения — насыщенный каломелевый электрод.
4. Индикаторный электрод — пластинка из тонкой платиновой фольги.
5. Измерительный мостик.
6. Гальванометр чувствительностью $1° = 10^{-6}$ А.
7. Прибор для хранения треххлористого титана (фиг. 66).

Схема соединения приборов для определения молибдена в сталях компенсационным способом показана на фиг. 57.

Ход анализа

Навеску стали в 2—4 *г* (в зависимости от содержания молибдена) растворяют в 50 *мл* соляной кислоты (1 : 1) в стакане емкостью 300 *мл*, затем окисляют хлорноватистокислым калием (0,7 *г* $KClO_3$ на 1 *г* стали).

Раствор упаривают до объема 5—6 *мл*, разбавляют горячей водой до объема 20 *мл* и вливают тонкой струей при сильном размешивании в нагретый до кипения раствор щелочи (100 *мл* 15%-ного едкого натра), находящийся в мерной колбе на 500 *мл*. После этого раствор охлаждают, разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают, дают отстояться, отфильтровывают через сухой фильтр аликвотную часть (половину объема), переносят ее в стакан емкостью 500 *мл*, слабо подкисляют соляной кислотой уд. в. 1,19 и упаривают до объема 50 *мл*.



Фиг. 66. Прибор для хранения титана.

По охлаждении прибавляют 30 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и приступают к потенциометрическому титрованию компенсационным методом (при 75—80° и сильном размешивании) раствором треххлористого титана. Последний прибавляют по каплям до получения резкого скачка потенциала, соответствующего переходу шестивалентного молибдена в пятивалентный.

Для предотвращения окисления кислородом воздуха во время титрования к поверхности титруемого раствора подводится инертный газ (азот или углекислота).

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mo} = \frac{T_{\text{Mo}} \cdot a \cdot 100}{m},$$

где T_{Mo} — титр треххлористого титана на молибден, выраженный в граммах молибдена;

a — количество раствора треххлористого титана, израсходованного на титрование молибдена, в *мл*;

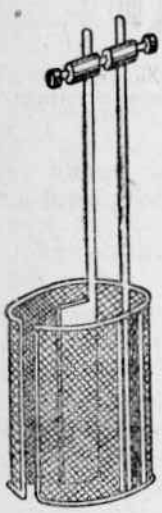
m — навеска стали в *г*.

IX. ВНУТРЕННИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ

1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Метод внутреннего электролиза известен давно, но практическое применение он получил только за последние годы. Этот метод основан на выделении металла на платиновом электроде в результате возникновения ЭДС гальванической пары, образуемой определяемым металлом и каким-либо другим, значительно более активным.

Если в раствор соли меди опустить железную пластинку и платиновую сетку и соединить их извне накоротко медной клеммой, то медь будет выделяться на платиновой сетке, а железо в эквивалентном количестве будет переходить в раствор.



Фиг. 67. Прибор для определения меди методом внутреннего электролиза.

Электролиз раствора соли меди в данном случае происходит в результате возникновения ЭДС образующейся гальванической цепи:

$$Fe\,|\,Fe^{++}\,\|\,H_2SO_4\,\|\,Cu^{++}\,|\,P\,+\,(Cu).$$

Данный метод применим, главным образом, для определения малых количеств вещества, например примесей в металлах.

При определении больших количеств вещества этим методом обычно наблюдается явление цементации, т. е. выделение металла на аноде в результате химического взаимодействия. Чтобы избежать цементации, разделяют катодное и анодное пространства диафрагмой. Применение диафрагмы позволяет определять методом внутреннего электролиза довольно большие количества вещества.

Так, например, Ю. А. Чернихов разработал метод определения молибдена в ферромолибдене с содержанием до 50% Mo и получил хорошие результаты. Известен также ряд других работ. Но вместе с тем применение диафрагмы значительно усложняет выполнение анализа.

В связи с этим за последнее время был разработан метод определения больших количеств меди (до 50%) в алюминиевых сплавах без применения диафрагмы. При определении меди пользовались алюминиевыми анодами, которые в сернокислой среде так сильно пассивируются с поверхности, что цементации даже при таких содержаниях меди не наблюдается.

Метод внутреннего электролиза очень прост по выполнению, требует вдвое меньше платины, чем обычный электролиз, и не требует специальной электролизной установки.

Аппаратура

Прибор[1] без диафрагмы состоит из фишеровской или винклеровской платиновой сетки — катода и из металлической пластинки — анода (фиг. 67). Катод и анод соединены при помощи медной клеммы.

В качестве анода применяют пластинки из чистых металлов — алюминия, железа, свинца, цинка и др. Применяемый металл должен быть чистым по химическому составу.

В течение всего времени электролиза между катодом и анодом необходимо поддерживать хороший контакт. Для этого перед каждым опытом места соприкосновения металлов, а также вся поверхность анода должны тщательно зачищаться наждачной бумагой. Алюминиевые аноды после зачистки наждачной бумагой опускают на 1 мин. в 30%-ный раствор щелочи, затем ополаскивают дестиллированной водой и вытирают фильтровальной бумагой.

2. ИНСТРУКЦИИ

Определение меди в алюминиевых сплавах типа дуралюмин

Необходимые растворы

1. 20%-ный раствор едкого натра.
2. Серная кислота (1 : 5).
3. 2*N* серная кислота.
4. Азотная кислота (1 : 1).
5. Этиловый спирт.
6. Серный эфир.

Ход анализа

Навеску сплава в 1 *г* растворяют в 30 *мл* 20%-ного раствора едкого натра, раствор осторожно нейтрализуют 30 *мл* серной кислоты (1 : 5), после чего прибавляют 100 *мл* смеси 2 *N* серной и азотной кислот (1 : 1) в количестве от 1 до 4 *мл*, в зависимости от содержания меди в сплаве, и нагревают до полного растворения осадка. Полученный раствор разбавляют водой до объема 250 *мл* и опускают в него предварительно взвешенную платиновую сетку (катод) и хорошо зачищенную с поверхности алюминиевую пластинку (анод), соединенные извне накоротко при помощи клеммы.

Медь выделяется количественно на платиновом катоде при 60—70° в течение 2 часов. Через 2 часа электроды вынимают из раствора, промывают дестиллированной водой и разъединяют их. Платиновую сетку с осажденной на ней медью промывают спиртом, затем эфиром, сушат теплым воздухом и взвешивают.

Медь определяют по разности весов платиновой сетки до и после опыта.

Определение меди в силуминах

Необходимые растворы

1. Смесь кислот по Отис Ганди: 150 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84, 100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4, 300 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 450 *мл* воды.

---

[1] Описание прибора с диафрагмой приведено Берль-Лунге, т. II, ч. II, вып. I, стр. 43, 118.

2. 2*N* серная кислота.
3. Этиловый спирт.
4. Серный эфир.

Ход анализа

Навеску сплава в 1 *г* растворяют в 40 *мл* смеси кислот, раствор упаривают до появления паров SO_3, прибавляют 100 *мл* 2*N* серной кислоты и нагревают до растворения сернокислых солей. Осадок кремния отфильтровывают. В фильтрат, нагретый до 60—65°, опускают предварительно взвешенную платиновую сетку (катод) и хорошо зачищенную с поверхности алюминиевую пластину (анод), соединенные извне накоротко медной клеммой.

Количественное выделение меди происходит в течение 2 часов. Через 2 часа электроды вынимают из раствора, промывают дистиллированной водой и разъединяют. Платиновую сетку с осажденной на ней медью промывают спиртом, затем эфиром, сушат теплым воздухом и взвешивают.

Медь определяют по разности весов платиновой сетки до и после опыта.

Определение меди в магниевых сплавах

Необходимые растворы

1. 2*N* серная кислота.
2. Азотная кислота (1 : 1).
3. Этиловый спирт.
4. Серный эфир.

Ход анализа

Навеску сплава в 1 *г* растворяют в 100 *мл* 2*N* серной кислоты в присутствии 1 *мл* азотной кислоты (1 : 1), раствор разбавляют до объема 130—140 *мл*, нагревают до 60—65° и в полученный таким образом раствор опускают предварительно взвешенную платиновую сетку (катод) и хорошо зачищенную с поверхности алюминиевую пластинку (анод), соединенные извне накоротко при помощи клеммы. Количественное выделение меди происходит в течение 1,5 часа. Через 1,5 часа электроды вынимают из раствора, промывают дистиллированной водой и разъединяют их.

Платиновую сетку с осажденной на ней медью промывают спиртом, затем эфиром, сушат теплым воздухом и взвешивают.

Определение меди в металлическом кобальте

Необходимые растворы

1. Азотная кислота (1 : 1): один объем азотной кислоты уд. в. 1,4 разбавляют равным объемом дистиллированной воды.
2. Аммиак (1 : 1): один объем 25%-ного аммиака разбавляют равным объемом дистиллированной воды.
3. 5%-ный раствор виннокислого или лимоннокислого натрия: 5 *г* виннокислого или лимоннокислого натрия растворяют в 100 *мл* дистиллированной воды.
4. 80%-ная уксусная кислота.

5. Анодная жидкость: 5 *г* азотнокислого аммония растворяют в 100 *мл* дистиллированной воды.

Определение меди в металлическом кобальте можно проводить в приборе с диафрагмами и мешалкой и в приборе без диафрагм и мешалки.

Ход анализа

Навеску кобальта в 5 *г* растворяют при умеренном нагревании в 30—40 *мл* азотной кислоты (1) и кипятят для удаления окислов азота. По охлаждении раствор нейтрализуют аммиаком (2) до появления не исчезающей при перемешивании мути. Затем прибавляют 10 *мл* 5%-ного раствора виннокислого натрия (3), 5 *мл* 80%-ной уксусной кислоты (4), разбавляют водой до объема 250—300 *мл* и ставят на электролиз. Температура электролиза 80°. Катодом служит платиновая сетка, взвешенная перед электролизом. Анод — свинцовый. При работе в приборе с диафрагмой анолитом является 5%-ный раствор азотнокислого аммония (5).

Через 30—40 мин. электроды вынимают из раствора, смывают катод дистиллированной водой, после чего цепь разъединяют. Катод промывают, погружая в стакан со спиртом, затем с эфиром, и взвешивают после выдерживания в эксикаторе в течение нескольких минут.

Привес на электроде дает содержание меди в анализируемом образце. Степень точности $\pm 0{,}02\%$.

Определение меди в сталях и чугунах

Необходимые растворы

1. Разбавленная царская водка: к 600 *мл* дистиллированной воды приливают 150 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 50 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4.
2. Разбавленная серная кислота: к 100 *мл* дистиллированной воды приливают осторожно при перемешивании 10 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84.
3. Сернокислый гидразин.

Аппаратура

Прибор для внутреннего электролиза состоит из платинового сетчатого электрода и алюминиевой пластинки, изготовленной из возможно более чистого металла.

Алюминиевая пластинка соединяется с платиновым электродом при помощи медной клеммы. Перед употреблением пластинку тщательно очищают тонкой наждачной бумагой. Затем погружают на несколько секунд в 30%-ный раствор едкого кали, после чего промывают дистиллированной водой и хорошо протирают фильтровальной бумагой.

Ход анализа

0,5 *г* стали или чугуна помещают в стакан емкостью 300 *мл* и растворяют в 20 *мл* разбавленной царской водки (1). По окончании бурной реакции жидкость нагревают до полного растворения металла. Затем приливают 6 *мл* разбавленной серной кислоты (1 : 1), снимают часовое стекло и выпаривают на песчаной бане до появления густых белых паров SO_3. По охлаждении добавляют 40—50 *мл* дистиллированной воды и нагревают до растворения солей.

Раствор разбавляют горячей дистиллированной водой до объема 200 мл, нагревают до 60—70°, прибавляют 1 г сернокислого гидразина и опускают в стакан с раствором прибор для внутреннего электролиза, взвесив предварительно платиновый электрод.

Электролиз ведут 30 мин. поддерживая указанную выше температуру жидкости. По истечении 30 мин. приливают еще 10—20 *мл* дистиллированной воды и дают раствору постоять 10 мин. Убедившись в полноте выделения меди, вынимают электроды из стакана, обмывают их над стаканом струей дистиллированной воды из промывалки и разъединяют электроды. Платиновый электрод опускают в спирт, затем в эфир, сушат теплым воздухом и взвешивают.

Разность в весе катода до и после электролиза показывает содержание меди в пробе

$$\% \ Cu = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — найденный вес осадка меди в *г*;

m — навеска стали в *г*.

Примечание. Если анализируемая сталь содержит молибден, вольфрам или ванадий, то перед началом электролиза к раствору прибавляют 1 *г* щавелевой кислоты.

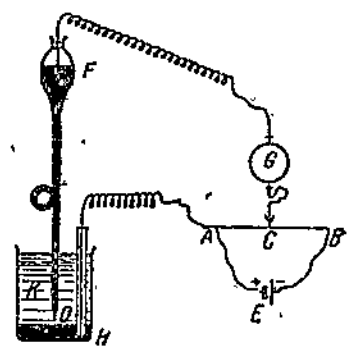
X. ПОЛЯРОГРАФИЯ

I. СУЩНОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В АНАЛИЗЕ МЕТАЛЛОВ

Гейровский и его школа для аналитических целей разработали полярографический метод, основанный на записи кривой сила тока—напряжение. По форме этих кривых определяют природу и концентрацию находящихся в растворе веществ, способных восстанавливаться или окисляться на электродах.

Схема прибора для получения поляризационных кривых при помощи капельного электрода показана на фиг. 68.

Гейровский в качестве катода берет стеклянную трубку внутренним диаметром около 0,03 *мм* с оттянутым концом, который погружается в раствор. Капилляр соединяется резиновой трубкой с резервуаром *F*, заполненным ртутью. Электролизер *K* соединен через гальванометр *G* с аккумулятором *E* и реостатом, представляющим проволоку в 20 витков равномерного сопротивления около 15 Ω со скользящим контактом; ЭДС может быть вычислена, как обычно из ЭДС батареи и положения скользящего контакта.



Фиг. 68. Схема прибора для получения поляризационных кривых с помощью капельного метода.

AB — проволока; *C* — скользящий контакт; *E* — аккумулятор; *F* резервуар со ртутью; *G*—гальванометр; *H* — электрод в виде неподвижного слоя ртути; *O* — капельный электрод; *K* — электролизер с испытуемым раствором.

Теоретическая сущность

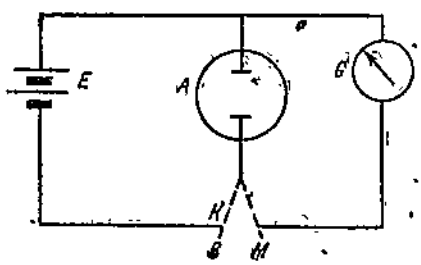
Сущность полярографического метода состоит в графической записи поляризации катодного электрода при пропускании постоянного тока повышающегося напряжения через раствор солей.

Для понимания сущности полярографического метода необходимо помнить о поляризации и потенциале разложения.

Рассмотрим явления, происходящие при электролизе с нертутными электродами. Возьмем сосуд с серной кислотой, опустим в него платиновые электроды. К этим двум электродам приложим некоторую электродвижущую силу (ЭДС), величину которой мы можем менять передвижением скользящего контакта вдоль проволоки постоянного сопротивления. В цепь также включены вольтметр и амперметр. Пропуская электроток через раствор серной кислоты, заметим, что сила проходящего тока непрерывно уменьшается и практически сходит на-нет.

Известно, что сила тока $I = \frac{E}{R+r}$, где E — электродвижущая сила, R и r внутреннее и внешнее сопротивление в цепи. Сила тока может уменьшаться или вследствие увеличения сопротивления или вследствие уменьшения ЭДС. Сопротивление может увеличиться в тех случаях, когда в результате электролиза на электродах образуется, например, слой окиси иона, плохо проводящий ток. Возможны и обратные случаи, когда образуются более подвижные ионы водорода в результате электролиза соли.

В рассматриваемом случае электролиза серной кислоты ЭДС уменьшилась вследствие выделения газов на электродах. Электроды работают в это время как газовые электроды кислородно-водородной цепи. После начала электролиза ванна превращается в гальванический элемент, дающий свой ток, который быстро сходит на-нет. Уменьшение силы тока при электролизе объясняется падением ЭДС в ванне в результате возникновения новой ЭДС, действующей в противоположном направлении и называемой электродвижущей силой поляризации (фиг. 69).



Фиг. 69. Схема расположения приборов для обнаружения тока поляризации:

A — электролитическая ячейка с двумя платиновыми электродами и раствором электролита; *E* — аккумулятор; *G* — гальванометр; *B* — провод; *K* и *M* — точки замыкания контура.

Так как электроды одинаковы, в отсутствии ЭДС E никакого тока не обнаруживается. При замыкании контура проводом B в точке K через ванну пройдет ток. Если через некоторое время перекинуть провод B в точку M, то этим прерывается связь ванны с источником тока, но в правой части контура гальванометр G покажет наличие тока в направлении, обратном первому току.

Поляризация может быть явлением, при котором не только происходит отложение продуктов электролиза, но также изменение концентрации раствора в соседних электродах. Для примера возьмем два медные электрода, опущенные в раствор $CuSO_4$. Такой электрод обратим. Теоретически он должен быть неполяризующимся, так как во время электролиза природа его не изменяется. На практике же такие электроды дают поляризацию в результате изменения концентрации соли у электродов. При электролизе раствора $CuSO_4$ с двумя медными электродами (—)Cu/$CuSO_4$/Cu(+) медь растворяется на аноде и осаждается на катоде. В результате электролиза концентрация $CuSO_4$ катода убывает, а анода (растворение его) увеличивается. Следовательно, ванна через некоторое время работы превращается в концентрационную цепь $Cu \mid \underset{C_1}{CuSO_4} \mid \underset{C_2}{CuSO_4} \mid Cu$, в которой $C_1 < C_2$ и которая дает ЭДС, являющуюся ЭДС поляризации.

Потенциал разложения

Если через ванну с раствором электролита при платиновых (гладких) электродах пропустить ток, постепенно увеличивая его напряжение (вольтаж), то до достижения некоторого напряжения Ep через ванну идет ничтожной силы (остаточный) ток. После достижения Ep, при дальнейшем усилении напряжения, ток в ванне резко возрастает и становится пропорциональным напряжению. В это самое время наблюдается быстрое отделение пузырьков газа от электродов. Наименьшее

значение ЭДС, при которой начинается разложение электролита и поднятие кривой, называется напряжением разложения (фиг. 70). Потенциал разложения должен быть равен алгебраической разности потенциалов катода и анода, которые, в свою очередь, можно найти, зная нормальные потенциалы электродов и концентрации ионов в растворе. В точке B ток быстро возрастает, что соответствует потенциалу отложения, т. е. поляризующей ЭДС (разность потенциалов катода и анода).

По закону Ома сила тока, проходящая через наш сосуд, может быть выражена следующим уравнением:

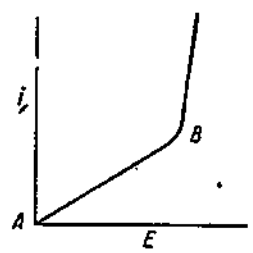
$$i = \frac{E - (\pi_a - \pi_k)}{r}.$$

В данном случае, если имеем раствор сильного электролита и величина приложенного напряжения не превышает потенциала разложения, то величина ir будет очень мала и ею можно пренебречь.

Тогда $E = \pi_a - \pi_k$, т. е. приложенная извне ЭДС вызывает поляризацию обоих электродов.

При рассмотрении всех этих явлений не учитывались природа и величина электродов.

Величина поляризации зависит от размеров электродов. Если электроды очень малы, то поляризация значительно больше, чем при больших электродах, при прочих равных условиях. Если два электрода сильно разнятся по размерам, то поляризация малого электрода может быть значительной, а большого электрода почти незаметной.



Фиг. 70. Кривая потенциала разложения:
AB — остаточный ток; i — сила тока; E — напряжение.

Согласно схеме, данной на фиг. 68, поверхность электродов различная: у анода примерно 10 $см^2$, а у катода обычно не выше 3 $мм^2$.

При электролизе силы тока обычно бывают незначительными, порядка $1 \cdot 10^{-6}$ А. Плотность тока на аноде очень мала, и поэтому практически анод остается неполяризованным, удерживая свой равновесный потенциал (например в $1N$ растворе хлоридов потенциал $1N$ каломелевого электрода, в сульфатах — ртутносульфатного).

На аноде происходит образование каломели

$$2Hg \rightarrow Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\ominus + 2Cl' \rightarrow Hg_2Cl_2.$$

Важно, что во время электролиза потенциал анода не поляризуется, не изменяется или же изменения незначительны.

На катоде плотность тока относительно велика, катод идеальным образом поляризуется.

Вышеуказанное выражение для силы тока будет

$$i = \frac{E - (\text{const} - \pi_k)}{r}.$$

В растворе сильных электролитов ir, как указывалось выше, очень мало, им можно пренебречь.

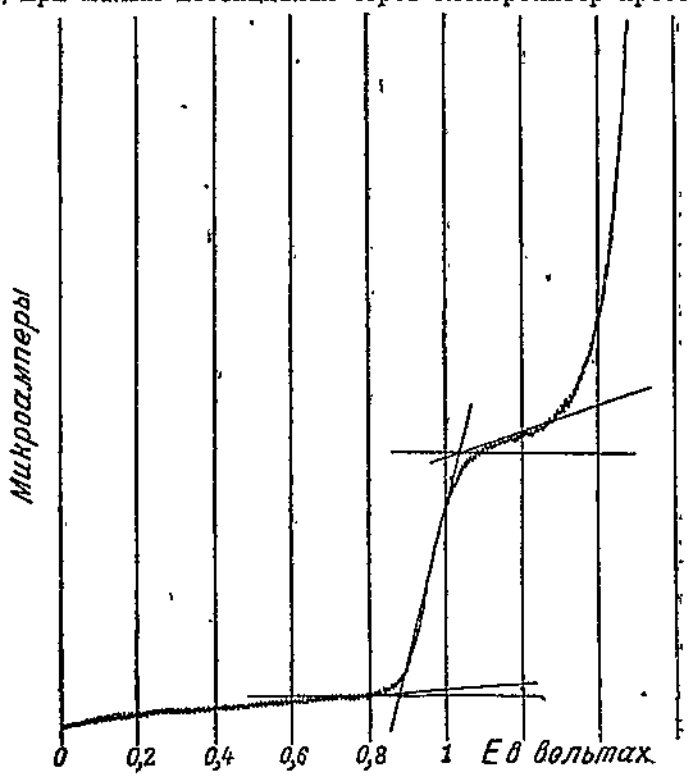
В $1N$ растворах хлоридов потенциал анода $\pi_a = 0$, потому что в полярографии за нуль условно принят потенциал нормального каломелевого электрода, тогда $E = -\pi_k$, т. е. приложенная ЭДС вызывает поляризацию только катода. Поэтому при электролизе $1N$ растворов хлоридов при регистрации кривой сила тока — напряжение на кривой будет отражено поведение катиона. Перегиб будет соответствовать потенциалу выделения катиона.

Во всех других случаях потенциал анода меняется в зависимости от растворимости образуемых солей.

Многочисленными исследованиями установлено, что различные металлы, погружаемые в растворы их солей, приобретают разность потенциалов; из этого следует, что различные металлы с общим анионом будут иметь различные потенциалы отложения, и этот факт используется в полярографии для качественного анализа, как основа.

Ток диффузии

Образование диффузионного тока может быть объяснено следующим образом. В начале, до достижения потенциала восстановления, например цинка, при малых потенциалах через электролизер протекает лишь



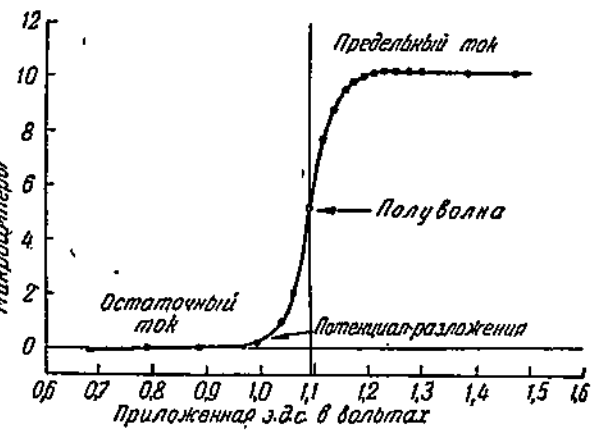
Фиг. 71. Вольтамперная кривая цинка.

чрезвычайно слабый «остаточный ток». Но как только достигается потенциал восстановления цинка, ионы цинка разряжаются на катоде и их концентрация в непосредственном соседстве со ртутью уменьшается (концентрационная поляризация), эта потеря компенсируется диффузией ионов цинка, поступающих от главной, более концентрированной части раствора.

Скорость диффузии регулируется разностью в концентрациях между главной частью раствора и катодным слоем; и так как ЭДС превышает потенциал разложения *B*, то потечет ток большей силы и соответственно отложится больше ионов цинка, при этом скорость диффузии тоже увеличится. Если ток достигнет достаточно большой силы, ионы цинка

разряжаются на катоде, так что концентрация цинк-иона в катодном ряду сделается в сущности нулевой, и разница в концентрациях сравняется с величиной раствора и затем сделается просто равной величине концентрации.

От дальнейшего увеличения ЭДС сила тока становится независимой, в этом случае говорят о возникновении тока ограничения или тока диффузии. Сила тока i будет независима от E до тех пор, пока не будет достигнут потенциал восстановления другого вещества. Потенциал выделения того или иного иона может быть найден непосредственно по положению ординаты, проходящей через середину волны (так называемый потенциал полуволны), или же путем прямого измерения потенциала анода относительно нормального каломелевого электрода. Таким образом перегиб кривой есть качественный показатель исследуемого вещества. Высота волны указывает на предельный ток, который был достигнут при восстановлении цинк-иона или иона другого металла. На капле ртути восстановилось столько ионов цинка, сколько их продиффундировало из раствора, окружающего каплю. Диффузия зависит от концентрации раствора. Предельный или диффузионный ток измеряемой высоты волны прямо пропорционален концентрации восстанавливаемого иона. Высота волны есть мера количества восстанавливаемого вещества.



Фиг. 72. Составные части вольтамперной кривой.

На фиг. 71 показана вольтамперная кривая для цинка. На ординате отложены значения силы тока в микроамперах, на абсциссе — значения поляризующей ЭДС в вольтах. Составные части этой волны представлены на фиг. 72. На фиг. 73 показано несколько кривых, полученных при снятии полярограммы для металлического цинка.

Как указано выше, на ртутнокапельном катоде при электролизе идет обратимый процесс выделения иона металла с образованием на поверхности капли ртутной амальгамы. В случае прямого восстановления без промежуточных ступеней мы имеем

$$M^{n\cdot} + ne + Hg \rightleftarrows M(Hg).$$

На вольтамперной кривой возникает в определенном месте одна волна. Но восстановление может итти в несколько ступеней.

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Cr^{\cdot\cdot} \quad \text{и} \quad Cr^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cr$$

или

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} \quad \text{и} \quad Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe$$

В первой стадии изменяется степень валентности

$$M^{n\cdot} + me \rightleftarrows M^{(n-m)\cdot},$$

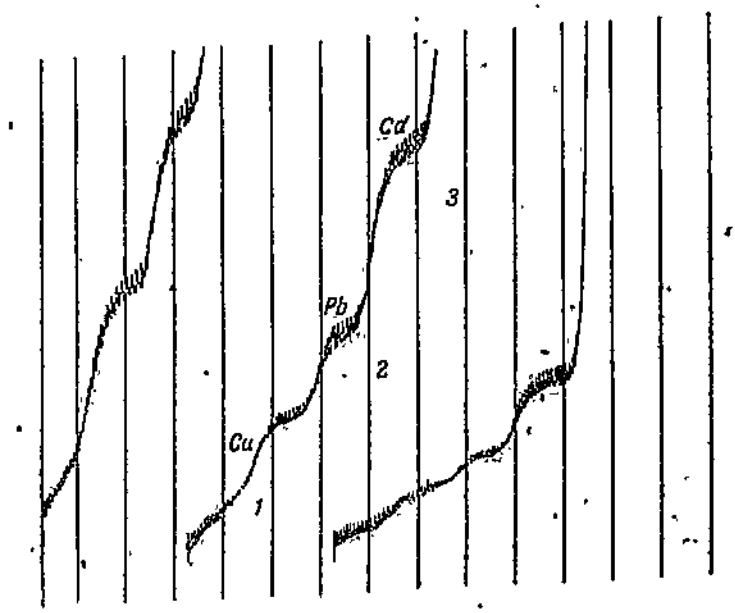
чему отвечает появление первой волны, а затем вторая волна образуется вследствие восстановления иона до металла. Комплексные ионы

металлов восстанавливаются по Ильковичу и Гейровскому. Этот процесс идет в две стадии по схеме:

$$MX_b^{(bm-n)} \rightleftarrows M^{n+} + bX^{m-}$$
$$M^{n+} + ne + Hg \rightleftarrows M(Hg).$$

Возможность качественного и количественного определения вещества (катионов) при помощи капающего катода (или анода) и некоторых анионов (катод) используется в качестве аналитического полярографического метода. На этом принципе сконструирован прибор-полярограф, который графически записывает вольтамперные кривые полярограммы. В настоящее время существует много разных моделей полярографов. Схема одного из полярографов показана на фиг. 74.

В каждой известной модели полярографа имеется скрытый в ящичке моторчик, вращающий потенциометрический барабан, на котором навито 20 витков проволоки с общим сопротивлением, как указывалось выше, около 15 Ω.



Фиг. 73. Полярограмма, полученная при снятии металлического цинка.
1 — волна меди; *2* — волна свинца; *3* — волна кадмия.

Потенциометрическое колесо соединено с цилиндром для фотобумаги таким образом, что цилиндр вращается в 20 раз медленнее потенциометрического колеса. Цилиндр имеет щель, на которую устанавливается «зайчик» гальванометра. Отклонение стрелки гальванометра регистрируется, как отклонение луча света, отраженного зеркалом гальванометра, и записывается на фотобумагу. На последней получаются ступенчатые кривые, которые являются результатом электролитической поляризации. Эти вычерченные кривые ток — напряжение называют полярограммами, а самый аналитический метод, разработанный Гейровским и его последователями, получил название полярографии.

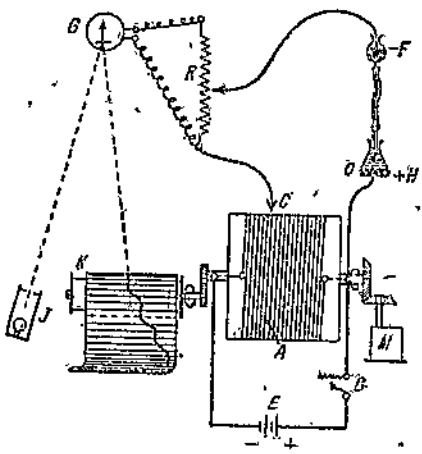
Уравнение Ильковича для диффузионного тока

Как указывалось выше, предельный или диффузионный ток пропорционален концентрации восстанавливающегося на ртутнокапельном

катоде иона металла или другого какого-либо иона. При поляризации предельный ток составляется из диффузионного и миграционного токов:

$$i_e = i_d + i_m.$$

В прохождении тока через раствор электролита участвуют все присутствующие ионы. Доля участия отдельного вида ионов зависит от относительной концентрации ионов этого вида в растворе, а также от их валентности и подвижности, словом, от числа переноса данного вида ионов. В полярографическом анализе электролиз раствора происходит в большинство случаев в присутствии значительного содержания индиферентных солей [1].



Фиг. 74. Схема полярографа.

A — потенциометрический барабан; *B* — переключатель; *C* — скользящий контакт; *E* — аккумулятор; *F* — резервуар со ртутью; *G* — гальванометр; *H* — неподвижный слой ртути (анод); *J* — осветитель; *K* — барабан с фотобумагой; *M* — мотор; *O* — капилляр; *R* — сопротивление.

Гейровский предлагает считать, что предельный ток i в отсутствии добавленной соли или в присутствии относительно малых количеств ее равен сумме диффузионного тока i_d и миграционного тока i_m. При восстановлении катионов предельный ток увеличивается в результате электрической миграции, так как катионы притягиваются к отрицательному электроду:

$$i_e = i_d + i_m.$$

При восстановлении анионов предельный ток должен уменьшаться вследствие электрической миграции, так как анионы будут отталкиваться отрицательным электродом

$$i_e = i_d - i_m.$$

В случае значительного содержания индиферентных солей при электролизе раствора (в полярографическом анализе) миграционный ток становится ничтожно малым и высота волны, возникающей на вольтамперной кривой, зависит исключительно от диффузионного тока

$$i_e = i_d.$$

Илькович теоретически определил величину диффузионного тока, являющуюся основой полярографического анализа. По выводу Ильковича величина диффузионного тока зависит от концентрации восстанавливаемого вещества, количества ртути, вытекающей из капилляра в секунду, и периода капания ртути.

Величина диффузионного тока в момент «жизни» ртутной капли выражается уравнением

$$i = nF(4\pi r^2 f); \qquad (1)$$

где F — число Фарадея;

n — число электронов, участвующих в реакции восстановления одной молекулы вещества (или число фарадеев электричества, требующихся для восстановления одного моля);

r — радиус ртутной капли в момент времени t — продолжитель-

[1] Индиферентными солями при электровосстановлении являются соли, восстанавливающиеся при более отрицательном потенциале, чем рассматриваемое восстанавливающееся вещество, и никак вообще с ним не реагирующее.

ности ее «жизни», отсчитанной от начала образования капли;

f — поток вещества, восстанавливающегося через единицу поверхности раздела ртуть—раствор (количество, диффундирующее в одну секунду через площадь 1 $см^2$).

Увеличение капли ртути влечет за собой соответствующее раздвижение окружающего раствора. В результате этого диффузия восстанавливающегося вещества протекает в среде, двигающейся относительно поверхности ртутных капель. Диффузионные слои исследуемого раствора вокруг каждой ртутной капли имеют форму сферических оболочек и по мере роста капли растягиваются и утоньшаются.

Концентрация восстанавливающегося вещества меняется от весьма малой (относительно) величины на поверхности раздела ртуть — раствор до концентрации его в основной массе раствора. На этом основании Илькович, Мак-Гиллаври и Райдил вывели следующее выражение для силы тока в момент времени t «жизни» капли:

$$i = 4\left(\frac{7\pi}{3}\right)^{1/6} n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C \frac{r^2}{(t^+)^{1/2}}, \qquad (2)$$

где C — концентрация восстанавливающегося вещества в основной массе раствора;

r — радиус капли ртути в момент времени;

D — коэфициент диффузии восстанавливающегося вещества.

Средняя сила диффузионного тока за время «жизни» каждой капли ртути i_d равна:

$$i_d = \frac{1}{t}\int_0^t i\,dt = \frac{24\pi^{1/2} \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot r_{max}^2}{21^{1/2} \cdot t^{1/2}}, \qquad (3)$$

где t — период капания;

r — максимальный радиус капель.

Обозначим массу ртути, вытекающей из капилляра в секунду, через m; тогда масса отдельной ртутной капли равна mt, а объем каждой капли (если считать ее сферической) выражается формулой

$$V = \frac{4}{3}\pi r_{max}^3 = \frac{mt}{d}, \qquad (4)$$

где d — плотность ртути (13,6 $г/см^3$).

Отсюда максимальный радиус капли будет связан с m и t следующим образом:

$$r_{max} = \left(\frac{3mt}{4\pi d}\right)^{1/3}. \qquad (5)$$

Подставляя уравнение (5) в уравнение (3) и объединяя все числовые константы, получаем впервые выведенное Ильковичем окончательное уравнение для диффузионного тока:

$$i_d = 0{,}627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}.$$

Занько, Геллер и Манусова[1] указывают, что формула Ильковича удовлетворительно согласуется с опытом при условии прохождения калибровочной прямой[2] через начало координат, для чего в первую

[1] «Заводская лаборатория», № 5, 1941.

[2] В практике серийных анализов для расчетов применяют метод калибровочной кривой, для этого приготовляют стандартные растворы различной концентрации и производят полярографическое измерение их при разной чувствительности гальванометра. Затем измеряют линейкой волны, снятые при одной общей чувствительности гальванометра для различных концентраций растворов. Записывают результаты измерений, откладывая на оси абсцисс определенные концентрации испытуемых растворов, а по оси ординат—соответствующие высоты волн в миллиметрах. Согласно предыдущим указаниям, высоты волн пропорциональны концентрациям испытуемых растворов.

очередь должен быть подобран соответствующий капилляр. Для удобства в расчетах названные авторы формулу Ильковича упрощают и предлагают в таком виде:

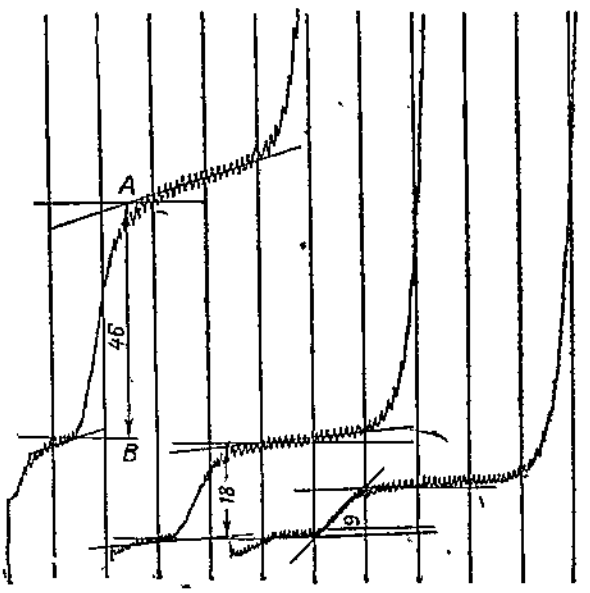
$$i_d = K' \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

или

$$C = \frac{i_d}{K' \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}},$$

где C — концентрация в молях на *мл*;
i_d — диффузионный ток в амперах;
m — количество ртути, вытекающей из капилляра, в *г/сек*;
t — время образования одной капли в сек.

Для измерения m берут электролизер с анодной ртутью с 10 *мл* 0,1 N KCl + 10 *мл* 0,1NZnCl₂. Под капилляр электролизера через третье отверстие в пробке вводится стеклянная ложечка. Через раствор продувают азот (водород) для удаления кислорода. Спустя 2 часа, когда будет удален кислород из раствора, ртути дают капать 5—7 мин., измеряя время секундомером. После этого ртуть выливают из ложечки во взвешенную фарфоровую чашечку или тигель. Ртуть промывают водой; воду снимают фильтровальной бумагой и затем промывают ртуть спиртом. Остатки спирта высушивают струей горячего воздуха и по охлаждении ртуть взвешивают. Величину m вычисляют в *г/сек*.



Фиг. 75а. Кривая с обозначением высоты волны (*AB* — высота волны).

Зная константу, определяют C методом сравнения или добавок (описание этих методов см. ниже).

Значения диффузионных токов при различных капиллярах относятся как величины $m^{2/3}$, $t^{1/6}$, если только t не больше 3 сек.

При количественном определении элементов с помощью полярографа предварительно производят калибровку прибора различными способами, а именно:

1) методом измерения диффузионного тока с помощью стандартных растворов различных концентраций и построения калибровочной кривой;

2) методом добавок по Hohn;

3) методом измерения потенциала определяемого иона по положению ординаты, проходящей через средину волны (так называемый потенциал полуволны);

4) методом определения диффузионного тока по полярограмме.

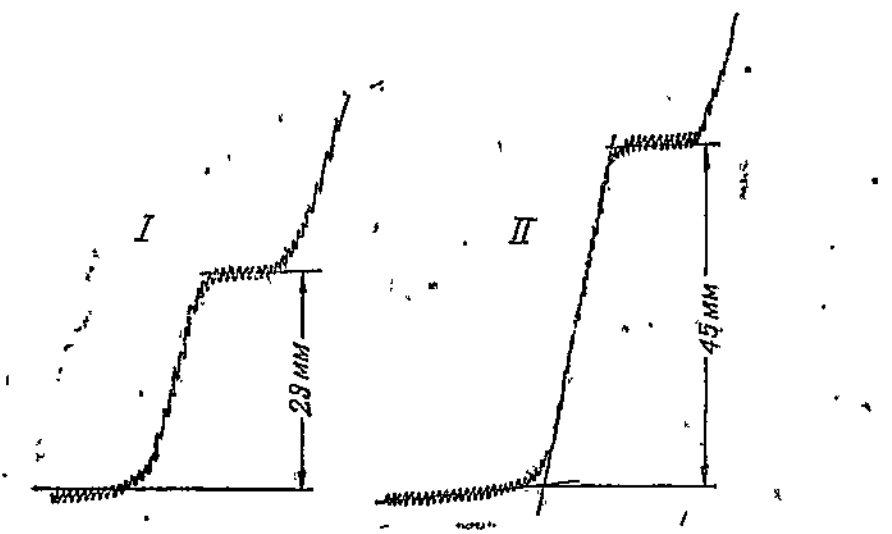
Сущность первого метода основывается на том, что высота диффузионного тока (волны) h_x исследуемого вещества концентрации X

сравнивается с высотой диффузионного тока h_x, полученного в растворе с известной концентрацией C (стандарта), искомая концентрация рассчитывается из простой пропорции

$$\frac{X}{C} = \frac{h_x}{h_c}.$$

При этом линии всех трех частей кривой, представляющей эту волну, продолжаются до взаимного (попарного) пересечения. Через точки пересечения проводятся линии, параллельные оси абсцисс, а расстояние между последними принимается за высоту волны (фиг. 75а).

В практике массового анализа удобнее находить искомую концентрацию графически. Для этого готовят серию стандартных растворов с известной концентрацией и вычерчивают кривую зависимости высоты волны взятого элемента от концентрации (по оси ординат откладывают высоты волн, по линии абсцисс — соответствующие концентрации).



Фиг. 75б. Метод добавок:
I—высота волны Zn в испытуемом растворе; II—высота волны Zn в том же растворе после добавления стандартного раствора Zn (30 мг/л).

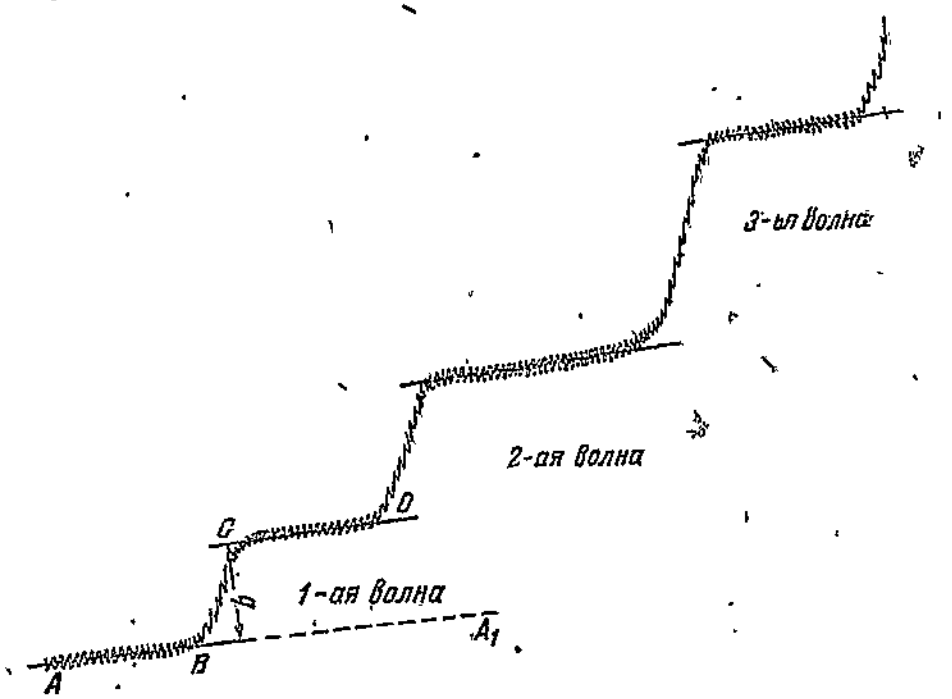
Второй метод измерения — метод добавок (фиг. 75б) — заключается в том, что при выполнении анализа, особенно металлов, например, магния или алюминия, берут две навески исследуемого материала и в раствор одной из них добавляют точно измеренное количество стандартного раствора с известным содержанием элемента. Добавляют 30—50% от ожидаемого количества исследуемого элемента. Полученные высоты волн от двух навесок — без добавки и с добавкой стандартного раствора — измеряются, как указано при описании первого метода (отрезков).

Метод добавок часто применяют при полярографическом определении примесей «следов» в чистых металлах, например, в металлическом магнии, алюминии, цинке, когда образующиеся при растворении хлористый магний или цинк выполняют функцию основного раствора. Метод измерения тока по потенциалу полуволны подробно изложен Forhe, «Mikrochemie», 1938 г., 25, 217.

Способ калибровки полярографа заключается также в измерении диффузионного тока по полярограмме (фиг. 75в). В полярограмме с тремя ступенями величина диффузионного тока для третьей волны из-

меряется расстоянием между верхушками второй и третьей волны; для второй волны—тоже расстоянием, ограниченным верхушками второй и первой волны. В полярограмме, имеющей одну простую ступень, величина диффузионного тока вычисляется перпендикуляром, опущенным из верхушки этой ступени на касательную, проведенную к продолжению пути остаточного тока (см. «Sheet Metal Industries», 1942, октябрь).

Высоты диффузионных токов обычно измеряют на полярограмме в миллиметрах; для вычисления концентрации их нужно перевести в амперы. Предварительно необходимо проверить правильность показа-



Фиг. 75в. Метод калибровки по полярограмме: *AB*—остаточный ток; *B*—высота волны.

ний гальванометра. По данным Гейровского, проверка правильности показаний гальванометра проводится полярографом, если ввести вместо электролитического сосуда известное сопротивление, например 10 000 Ω (фиг. 76).

На потенциометрической проволоке ответвляют малое известное напряжение e и включают его в цепь с сопротивлением R в 10 000 Ω и гальванометром G. Сила тока, проходящая через гальванометр, равная $\frac{e}{10\,000+R_g}$, дает соответствующее отклонение зеркальца гальванометра, которое и измеряется. Из этой величины легко высчитать силу тока, отвечающую отклонению в 1 *мм*, что и определяет чувствительность гальванометра [1].

Институт физической химии им. Писаржевского предлагает более совершенный способ проверки правильности показаний гальванометра [2].

Собирают схему, показанную на фиг. 77, пользуясь надежными (луч-

[1] Гейровский, Полярографический метод, теория и практическое применение, стр. 110.

[2] «Заводская лаборатория», № 5, 1941, стр. 459.

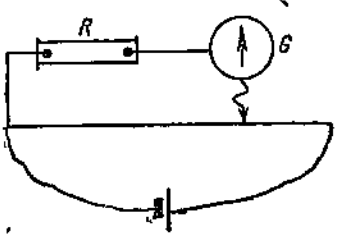
ше эталонными) магазинами сопротивлений R_1 и R_3 и элементом Вестона E. Сопротивление R_2 подбирают таким образом, чтобы отклонение гальванометра умещалось на шкале. Чувствительность гальванометра в этом случае выражается формулой

$$g = \frac{ER_2}{R_1(R_2 + R_3 + R_g)h} \text{ А/мм},$$

где E — напряжение элемента Вестона при температуре опыта в вольтах;

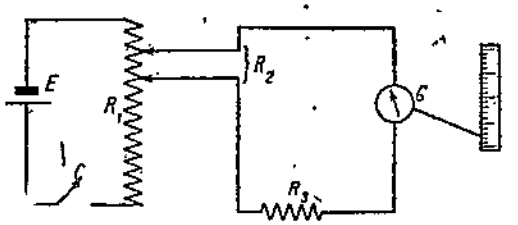
h — отклонение гальванометра в *мм*.

Эта чувствительность относится к данному расстоянию шкалы от зеркальца гальванометра и при измерении его должна пересчитываться. Так как в формулу входит внутреннее сопротивление гальванометра R_g, то лучше всего проверять эту величину следующим



Фиг. 76. Схема для измерения чувствительности гальванометра по Гейровскому.

G — гальванометр; R — сопротивление 10 000 Ω.



Фиг. 77. Схема для измерения чувствительности гальванометра (калибровка) по методу Занько.

G — гальванометр; E — стандартный элемент Вестона; C — рубильник; R_1 — сопротивление 100 000 Ω; R_2 — сопротивление, подбираемое опытом; R_3 — сопротивление порядка критического сопротивления гальванометра.

образом. При включении сопротивления R_3 подбирают R_2, как указано выше; затем подбирают R_3 таким образом, чтобы отклонение гальванометра уменьшилось вдвое, тогда

$$R_g = R_3 - R_2.$$

Пересчет высоты волны в амперах производят по формуле

$$i_d = \frac{hg}{S},$$

где h — высота волны в *мм*;

g — чувствительность гальванометра в А/*мм*/*м*;

S — правильная дробь, показывающая, какая часть тока идет через гальванометр (так называемая чувствительность гальванометра).

При полярографическом анализе, как указывалось выше, капельный электрод включается в качестве катода; слой ртути на дне сосуда для электролиза выполняет функцию анода. Ввиду различной величины поверхности у анода и катода на капельке ртути восстанавливаются почти все катионы. Можно также получить анодные поляризационные кривые (электроокисление), соединяя капельный электрод с полюсом поляризующей ЭДС.

Потенциалы выделения большинства веществ, неорганических и органических, анионов и катионов, измеренные по потенциалу полуволны, изучены в различных средах и представлены в виде так называемого полярографического спектра Майера (фиг. 78).

Применение автоматического прибора — полярографа — сокращает срок выполнения анализа.

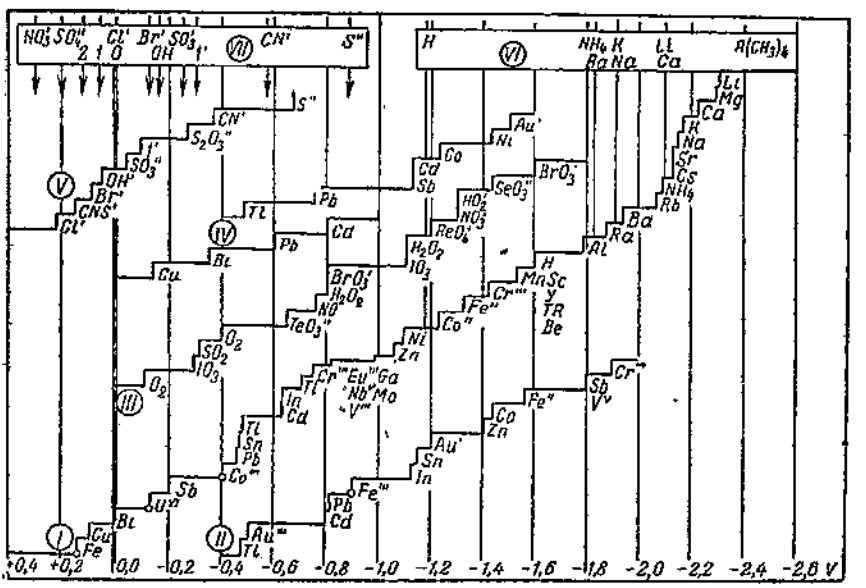
Условия проведения полярографического анализа

Выполнение полярографического анализа требует соблюдения ряда условий.

а) Испытуемые растворы не должны реагировать со ртутью электрода.

б) Электролизер с испытуемым раствором нельзя встряхивать и помешивать, так как токи, регистрируемые полярограммой, являются диффузионными токами и вследствие перемешивания происходит разрушение диффузионных слоев, окружающих электрод.

в) Капилляр должен находиться в центре электролитического сосуда и быть погруженным в раствор; скорость падения капель должна быть постоянной при измерении стандартного (эталонного) и при анализе испытуемого растворов (обычно 20—30 капель в 1 мин.).



Фиг. 78. Полярографический спектр Майера.

I — потенциалы восстановления или выделения катионов из нейтрального или кислого раствора; II — потенциалы восстановления или выделения ионов из щелочного раствора; III — потенциалы выделения анионов и молекул из нейтрального или кислого раствора и из NH_3 — буфера NO_3 и NO_2 в 0,1 *N* растворе $LaCl_3$; IV — потенциалы выделения комплексов из 10%-ного тартрата калия и натрия из 0,1 *N* раствора KCN; V — потенциалы деполяризации анионов (анодная поляризация); VI — потенциалы выделения катионов в наиболее часто употребляемых индифферентных электролитах, присутствующих в избытке (1000×) в растворе; VII — потенциалы большого ртутного электрода в растворах, содержащих наиболее часто встречающиеся анионы в концентрации примерно 1 *N* (хлорид в концентрациях: 10^0, 10^{-1}, 10^{-2}). Значения потенциала отнесены к 1 *N* каломелевому электроду, как к нулю, при комнатной температуре. Диаграммы вычерчены в том же масштабе, как и полярограмма при употреблении аккумулятора 4V. Поэтому возможно определять положение волн на полярограмме непосредственно по положению волн диаграммы. Начало исследуемой кривой (приложенная ЭД $= 0$) должно быть помещено по стрелке на табл. VII, дающей потенциалы большого ртутного электрода соответственно анионам, присутствующим в растворе.

Для получения повторных результатов с тем же капилляром и тем же раствором давление ртути на капилляр должно сохраняться постоянным.

г) Кислород предварительно, до полярографического измерения, удаляют из раствора продуванием водорода или азота в течение 10—20 мин. В нейтральных или щелочных растворах кислород удаляют встряхиванием испытуемого раствора с сульфитом. Кислород образует две волны: первая соответствует восстановлению до перекиси водорода, она откладывается при потенциале + 0,15V, вторая волна соответствует

восстановлению перекиси до гидроокиси (обычно очень плоская) и откладывается в потенциальном ряду между 0,6—1,2V. Поэтому в растворах, насыщенных воздухом, особенно при низкой концентрации определяемого вещества, эта помеха будет весьма заметной.

д) В полярографическом анализе совпадение потенциалов восстановления не должно иметь места. Например, цинк и никель в аммиачном растворе имеют близкие потенциалы восстановления, так что при полярографическом измерении получают общую суммарную волну (Ni + Zn); свинец и олово также имеют близкие потенциалы восстановления. В 3*N* соляной кислоте получается волна олова и волна свинца (суммарная). На фоне фосфорной кислоты олово волны не дает, но волна свинца получается весьма рельефно. В щелочном растворе волна свинца будет откладываться раньше волны олова. Таким образом, изменяя среду, можно производить количественное полярографическое измерение при совпадающих потенциалах элементов. Кроме указанного способа изменения среды, применяют методы разделения по группам, добавление комплексообразователей и т. д.

е) Полярографический анализ возможен непосредственно из раствора, когда определяемые элементы более положительны на фоне более отрицательных. Например, в металлическом магнии, алюминии, цинке легко определить содержание меди, свинца, но определение свинца, кадмия в металлической меди непосредственно из раствора невозможно. В этом случае удаляют сначала медь, чтобы определить в ней названные элементы. Также невозможно непосредственно определить малые количества щелочей в концентрированных растворах цинка, железа, свинца.

ж) Исследованиями ряда ученых (Майер, Hohn и др.) установлено, что в целях стандартизации методов полярографического анализа необходимо применять индиферентные электролиты как основные растворы (фон).

Индиферентные соли добавляют к испытуемым растворам в определенном отношении. Основные растворы с указанием рецептуры и пригодности их применения для определения некоторых элементов или группы элементов приводятся в таблице 14.

Таблица 14

Основные растворы

Обозначение раствора	Основа раствора	Состав раствора	Одновременное определение	Исключается
B	Щелочь	140 *г* KOH, 4 *г* желатины, 2000 *мл* воды	Pb, Sn	Sb
C	Аммиак	200 *мл* NH_3 конц., 200 *г* NH_4Cl, 4 *г* тилозы, 1600 *мл* воды	Cu, Zn, Mn	Fe, Al
D	Цианиды	65 *г* KCN, 2000 *мл* воды	Co, Ni	Zn
I_1	Цианиды	260 *г* KCN, 2000 *мл* воды		
I_2	Аммиак	400 *г* NH_4Cl, 200 *мл* NH_3 конц., 1800 *мл* воды	Ni	Cu, Zn
I_3	Сульфит	500 *г* Na_2SO_3, 2000 *мл* воды		
K	Оксалат	200 *г* K_2SO_4, 100 *г* $(NH_4COO)_2$, 2000 *мл* воды	Zn	Ni
P	Хлорид	600 *г* NH_4Cl, 4 *г* тилозы, 2000 *мл* воды	Fe, Pb	—
U	Тетраметиламмоний	200 *г* $N(CH_3)_4OH$, 2000 *мл* воды	K, Li	Al

Применение основных растворов определенной концентрации предотвращает ошибки и помогает быстро по таблицам рассчитывать результаты анализов.

При количественных определениях элементов с помощью полярографа измеряемый диффузионный ток является кажущимся диффузионным током id_a. Для определения истинного диффузионного тока id, который пропорционален концентрации C, следует из id_a высчитать остаточный ток среды

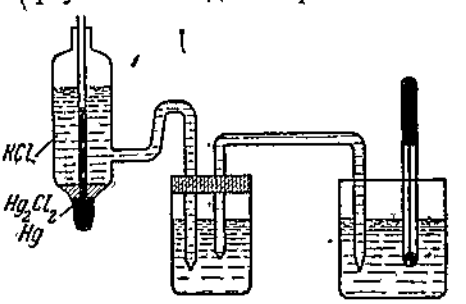
$$id = id_a - ir = KC.$$

В практике анализа наиболее точным методом остаточного тока является определение кривой ток — напряжение основного раствора (фона) в отсутствии определяемого элемента.

Поправка на остаточный ток тем более необходима, чем меньше концентрация восстанавливаемого вещества и чем более отрицателен его потенциал восстановления.

В схеме прибора (фиг. 79) для получения поляризационных кривых ртутный анод непосредственно соприкасается с полярографируемым раствором.

В лабораторной практике обычно проводят анализы самого разнообразного состава. Поэтому потенциал ртутного анода в практических условиях должен варьировать в очень широких пределах в соответствии с составом раствора, природой и концентрацией основного раствора (фона). Для получения точных результатов необходимо проводить полярографическое измерение в строго определенных постоянных условиях.



Фиг. 79. Схема капающего ртутного катода с вынесенным анодом.

Выполнение этих условий затруднительно в практике серийных анализов. Однако Гейровский и его школа установили, что потенциал полярографической полуволны находится в прямой зависимости от состава раствора, его природы и концентрации фона. Для изменения схемы полярографирования ртутный анод должен быть изолирован от воздействия на него испытуемого раствора.

Анод «выносят» следующим образом. Обычный каломелевый элемент служит анодом. Через ключ, наполненный насыщенным раствором хлористого калия, он соединяется с испытуемым раствором (см. (фиг. 79).

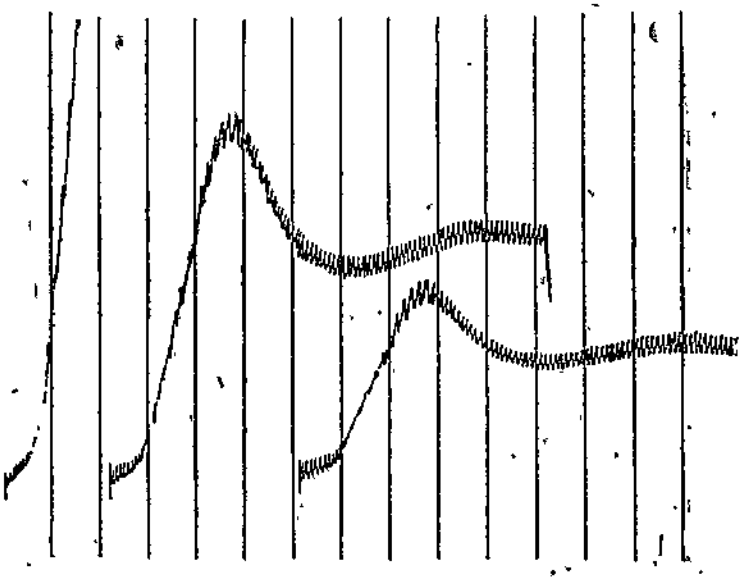
Применение вынесенного анода повышает точность анализа, позволяет экономить ртуть и сокращает время выполнения анализа, так как не приходится обновлять анодную ртуть при каждом новом исследуемом растворе.

Примечание. Для приготовления каломелевого полуэлемента в тщательно вычищенный сосуд наливают чистую ртуть слоем в 1—2 *см*. Поверх ртути кладут слой высотой около 5 *мм* чистой хлористой ртути, смешанной с небольшим количеством металлической ртути, для чего густую пасту из каломели и раствора хлористого калия взбалтывают со ртутью. Затем наполняют полуэлемент и боковую трубку его раствором хлористого калия, предварительно насыщенным каломелью. Резервуар и сифон наполняют насыщенным раствором хлористого калия.

Ртуть имеет большое поверхностное натяжение при комнатной температуре. Во время электролиза на поверхности ртути образуется нерастворимая пленка, которая оказывает большое сопротивление при

повышении напряжения при постоянном увеличении колебаний; вследствие этого ток очень сильно повышается, достигает максимума (ложный диффузионный ток), который в несколько раз выше нормальной силы тока, и затем внезапно уменьшается до значения диффузионного тока.

Причины образования максимумов ученые объясняют различно. В последнее время Фрумкин, Крюкова, позднее Зейдель, объясняют это явление саморазмешиванием жидкости у поверхности капли ртути. Саморазмешивание разрушает слой диффузии вокруг электрода и ведет, таким образом, к появлению больших токов; сотрясение ограничи-



Фиг. 80. Максимум 0,1/*N* раствора хлористого лития.

вается областью напряжений, в которой наблюдается максимум. Для устранения явления максимума повышается вязкость электролитов путем добавления агар-агара, клея, тилозы. В таких случаях максимум исчезает, получаются ступенчатые кривые, пропорциональные концентрации исследуемого вещества (фиг. 80).

Преимущества полярографического метода

1. Метод применим для качественного и количественного определения, в некоторых случаях без предварительного химического разделения элементов.

2. Высокая чувствительность метода превышает в некоторых случаях чувствительность рентгено-спектрального анализа. Определения можно производить при концентрации определяемого вещества в 10^{-4} и менее.

3. Автоматическая запись анализа исключает индивидуальные ошибки экспериментатора.

4. Возможно повторять анализ с одним и тем же раствором, так как возникающие при полярографировании электротоки незначительны и анализируемый раствор практически не меняется.

5. Автоматизм прибора позволяет производить 2—3 определения за 10—15 мин.

6. Анализ может быть произведен из объема в 1 *мл* и менее. Навеска сплава обычно берется в 0,1—0,05 *г*. Количество необходимых для анализа кислот и щелочей в соответствии с уменьшенной навеской также сокращается.

2. АНАЛИЗ СТАЛЕЙ

Определение меди и никеля в сталях

Сущность метода заключается в том, что в аммиачном растворе в присутствии хлористого аммония медь восстанавливается на ртутном катоде с образованием двух волн при потенциалах, соответствующих 0,10—0,34 V; никель в тех же условиях восстанавливается при потенциале 1—1,06.

Диффузионные волны исследуемых растворов сравнивают с высотами волн, полученными в растворах с известной концентрацией определяемых металлов. Трехвалентное железо и хром отделяются при этом в виде гидроокисей и определению не мешают.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота, уд. в. 1,4.
3. Основной раствор: 200 *г* хлористого аммония, 200 *мл* 25%-ного аммиака и 1600 *мл* воды.
4. Азотнокислая закись ртути.
5. Никель металлический электролитный.
6. Медь металлическая электролитная.
7. Фотобумага нормальная глянцевая 13×18. (Состав метолгидрохинонового проявителя для нормальной глянцевой бумаги: 15 *г* метола, 15 *г* гидрохинона, 50 *г* сульфита, 20 *г* едкого кали или едкого натра, 1 *г* бромистого калия в 1 *л* воды).
8. 25%-ный раствор сульфита натрия, свежеприготовленный.
9. 1%-ный раствор столярного клея.
10. Стандартный раствор меди и никеля.

а) Стандартный раствор меди: 1 *г* электролитной меди растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 10 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2 при нагревании. По растворении металла добавляют 10 *мл* серной кислоты (1 : 1) и раствор выпаривают до появления паров серной кислоты.

По охлаждении раствор разбавляют 15 *мл* дистиллированной воды и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. К остатку в стакане добавляют 100 *мл* горячей воды и переливают раствор в мерную колбу емкостью 1 *л*. По охлаждении раствор доводят до черты дистиллированной водой; 1 *мл* такого раствора содержит 1 *мг* меди.

б) Стандартный раствор никеля (готовят так же, как и раствор меди).

Подготовка стандартных кривых

Для проведения полярографического анализа необходимо предварительно точно измерить высоты волн меди и никеля для нескольких стандартных растворов и, таким образом, установить соотношение между высотой волны и концентрацией меди и никеля в растворе.

Для получения таких стандартов нужно приготовить растворы с определенным содержанием никеля и меди, примерно отвечающим содержанию данных металлов в подлежащих анализу растворах.

Для приготовления стандартных растворов меди и никеля, содержащих 100, 50, 20, 10, 4, 2 *мг/л*, поступают следующим образом. Отбирают точно градуированной пипеткой 100, 50, 20, 10, 4 и 2 *мл* стандартного раствора меди и никеля, содержащих 1 *мг/мл*. Взятую пробу раствора переливают в мерную колбу на 1 *л* и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Такие растворы содержат 100, 50, 20, 10, 4, 2 *мг/л* (практически готовят растворы в объеме 100 *мл*).

Для каждого раствора нужно снять три кривые при разной чувствительности гальванометра, измерить высоту волны и установить соотношение между высотой волны и концентрацией раствора. Каждое определение при установлении стандартного раствора следует проводить три раза.

Параллельные определения должны давать разницу в высоте волн, не превышающую 1 *мм*. Из полученных соотношений между высотой волны и концентрацией меди или никеля в растворе, при данной чувствительности гальванометра, берут среднее значение, которое используют при дальнейших определениях.

Если при параллельных определениях разница в высоте волн превышает 1 *мм*, следует повторить определение, обратив внимание на тщательность отбирания проб растворов.

Измерение высоты волны

Линии всех трех частей кривой (волны) нужно продолжить до взаимного пересечения, через полученные точки пересечения провести прямые, параллельные оси абсцисс.

Расстояние между этими прямыми соответствует высоте волны (фиг. 75).

Измерив высоту волны и зная содержание металла во взятом стандартном растворе, получаем для данной чувствительности гальванометра коэфициент, необходимый для пересчета результатов анализа, как отношение высоты волны к концентрации раствора. Работа проводится с вынесенным анодом, для этого каломелевый электрод соединяется с полярографируемым раствором при помощи солевого мостика из хлористого калия (фиг. 79).

Ход анализа

Навеску стали в 0,5 *г* растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 15 *мл* соляной кислоты (1 : 1). По растворении стружки раствор окисляют 1 *мл* азотной кислоты, приливая последнюю по каплям до прекращения вспенивания жидкости, после этого раствор выпаривают досуха.

К сухому остатку добавляют 2 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 20 *мл* воды; по растворении солей содержимое стакана переливают в мерную колбу на 250 *мл*. Объем раствора вместе с промывными водами должен быть не более 50 *мл*. По охлаждении содержимое колбы доливают холодным основным раствором до метки и тщательно перемешивают несколько раз.

Через сухой фильтр отбирают часть раствора в сухой стакан и пипеткой в 10 *мл*, предварительно сполоснутой этим же раствором, отбирают в электролизер 10 *мл* исследуемого раствора и 5 капель 1%-ного раствора клея. Раствор тщательно перемешивают с 3 *мл* 25%-ного сульфита натрия и производят полярографическое измерение при разной чувствительности гальванометра.

Пример расчета. Навеска чугуна в 0,5 *г* после растворения была переведена в мерную колбу объемом 250 *мл*. При чувствительности гальванометра $^1/_{50}$ была получена высота волны меди $H = 34$ *мм*. При снятии стандартного раствора меди с концентрацией 20 *мг* в 1 *л* получена высота волны (при той же чувствительности гальванометра, как в испытуемом образце), равная 26 *мм*.

Отсюда 1 *мг* меди соответствует высоте волны равной $^{26}/_{20} = 1{,}3$. В испытуемом материале получаем $34 : 1{,}3 = 26{,}15$ *мг*, соответствующие 1 *л* раствора. Так как определяемый раствор содержался в объеме 250 *мл*, то, разделив эту величину на 4 и отнеся к навеске, получаем искомое содержание меди в анализируемом чугуне, т. е. 1,31%.

Запись расчета анализа производят по следующей форме:

Наименование исследуемого материала	Название элемента	Навеска, *г*	Объем, *мл*	Состав основного раствора	Чувствительность гальванометра	Высота волны определяемого элемента *мм*	Аккумулятор, V	Содержание меди, %
Сталь	Cu	0,5	250	200 *г* NH_4Cl 200 *мл* NH_4OH 1800 *мл* воды	1/50	34	4	1,31

Примечание. Определение никеля, меди, кобальта в сталях можно производить с применением пиридина. Для этого навеску стали 0,1—0,5 *г* растворяют в 10—15 *мл* соляной кислоты (1 : 1), окисляют азотной кислотой и выпаривают досуха. Остаток смачивают 5 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 20 *мл* воды; переливают в мерную колбу на 50—100 *мл*, добавляют пиридин, до выпадения осадка гидроокисей железа и хрома, и затем избыток его в 2 *мл* доливают водой до метки. Через сухой фильтр отбирают 10 *мл* в электролизер, добавляют обычную порцию клея и сульфита и проводят полярографическое измерение.

Определение хрома в сталях

Сущность метода основывается на том, что шестивалентный хром в щелочной среде восстанавливается на ртутном катоде при потенциале, соответствующем 0,7—0,8 V: никель и железо при этом отделяются щелочью в виде гидроокиси и определению не мешают.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота уд. в. 1,2.
3. Перекись натрия.
4. Хлорная кислота.
5. 15%-ный раствор щелочи.
6. 4%-ный раствор перманганата.
7. 1%-ный столярный клей.
8. **Стандартный раствор хрома** готовят из 0,01*N* бихромата с добавлением щелочи в тех же условиях, как и испытуемый материал.

Для удаления кислорода применяют азот или водород. Последний добывают электролитически или в аппарате Киппа. При получении водорода в аппарате Киппа применяют металлический — технический — цинк и 10%-ную соляную кислоту. Водород очищают пропусканием струи газа через ряд склянок Дрекселя, наполненных:

а) 4%-ным раствором перманганата, смешанным в равных объемах с 15%-ным раствором щелочи;

б) щелочным раствором уксуснокислого свинца: 30 *г* уксуснокислого свинца растворяют в избытке 30%-ной щелочи при слабом нагревании;

в) пирогалловой кислотой: 12 *г* пирогалловой кислоты растворяют в 70 *мл* горячей воды, прибавляют 150 *мл* 50%-ного раствора едкого кали и приготовленный раствор немедленно вливают в склянку Дрекселя;

г) дестиллированной водой.

Все названные очистительные склянки размещаются в указанном порядке.

Ход анализа

Первый вариант. Навеску стали 0,1—0,25 *г* растворяют в стакане емкостью 100 *мл* в 10 *мл* соляной кислоты (1 : 1), добавляют 10 *мл* 30%-ной хлорной кислоты и нагревают раствор до появления густых белых паров.

Раствор окрашивается в бурый цвет от окислившегося шестивалентного хрома. Добавив 10 *мл* воды, кипятят недолго для удаления хлора. По охлаждении раствор нейтрализуют 15%-ным раствором щелочи и потом добавляют 40 *мл* избытка его.

Раствор с осадком переливают в мерную колбу емкостью 100 *мл* и дополняют водой до метки; через сухой складчатый фильтр отбирают 10 *мл* раствора в электролизер, добавляют 3 капли 1%-ного столярного клея, пропускают азот или водород в течение 15 мин. и снимают полярограмму.

Второй вариант. Навеску стали в 0,1—0,25 *г* растворяют в фарфоровом тигле в смеси 10 *мл* соляной и азотной кислот (3 ч. соляной кислоты уд. в. 1,19, 1 ч. азотной кислоты уд. в. 1,4). Раствор выпаривают досуха, к сухому остатку прибавляют 4 *г* перекиси натрия и содержимое тигля нагревают на слабом пламени горелки до полного расплавления массы. По охлаждении тигель помещают в стакан емкостью 200 *мл* с холодной водой. Когда сплав растворится, тигель вынимают и споласкивают водой. Раствор вместе с осадком кипятят 3 мин., переливают его в мерную колбу на 100 *мл* и дополняют водой до метки.

Через сухой складчатый фильтр отбирают 10 *мл* раствора в электролизер, добавляют 3 капли 1%-ного столярного клея и, удалив кислород продуванием азота, снимают полярограмму, как описано в первом варианте.

Определение молибдена в сталях

Сталь растворяют в смеси соляной и азотной кислот. Избыток азотной кислоты удаляют выпариванием. Молибден осаждают насыщенным раствором сернистого натрия. Осадок сернистого молибдена отфильтровывают, после промывания сжигают и растворяют в серной кислоте. Полученный сернокислый раствор полярографируют. Молибден восстанавливается при потенциале 0,1—0,5 V. Для расчета содержания молибдена приготовляют эталонный раствор молибдена и производят полярографическое измерение в тех же условиях, как и исследуемого раствора.

Необходимые растворы

1. Смесь кислот: 2 ч. соляной кислоты (1 : 1) и 1 ч. азотной кислоты уд. в. 1,2.
2. Соляная кислота уд. в. 1,19.
3. Сернокислое закисное железо.
4. Сернистый натрий — насыщенный раствор.
5. Соляная кислота для промывания (1 : 20).
6. Серная кислота (1 : 1).
7. Эталонный раствор молибдена: 0,03 *г* трехокиси молибдена отвешивают в стакане емкостью 300 *мл* и растворяют в 5 *мл* 30%-ного едкого натра. Приливают серную кислоту (1 : 1) до кислой реакции, а затем переносят этот раствор в мерную колбу на 500 *мл* и доливают серной кислотой (1 : 1) до метки; 1 *мл* полученного раствора соответствует 1 *мг* молибдена. После тщательного перемешивания готовят растворы,

содержащие 5—10, 15—20 *мг* молибдена в 1 *л*. От каждого раствора снимают по три кривых. На основании полученных полярограмм строят калибровочную кривую для определения молибдена.

В качестве эталона применяют сталь-нормаль, содержащую молибден в таком же количестве, как исследуемый образец. Взятие навески и весь ход анализа проводят в одинаковых условиях, как и с испытуемым раствором.

Расчет проводят методом простой пропорции, например: сталь-нормаль дает высоту волны 30 *мм* при содержании молибдена 0,27% и при навеске 1 *г*, разведенной на 200 *мл*. В исследуемой стали при навеске в 1 *г*, разведенной до 200 *мл*, получена высота волны 36 *мм*. Отсюда в исследуемой стали находим 0,32% Mo (при одинаковой чувствительности гальванометра).

Ход анализа

Первый вариант. Навеску стали весом 1 *г* помещают в стакан емкостью 700 *мл* и растворяют в 15 *мл* смеси кислот. Раствор выпаривают до получения сиропа. Остаток обливают 5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и 100 *мл* воды. Кипятят до растворения солей, прибавляют несколько кристаллов сернокислой закиси железа; кипятят еще 5 мин. Для осаждения молибдена приливают из капельницы насыщенного раствора сернистого натрия до исчезновения окраски трехвалентного железа. Раствор разбавляют водой до объема 500 *мл*, кипятят и отфильтровывают.

Осадок сернистого молибдена промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 20). Промытый осадок помещают в фарфоровый тигель, сжигают при 450°, растворяют в серной кислоте (1 : 1) и переливают в мерную колбу на 100 *мл*. Из колбы отбирают в электролизер пипеткой 10 *мл* раствора, добавляют три-пять капель 1%-ного столярного клея и снимают полярограмму после пропускания азота или водорода в течение 15 мин. От каждого исследуемого раствора снимают по три кривых при разной чувствительности гальванометра.

Второй вариант. Навеску стали в 1 *г* растворяют в 20—25 *мл* разбавленной серной кислоты (1 : 4) при нагревании. Когда стружка растворится, добавляют 2—3 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и продолжают нагревать до появления паров серной кислоты. Охлажденный остаток обливают 15—20 *мл* воды и повторяют выпаривание до появления паров серной кислоты. После этого остаток обливают 20—30 *мл* горячей воды и нагревают до растворения солей. Если в сталях присутствует вольфрам, его отфильтровывают, полученный фильтрат сгущают до объема 20 *мл* и нейтрализуют щелочью, оставляя раствор слабокислым на лакмус.

Раствор нагревают до кипения и вливают в мерную колбу емкостью 100 *мл*, содержащую 30 *мл* 10%-ного раствора горячего едкого натра. По охлаждении объем в колбе доводят водой до метки. После тщательного перемешивания отбирают в электролизер 5 *мл* щелочного раствора, добавляют 12 *мл* серной кислоты (1 : 1) и пять капель 1%-ного столярного клея. Для удаления кислорода пропускают азот или водород 15 мин. и затем снимают полярограмму.

Определение молибдена в присутствии ванадия

При определении молибдена по второму варианту от действия щелочи на кислый раствор стали вместе с молибденом в щелочном растворе остается ванадий. В присутствии ванадия результаты на молибден могут быть повышенными, поэтому рекомендуется перед обработкой

раствора щелочью добавить 2 *г* сульфита натрия на навеску 0,5 *г* стали и, когда соли растворятся, кислый раствор влить в горячую щелочь, как описано выше.

Ванадий при этом отделяется вместе с железом в осадок и определению молибдена не мешает.

Определение свинца в сталях

Навеску стали растворяют в соляной кислоте, по возможности избегая окисления железа. В солянокислом растворе проводят полярографическое измерение свинца. Потенциал отложения свинца находится в пределах 0,4—0,6 V.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. 1%-ный раствор столярного клея.
3. Сталь-нормаль с известным содержанием свинца (растворяют в тех же условиях, как испытуемую сталь).
4. Раствор хлористого свинца: 0,268 *г* хлористого свинца растворяют в горячей воде; полученный раствор переливают в мерную колбу на 200 *мл* и доливают водой до метки. 1 *мл* полученного раствора соответствует примерно 1 *мг* свинца.

Ход анализа

0,5—1 *г* стали растворяют в 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Во избежание окисления железа колбу во время растворения закрывают часовым стеклом. Растворение стали еще лучше проводить в атмосфере азота.

Если в лаборатории отсутствует баллон с азотом, то после растворения стали, соблюдая предосторожности от окисления, добавляют колбу до 50 *мл* горячей водой. В зависимости от концентрации свинца отбирают часть раствора или через весь раствор в 50 *мл* пропускают струю водорода в течение 15 мин., предварительно добавив 5 капель 1%-ного раствора столярного клея или агар-агара. Спустя 15 мин. проводят полярографическое измерение свинца.

Содержание свинца вычисляют по стали-нормали, полярографическую кривую которой снимают в условиях проведения анализа.

3. АНАЛИЗ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Определение меди и цинка в электроне

Из аммиачного раствора, содержащего хлористый аммоний, медь восстанавливается при потенциалах, соответствующих 0,10—0,34 V с образованием двух волн; восстановление цинка происходит в этой среде, примерно при потенциале 1 V.

Для количественного определения этих элементов приготовляют эталонные растворы меди и цинка и снимают их полярограмму в тех же условиях. Алюминий и железо определению не мешают.

Определение цинка

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. 3%-ная перекись водорода.

3. 0,1%-ный спиртовый раствор метилрота.

4. Основной раствор: 200 *г* хлористого аммония, 200 *мл* аммиака и 1600 *мл* воды.

5. 25%-ный раствор сульфита натрия.

6. 1%-ный раствор столярного клея.

7. Хлористый аммоний (в сухом виде).

8. Нормальный раствор едкого кали.

9. Стандартный раствор хлористого цинка: 1 *г* химически чистого металлического цинка растворяют в соляной кислоте (1 : 1) и полученный раствор переливают в мерную колбу на 1 *л*; 1 *мл* полученного раствора соответствует 1 *мг* цинка.

10. Стандартный раствор сульфата меди: 1 *г* электролитной меди растворяют в 10 *мл* азотной кислоты. Раствор выпаривают с 5 *мл* серной кислоты уд. в. 1, 84 досуха. Остаток обливают 20 *мл* воды и, по растворении солей, полученный раствор переливают в мерную колбу на 1 *л*.

Ход анализа

Первый вариант. Навеску в 0,5 *г* электрона, в зависимости от содержания меди и цинка, растворяют в разбавленной соляной кислоте (1 : 1), прибавляют пять капель 3%-ной перекиси водорода и кипятят до разложения перекиси водорода.

После этого добавляют 1,5—3 *г* лимонной кислоты и раствор нейтрализуют аммиаком с индикатором метилрот. Охлажденный нейтральный раствор переводят в мерную колбу емкостью 100—200 *мл* и доливают водой до метки. Тщательно перемешав, отбирают 5 *мл* раствора в электролизер, добавляют 10 *мл* основного раствора, 3 *мл* 20%-ного свежеприготовленного раствора сульфита натрия и четыре-пять капель 1%-ного раствора столярного клея. Содержимое электролизера перемешивают и производят полярографическое измерение. Одновременно в тех же условиях производят измерение стандартных растворов.

Второй вариант. Навеску электрона в 0,20—0,25 *г* растворяют в соляной кислоте (1 : 1), добавляют пять капель 3%-ной перекиси водорода и после кипячения в течение нескольких минут к раствору в мерной колбе на 50 *мл* прибавляют 7 *г* хлористого аммония, 2,5 *мл* 25%-ного раствора сульфита натрия и 20 *мл* нормального раствора едкого кали; все тщательно перемешивают и доливают водой до метки. От полученного раствора отбирают 10 *мл*, добавляют к нему пять капель 1%-ного раствора столярного клея и снимают полярограмму.

В качестве эталона следует применять электрон с известным содержанием цинка. В таком случае навеску растворяют в соляной кислоте и с полученным раствором проводят все операции параллельно с испытуемым раствором.

Определение, кроме того, может быть проведено по методу добавок.

Определение меди

Медь восстанавливается при потенциале 0,10—0,34 V.

При определении меди в электроне анализ выполняют так же, как для цинка в первом варианте.

Определение меди и цинка в металлическом магнии

Навеску металлического магния растворяют в соляной кислоте в малом объеме. Образующийся при этом хлористый магний выполняет роль основного раствора — фона. Отбирают часть полученного раствора и

снимают полярограмму при большой чувствительности гальванометра.

Для количественного определения содержания примесей в металлическом магнии применяют метод добавок.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Сернокислый раствор электролитной меди (приготовление см. выше).

Для определения меди в металлическом магнии 5 *г* металлического магния растворяют в малом количестве соляной кислоты, добавляют сернокислый раствор меди из расчета 4—5 *мг* меди в 1 *л* (в общем, примерно, 30% от определяемого количества).

3. Солянокислый раствор цинка (приготовление см. выше).

Для определения цинка в металлическом магнии к испытуемому раствору 5 *г* в 100 *мл* добавляют солянокислый раствор цинка из расчета 3—6 *мг* в 1 *л*.

Ход анализа

Навеску металлического магния в 5 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в соляной кислоте (1 : 1). Кислоту приливают осторожно во избежание разбрызгивания. По растворении выпаривают досуха (выпаривание проводят в чашке). Остаток смачивают водой и выпаривание повторяют. Сухой остаток растворяют в 20 *мл* воды, раствор переливают в мерную колбу емкостью 50 *мл* и дополняют ее водой до метки. После тщательного перемешивания отбирают 10 *мл* раствора в электролизер.

Предварительно пропускают водород в течение 15 мин. Полярограмму снимают при чувствительности гальванометра $^1/_{10}$ и $^1/_{20}$.

В таких же условиях и при той же чувствительности гальванометра снимают кривые исследуемого раствора, содержащего определенное количество добавленного стандартного раствора меди и цинка.

Определение железа в металлическом магнии

В аммиачном растворе двухвалентное железо восстанавливается на ртутном катоде при потенциале, соответствующем 1,3—1,4 V.

Во избежание образования осадка гидроокиси алюминия к испытуемому солянокислому раствору добавляют лимонную или винную кислоту. Алюминий из винноаммиачного раствора не восстанавливается на ртутном электроде. Предварительно железо отделяют от магния осаждением аммиаком.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. Азотная кислота уд. в. 1,2.
3. 2%-ный раствор хлористого аммония.
4. Аммиак.
5. Метилоранж: 0,1%-ный водный раствор.
6. 50%-ный раствор лимонной кислоты.
7. 25%-ный раствор сульфита натрия.
8. Стандартный раствор хлорного железа: 0,2 *г* металлического железа (лучше восстановленного) растворяют в 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1); добавив 1—2 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,2, раствор выпаривают досуха, сухой остаток смачивают 10 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и

раствор переливают в мерную колбу емкостью 200 *мл*; по охлаждении колбу дополняют водой до метки; 1 *мл* полученного раствора соответствует 1 *мг* железа.

Для снятия полярограммы приготовляют стандартные растворы, содержащие 5—10 *мг* железа в 1 *л*. В колбу емкостью 100 *мл* отмеривают микробюреткой раствор хлорного железа, добавляют 6 *мл* 50%-ной лимонной кислоты и 3 *мл* 25%-ного раствора сульфита натрия. Раствор кипятят для восстановления железа и удаления запаха сернистого ангидрида. Колбу закрывают, по охлаждении добавляют аммиак до щелочной реакции и затем колбу дополняют водой до метки.

Тщательно перемешав раствор в колбе, отбирают 10 *мл* его в электролизер, добавляют три капли 1%-ного раствора столярного клея и 3 *мл* 25%-ного свежеприготовленного сульфита натрия. После перемешивания жидкости снимают полярограмму железа при чувствительности гальванометра $^1/_{100}$, $^1/_{200}$ и т. д.

Ход анализа

Навеску металлического магния в 10 *г* растворяют в стакане емкостью 500 *мл* в горячей разбавленной соляной кислоте (1 : 1). По растворении стружки добавляют 2—3 *мл* азотной кислоты и продолжают нагревание до полного удаления окислов азота. В горячий раствор прибавляют 10 *г* хлористого аммония, две-три капли индикатора метилоранж и затем осторожно приливают аммиак до перехода окраски индикатора из красной в оранжевую.

Раствор с выпавшим осадком нагревают до кипения. По охлаждении раствор фильтруют, осадок промывают 2%-ным раствором хлористого аммония, промытый осадок растворяют на фильтре в 10 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1) и фильтр смывают несколько раз водой. К солянокислому раствору добавляют 6 *мл* 50%-ного раствора лимонной кислоты, 3 *мл* 25%-ного раствора сульфита, кипятят раствор для восстановления железа и удаления запаха сернистого ангидрида; добавляют аммиак до щелочной реакции; раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 *мл* и дополняют водой до метки. После этого отбирают 10 *мл* раствора в электролизер, добавляют 2 капли клея и снимают полярограмму.

Определение алюминия в магниевых сплавах

В солянокислом растворе при pH = 3,8 алюминий восстанавливается при потенциале, соответствующем 1,7—1,8 V.

В растворах с pH ниже 3,5 могут получаться повышенные результаты на содержание алюминия вследствие совместного отложения водородной волны; в растворах с pH, превышающем 4,1, могут получаться пониженные результаты ввиду начинающегося выпадения гидроокиси алюминия.

Наиболее удобным индикатором в данном случае будет служить бромфенол голубой или метилоранж.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 10).

2. Бромфенол-голубой: 0,1 *г* индикатора растворяют в 1,5 *мл* 0,1*N* едкого кали и 100 *мл* горячей воды. Цвет индикатора в кислой среде желтый, в щелочной пурпурово-голубой [1].

[1] Бромфенол голубой с интервалом превращения 3,0—4,6 может быть заменен метилоранжем с интервалом превращения 3,0—4,4.

3. 0,1*N* раствор едкого кали.

4. Стандартный раствор алюминия: 1 *г* химически чистого металлического алюминия растворяют в 30 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19; раствор выпаривают досуха; остаток растворяют в 100 *мл* горячей воды, переливают в мерную колбу на 1 *л* и дополняют водой до метки; 1 *мл* полученного раствора соответствует 0,001 *г* алюминия.

Ход анализа

0,1 *г* стружки магниевого сплава растворяют в стакане емкостью 300 *мл* в 10 *мл* соляной кислоты (1 : 10) и 20 *мл* воды. Раствор нагревают до растворения стружки, а потом выпаривают досуха. Остаток обливают 50 *мл* горячей воды и по растворении солей переливают в мерную колбу объёмом 100 *мл* и дополняют водой до метки.

Тщательно перемешав раствор, отбирают 10 *мл* в электролизер, добавляют 3 капли индикатора и затем с помощью 0,1 *N* раствора едкого кали нейтрализуют раствор до получения зеленовато-голубой окраски.

Более точные результаты на содержание алюминия могут быть получены при установлении pH испытуемого раствора электрометрически. Через подготовленный раствор продувают азот или водород в течение 30—60 мин. и затем производят полярографическое измерение, как обычно.

4. АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Анализ алюминиевых сплавов на содержание цинка

Цинк восстанавливается на ртутном катоде в аммиачном растворе при потенциале, примерно 1 V.

Алюминиевый сплав растворяют в щелочи и добавляют сернистый натрий. Осадок сернистых соединений меди, железа и цинка отфильтровывают, после промывания растворяют в серной кислоте и переливают раствор в мерную колбу. Для определения цинка отбирают часть раствора и снимают полярограмму.

Необходимые растворы

1. 20%-ный раствор едкого натра.
2. 8%-ный раствор сернистого натрия.
3. Соляная кислота (1 : 1).
4. 1%-ный раствор столярного клея.
5. Основной раствор: смешивают 200 *г* хлористого аммония, 200 *мл* 25%-ного аммиака и 1600 *мл* воды.
6. Стандартный раствор цинка: 1 *г* химически чистого цинка растворяют в соляной кислоте (1 : 1), избыток кислоты удаляют выпариванием. Охлажденный остаток растворяют в горячей воде и полученный раствор переливают в мерную колбу на 1 *л*; 1 *мл* раствора соответствует 1 *мг* цинка.

Ход анализа

Навеску сплава 0,5—5 *г* растворяют в стакане емкостью 300—500 *мл* в 25—100 *мл* 20%-ного раствора едкого натра. После растворения добавляют 3—10 *мл* 3%-ной перекиси водорода и кипятят раствор; затем осаждают цинк, железо и др. 10—30 *мл* 8%-ного раствора сернистого натрия и нагревают раствор 30 мин. до 60—70°. Осадок сернистых соединений меди, цинка и железа отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором щелочи и сернистого натрия, а затем 3—4 раза

водой. Промытый осадок растворяют при нагревании в 8—10 *мл* серной кислоты (1 : 4).

Раствор фильтруют от бумажной массы в мерную колбу на 100 *мл*, добавляют аммиак до щелочной реакции и дополняют основным раствором до метки. Объем в колбе после промывания соответствует 50 *мл*. После тщательного перемешивания отбирают через сухой фильтр 5—10 *мл* раствора и 10 *мл* основного раствора, добавляют пять капель 1%-ного раствора столярного клея и 3 *мл* 20%-ного раствора сульфита натрия. После тщательного перемешивания снимают полярограмму. Вместо добавления сульфита натрия можно пропускать через электролизер водород в течение 15 мин.

Для каждого раствора снимают три волны при разной чувствительности гальванометра.

Определение малых количеств цинка в сплавах типа дуралюмин

Ход анализа

Навеску сплава в 0,5—5 *г* растворяют в стакане емкостью 300—500 *мл* в 25—100 *мл* соляной кислоты (1 : 1), нерастворившуюся медь отфильтровывают, добавляют в фильтрат 30%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции и затем избыток его 20—25 *мл* и 3—10 *мл* 3%-ной перекиси водорода и раствор кипятят. Затем в нагретый до 60° раствор добавляют 5—20 *мл* 8%-ного раствора сернистого натрия и оставляют стоять 20—30 мин. После этого остаток сернистых металлов отфильтровывают, растворяют в разбавленной серной кислоте и в полученном растворе производят полярографическое измерение цинка, как указано выше.

Определение цинка в алюминиевых сплавах

(Ускоренный метод при содержании цинка свыше 0,05%)

Сплав растворяют в соляной кислоте и отфильтровывают нерастворившуюся медь. В полученном фильтрате окисляют железо перекисью водорода. Добавляют лимонную кислоту для связывания алюминия и аммиак до слабощелочной реакции. В полученном лимонно-аммиачном растворе производят полярографическое измерение цинка.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота (1 : 1).
2. 3%-ная перекись водорода.
3. Лимонная кислота.
4. Основной раствор: 200 *г* хлористого аммония + 200 *мл* аммиака + + 1600 *мл* воды.
5. Аммиак.
6. Метилрот.
7. Стандартный раствор хлористого цинка: 1 *г* химически чистого металлического цинка растворяют в соляной кислоте (1 : 1); полученный раствор переливают в мерную колбу на 1 *л* и дополняют водой до метки; 1 *мл* полученного раствора соответствует 1 *мг* цинка.

Ход анализа

Навеску сплава в 1—2 *г* растворяют на холоду в 30—35 *мл* соляной кислоты (1 : 1) в стакане емкостью 300 *мл*, покрытом часовым стеклом. Когда стружка растворится, отфильтровывают нерастворившуюся медь и промывают 5—6 раз водой. В фильтрат прибавляют 2 *мл* 3%-ной перекиси водорода и кипятят для разложения последней.

Охлажденный раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 *мл* и дополняют водой до метки. После перемешивания от полученного раствора отбирают 10 *мл*, добавляют 0,8—1 *г* лимонной кислоты при навеске в 2 *г*. При меньшей навеске соответственно добавляют меньше лимонной кислоты.

В присутствии метилрота раствор нейтрализуют аммиаком до слабощелочной среды, затем добавляют 10—15 *мл* основного раствора, клея и сульфита. В подготовленном таким путем растворе производят полярографическое измерение диффузионных волн цинка.

Одновременно измеряют стандартные растворы цинка по методу добавок.

Определение меди в алюминиевых сплавах

Полярографическое измерение меди производят в лимонно-аммиачном растворе.

Медь в лимонно-аммиачном растворе восстанавливается в пределах -0,10—0,34 V. Трехвалентное железо предварительно восстанавливают в двухвалентное сульфитом натрия и измеряют полярографически.

Необходимые растворы

1. Смесь кислот: 300 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, 100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и 600 *мл* 25%-ной серной кислоты.
2. 5%-ная лимонная кислота.
3. Аммиак.
4. Основной раствор: раствор готовят таким же путем, как при определении цинка в алюминиевых сплавах.
5. Стандартный раствор меди (приготовление см. выше).

Ход анализа

Навеску алюминиевого сплава в 0,5 *г* растворяют в 20 *мл* смеси кислот, раствор выпаривают досуха и остаток обливают 30 *мл* воды. По растворении солей раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 *мл* и доливают водой до метки. После перемешивания отбирают 10 *мл*, переносят их в другую мерную колбу емкостью 100 *мл* и дополняют водой до метки. От полученного раствора отбирают 10 *мл* в электролизер и добавляют 3 *мл* 5%-ной лимонной кислоты.

Для восстановления трехвалентного железа добавляют в кислый раствор 5 *мл* 5%-ного раствора сульфита и кипятят раствор до удаления запаха SO_2. Кислый раствор нейтрализуют аммиаком до щелочной реакции. К щелочному раствору добавляют 10 *мл* основного раствора, 5 капель 1%-ного раствора клея и 3 *мл* 20%-ного раствора сульфита. Раствор тщательно перемешивают для удаления кислорода и производят полярографическое измерение диффузионных волн меди железа обычным путем (см. анализ железа в металлическом магнии). В алюминиевых сплавах, содержащих выше 0,05% Zn, рекомендуется сплав растворять в щелочи при определении меди и железа из одной навески.

Определение примесей в металлическом алюминии

(Метод для арбитражных анализов)

Металлический алюминий растворяют в щелочи и добавляют сернистый натрий; в осадке остаются: медь, железо, цинк, марганец, свинец и др. Осадок отфильтровывают, растворяют в азотной кислоте и в

полученном растворе проводят полярографическое определение примесей. Медь и цинк определяют в аммиачном растворе, содержащем хлористый аммоний; свинец и железо измеряют полярографически из винноаммиачного комплекса (см. определение железа и свинца в бронзах). В рядовых анализах примеси определяют растворением навески в 5 *г* в колбе на 50 *мл* без отделения элементов (см. определение металлического магния).

Определение свинца в алюминиевых сплавах

В солянокислом растворе свинец восстанавливается при потенциале, соответствующем 0,4—0,6 V. Нерастворившаяся медь предварительно отделяется фильтрованием.

Необходимые растворы

1. Соляная кислота 1 : 1.
2. Стандартный раствор хлористого свинца (см. анализ сталей).

Ход анализа

Навеску алюминиевого сплава в 0,25—0,5 *г* растворяют в стакане, покрытом часовым стеклом, в 20—25 *мл* соляной кислоты (1 : 1). Так как растворение происходит бурно с выделением тепла, то кислоту приливают постепенно и в случае надобности стакан охлаждают. Когда стружка растворится, раствор слабо нагревают и немедленно отфильтровывают нерастворившуюся медь. Фильтр с осадком промывают 3—4 раза теплой водой, фильтрат переливают в мерную колбу объемом 100—200 *мл* и доливают соляной кислотой (1 : 1) до метки.

При промывании осадка нерастворившейся меди следует избегать большого количества промывных вод, так, чтобы при переливании в мерную колбу раствор занимал половину объема колбы. Колбу дополняют соляной кислотой (1 : 1) до метки и раствор тщательно перемешивают. Стандартные растворы готовят в таких же условиях: отбирают из мерной колбы часть раствора хлористого свинца (1 *мг* в 1 *мл*) и доливают соляной кислотой (1 : 1) в том же количестве, как и испытуемый раствор. От полученных растворов отбирают в электролизер по 10 *мл* раствора; добавив по 5 капель 1%-ного столярного клея, пропускают азот или водород 15—20 мин. и, наконец, закрыв сосуд от атмосферы, производят полярографическое измерение.

Определение свинца в металлическом кобальте или никеле

Свинец в металлическом кобальте или никеле определяют так же, как и в алюминиевых сплавах. Так как содержание свинца в металлическом кобальте и никеле достигает сотых долей процента, то навеску берут не менее 5 *г* на 100 *мл* соляной кислоты (1 : 1). При количественном определении свинца в данном случае удобнее применять метод добавок.

Определение свинца в металлическом кобальте при содержании его в тысячных долях процента

Свинец отделяют аммиаком от кобальта. Осадок гидроокиси свинца растворяют в соляной кислоте и производят полярографическое измерение диффузионных волн свинца. Для устранения влияния волны трех-

валентного железа к испытуемому раствору добавляют солянокислый гидроксиламин.

Навеску кобальта в 5 *г* растворяют при умеренном нагревании в 80—100 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Раствор разбавляют водой до объема 400 *мл*, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления не исчезающей при перемешивании мути, затем быстро при перемешивании приливают 60—70 *мл* 25%-ного аммиака. К прозрачному раствору приливают 3 *мл* фосфорнокислого натрия, 5 *мл* 10%-ного раствора углекислого натрия и 3 *мл* 20%-ного раствора хлористого кальция.

Осадку дают отстояться на холоду 30 мин., после чего фильтруют через складчатый фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей промывной жидкостью (5 *г* NH_4Cl + 3 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в 100 *мл* воды).

Промывание производят до полного обесцвечивания промывных вод. Осадок растворяют в 10 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1) и промывают фильтр горячей водой. Раствор сгущают до объема 20 *мл*, переливают в мерную колбу емкостью 50 *мл* и добавляют соляной кислоты (1 : 1) до метки. После перемешивания отбирают 10 *мл* раствора в электролизер, добавляют 1 *мл* 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, три капли 1%-ного столярного клея и пропускают азот или водород в течение 15 мин. После этого производят полярографическое измерение, как обычно.

5. АНАЛИЗ БРОНЗ И ЛАТУНЕЙ

H. Hohn рекомендует определять в латунях из общей навески медь и цинк в аммиачном растворе, содержащем хлористый аммоний. Если в латунях присутствует никель, то, ввиду совпадения потенциалов восстановления никеля и цинка, в вышеописанных условиях получится суммарная волна Ni + Zn.

В целях количественного определения их в полярографическом анализе H. Hohn рекомендует определение никеля проводить в растворе цианистого калия. В таких условиях получается полярографическая волна никеля без цинка. Автор вначале получает суммарную волну Ni + Zn в аммиачном растворе, затем волну Ni в KCN; содержание цинка вычисляют по разности. Работа с цианистым калием весьма неудобна в практике массового анализа, тем более что определение меди, цинка в латунях и меди в бронзах можно проводить обычными химическими методами.

Более интересно определение малых количеств цинка (до 1%), содержащихся в различных марках бронзы. Раздельное определение никеля и цинка достигается применением в качестве основного фона 0,1 *N* раствора ацетата аммония + 0,025 *N* раствора роданида калия (см. журнал Заводская лаборатория, 1940 г., ч. 8, Плетенев и Арефьева).

Определение цинка в бронзах БАЖМ и БАЖ

Цинк определяют полярографически из аммиачного раствора в присутствии хлористого аммония. Предварительно медь осаждают электролизом или роданистым аммонием в виде CuCNS (см. анализ бронз) и алюминий удерживают в растворе добавлением лимонной кислоты.

Определение свинца и железа

Свинец и железо образуют в винноаммиачном растворе полярографические волны, удобные для измерения. Свинец откладывается в пределах 0,4—0,6 V, железо ($Fe^{\cdot\cdot}$) — 1,33—1,4 V.

Предварительно свинец и железо отделяют аммиаком от меди. Затем осадок гидроокисей свинца и железа растворяют в соляной кислоте, добавляют винную кислоту и после восстановления железа кипячением с сульфитом натрия проводят полярографическое измерение в аммиачном растворе.

Необходимые растворы

1. Азотная кислота (1 : 1).
2. Аммиак.
3. Сульфит натрия 25%-ный раствор: 25 г Na_2SO_3 в 100 *мл* воды.
4. 10%-ная винная кислота: 10 г винной кислоты в 100 *мл* воды.
5. 1%-ный раствор столярного клея.

Ход анализа

Навеску бронзы в 0,5—1 *г* растворяют в 20 *мл* азотной кислоты (1 : 1). По удалении окислов азота приливают 50 *мл* воды и аммиак для осаждения свинца и железа. Раствор нагревают до кипения, по охлаждении осадок отфильтровывают и промывают водой. Для отделения меди осадок растворяют в кислоте и снова отделяют аммиаком железо и свинец. Затем осадок на фильтре растворяют в 20 *мл* горячей соляной кислоты (1 : 1). Полученный раствор переливают в мерную колбу на 100 *мл*, добавляют 20 *мл* 10%-ного раствора винной кислоты и дополняют водой до метки. От полученного раствора отбирают 10 *мл*, добавляют 2 *мл* 25%-ного раствора сульфита натрия, нагревают до кипения и удаления запаха SO_2. По охлаждении приливают аммиак до щелочной реакции, 5 капель 1%-ного раствора клея, еще 2 *мл* 25%-ного раствора сульфита натрия и, тщательно перемешав, проводят полярографическое измерение свинца и железа. Метод пригоден для железомарганцовистых латуней и латуней мунц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПОЛЯРОГРАФИИ

1. Heyrovsky and Shikata, Rec. trav. chim., 1925, 44, 496.
2. Kolthoff and Lingane, Chem. Reviews, 1939, 24, I.
3. Hogn H. Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin, 1937.
4. Kolthoff and Linhane, Polarography, Interscience Publishers Inc., New Jork, 1941.
5. Lingane and Laitenin, Ind. Engng. Chem., 1939,11, 504.
6. Maassen, Angew. Chem., 1937, 50, 375.
7. Forche, Mikrochemie, 1938, 25, 217.
8. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии за 1939 г.
9. Заводская лаборатория за 1937—1941 гг.
10. Гейровский Я., Полярографический метод, теория и практическое применение.
11. Frumkin A., Bruns B., Acta Physicochimica URSS.
12. Крюкова Т. и Кабанов Б., Журнал физической химии, № 13, 1454, 1939.

XI. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1. СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД, ЕГО СУЩНОСТЬ И ПРИМЕНЕНИЕ

Спектральный анализ прочно вошел в практику при контроле литья, сортировке металлов и сплавов и проверке качества готовой продукции. Особые преимущества этот метод имеет при анализе низких концентраций примесей, когда химические методы определения очень длительны и сложны.

На заводах авиационной промышленности спектральный анализ успешно применяется для контроля литья легких сплавов, сортировки различных материалов и т. д.

Сущность метода

Основа спектрального анализа заключается в том, что каждый элемент характеризуется совокупностью спектральных линий определенной длины волны (спектром). Отдельные линии различных элементов могут, в зависимости от дисперсии спектральных приборов, совпадать между собой, но при этом другие линии спектров этих элементов оказываются различными. Количественный спектральный анализ основывается на соотношении между интенсивностью спектральных линий и концентрацией; с увеличением концентрации определяемого элемента в пробе интенсивность его спектральных линий возрастает. Однако интенсивность линий зависит еще от ряда факторов: условий разряда, условий возбуждения и т. д. Для того чтобы по возможности исключить или свести к минимуму влияние этих факторов, концентрация анализируемого элемента при всех методах анализа определяется не по абсолютной интенсивности его линий, а по относительной интенсивности по отношению к одной из линий так называемого внутреннего стандарта.

Каждую пару линий, т. е. линию анализируемого элемента и линию сравнения, подбирают так, чтобы они были по возможности гомологичны, т. е. чтобы относительная интенсивность обеих линий по возможности не зависела от условий разряда.

В большинстве случаев элементом сравнения служит основной элемент пробы, например железо в случае анализа сталей, магний при анализе магниевых сплавов и т. д. Ввиду бедности спектров некоторых элементов (например магния, алюминия) линиями, иногда внутренним стандартом служит медь, железо или другие элементы, применяемые в качестве постоянных электродов.

2. ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Работы последних лет в области спектрального анализа развивались как по линии усовершенствования техники выполнения анализа, прие-

мов фотометрирования, что позволило свести к минимуму продолжительность анализа, так и по линии усовершенствования источников возбуждения.

Проблема усовершенствования и создания новых источников возбуждения в настоящее время является основной. От ее решения зависит возможность исключить влияние различных факторов, лимитирующих применение спектрального анализа к решению ряда вопросов (влияние третьих компонентов, структуры сплава, формы образца и т. д.).

В настоящее время в качестве источников возбуждения применяют пламя, дугу постоянного тока, дугу переменного тока по схеме Свентицкого, дугу Пфейльштикера, высоковольтную дугу, искру обычного типа, искру Фейсснера, искру по схеме Вольбанка и высоковольтную искру с напряжением до 40 000 V.

Проведенными за последние годы работами установлено, что в источниках света для спектрального анализа (пламени, дуге и искре) возбуждение спектра и ионизация имеют в основном термический характер [15].

В дуге и искре основную роль играют соударения атомов со свободными электронами, находящимися в светящемся облаке газа [16]. Таким образом мы имеем дело с переходом кинетической энергии электронов в энергию возбуждения атомов. Электроны приобретают свою кинетическую энергию за счет разности потенциалов, существующей на электродах.

Дуга

Дуговой спектр, как и спектр пламени, содержит, главным образом, линии нейтральных атомов; для ионов присутствуют те линии, возбуждение которых не требует больших количеств энергии.

Возбуждение атомов в дуге происходит, главным образом, ударами второго рода, т. е. неупругими столкновениями электронов с атомами, при которых электроны отдают атомам всю или часть своей кинетической энергии. Энергия столкновения достигает в некоторых случаях величин, достаточных для ионизации атомов, благодаря чему образуется не только поток электронов, но и поток ионов.

Дуга более пригодна, чем искра, для обнаружения малых количеств примесей. Это объясняется тем, что в парах дуги механизм возбуждения (определяющийся температурой паров) благоприятствует возбуждению нейтральных атомов. Поэтому в спектре дуги появляются почти исключительно дуговые линии; искровые линии или очень слабы или совсем отсутствуют. В дуговом спектре в отличие от искрового обычно отсутствует элемент воздуха (воздушные линии), но зато появляется интенсивный полосатый спектр, соответствующий соединениям веществ электродов с кислородом и азотом воздуха (окислы, полосы циана).

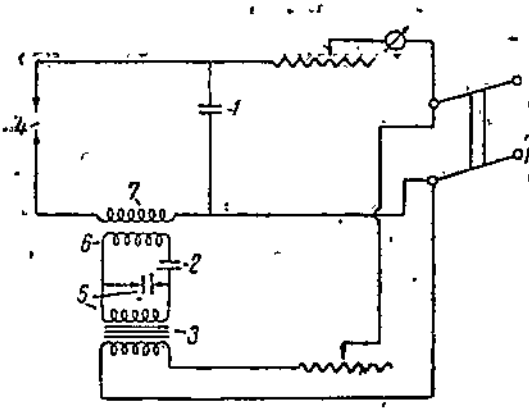
Крупным преимуществом дуги является то, что в ней испаряются наиболее труднолетучие элементы и вещества; кроме того, она дает довольно интенсивные спектры, что позволяет делать съемки с небольшими экспозициями.

Ниже приведены температуры дуги по данным С. Л. Мандельштама [16].

Электроды и параметры дуги	Температура дуги $T°$ К
Угольные электроды диаметром 6 *мм*, дуговой промежуток 3 *мм*, $I = 5a$	7400°
Угольные электроды с добавкой Na	4300°
Угольные электроды с добавкой K	4100°

Угольные электроды с добавкой Ca	4800°
Медные электроды, диаметром 7 *мм*, дуговой промежуток 3 *мм*, $I = 5a$	5300°
Медные электроды, активированная дуга переменного тока	6200°
Железные электроды диаметром 8 *мм*, дуговой промежуток 3 *мм*, $I = 4{,}5a$	
питание постоянным током напряжением 120 V	5300°
То же, питание от стабилизированного выпрямителя	6250°

В отношении стабильности и воспроизводимости условий возбуждения спектра дуга постоянного тока значительно уступает конденсированной искре. Здесь, с одной стороны, играет роль более бурное и менее равномерное испарение вещества электродов, с другой стороны, — менее стабильные условия собственного возбуждения, обусловленные изменениями длины столба дуги вследствие перемещения кратеров дуги по поверхности электродов. Изменение длины столба дуги влечет за собой изменение силы и плотности тока, идущего через дугу, а следовательно, и температуры дуги. При этом сравнительно небольшие изменения температуры дуги вызывают уже значительные колебания в интенсивности линий. Активизированная дуга переменного тока обладает (в противоположность дуге постоянного тока) значительной стабильностью, превосходящей иногда [17] стабильность искры.



Фиг. 81. Схема дуги переменного тока Свентицкого.

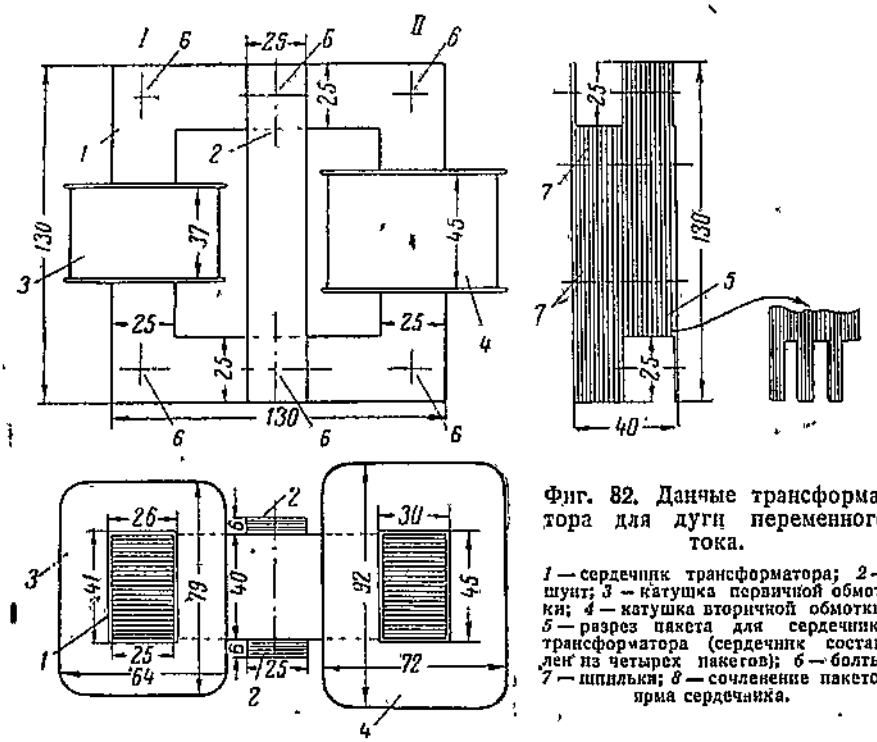
1 — блокировочный конденсатор 1 — 2 μF напряжением ~ 400V; *2* — конденсатор высокочастотного контура ~ 0,001 μF; *3* — трансформатор активизатора 2500 — 3000V; *4* — дуговой промежуток; *5* — разрядник; *6* — катушка на 8 — 12 витков (диаметр витков 60 — 70 *мм*); *7* — катушка индуктивной связи на 150 — 200 витков (диаметр витков 65 *мм*); катушка *7* наматывается на цилиндр из пресшпана, после чего обмотка обертывается слоем пресшпана и наматывается катушка *6*.

В качестве электрода обычно употребляют угли, содержащие по возможности меньше примесей. По большей части испытуемое вещество вводится в один из электродов, для чего на одном из его концов высверливается цилиндрическое углубление. При анализе твердых материалов (стали, легкие сплавы) одним электродом служит испытуемый материал, вторым — чистый металл (железо Армко, красная медь).

В настоящее время в практике спектрального анализа используют дугу постоянного тока, дугу переменного тока по схеме Свентицкого и по схеме Пфейльштикера и дугу со стабилизатором. Схема Свентицкого имеет большие преимущества, так как обладает достаточным постоянством разряда, позволяющим использовать ее как для сортировки различных материалов, так и для точных количественных анализов. Кроме того, она отличается большой простотой изготовления.

На фиг. 81 и 82 показана схема этой дуги и трансформатора, а также приведены данные, позволяющие собрать агрегат в любой заводской лаборатории.

Недостатком схемы Пфейльштикера (фиг. 83) является необходимость использования ее совместно с дорогостоящей установкой Фейсснера. Дуга переменного тока с прерывателем в цепи активизатора [18] позволяет анализировать детали без их повреждения, тонкие проволоки, фольгу и вообще образцы малой массы, что недоступно для искрового метода возбуждения.



Фиг. 82. Данные трансформатора для дуги переменного тока.

1 — сердечник трансформатора; *2* — шунт; *3* — катушка первичной обмотки; *4* — катушка вторичной обмотки; *5* — разрез пакета для сердечника трансформатора (сердечник составлен из четырех пакетов); *6* — болты; *7* — шпильки; *8* — сочленение пакетов ярма сердечника.

Данные о трансформаторе

Напряжение $E_1 = 120$ V; $E_2 = 3000$ V.
Сила тока $I_1 = 0{,}3$ A; I_2(раб.) $= 10$ mA; I_2(кор. зам.) $= 13$ mA
Мощность $VA_1 - 36$; $VA_2 - 18$.
$\cos\varphi = 0{,}5$; к. п. д. $= 0{,}72$.
Рассеивание — 35%; коэфициент трансформатора 25.

Железо индукционное 6500 г.

Сечение сердечника 10 *см*². сечение шунта 2,9 *см*².
Размеры сердечника 40/25 *мм*; размеры шунта 12×24 *мм*;
Вес железа ~2,2 *кг*.

Обмотки

	I	II
Марка	ПЭ, ПШД, ПЭ60	ПЭ
Количество витков	740	23 000
Диаметр проводов	0,4—2,5	0,08—0,1
Плотность тока	1,88	1,8
Потребная площадь проводника	4,5 *см*²	6 *см*²
Длина среднего витка	209	209
Вес провода	~0,318 *кг*	~0,285 *кг*

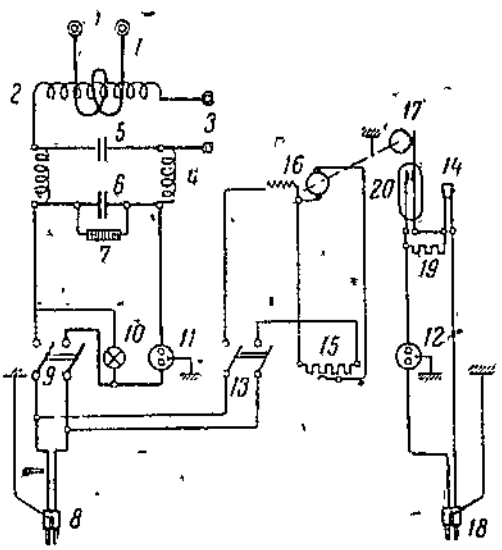
Каркасы

	Окно	Высота	Наружная щека	Толщина стенки
Каркас I обмотки	26×41	37	67×79	2
Гильза II обмотки	30×45	40	31×46	0,5
Коробка II обмотки	26×41	45	12×92	2

Искра

Искра является наиболее широко распространенным источником возбуждения при количественном анализе различных металлов, так как обладает достаточной стабильностью разряда и, кроме того, не повреждает поверхности исследуемых материалов.

В спектре искры наряду с линиями нейтральных атомов появляются также линии ионов и воздуха. Относительная интенсивность этих линий при различной энергии возбуждения различна, так как количественное соотношение между нейтральными атомами и ионами в облаке паров искры зависит от параметров искрового контура, определяющих характер прохождения разряда. При увеличении энергии возбуждения интенсивность линий ионов (искровых линий) по сравнению с линиями нейтральных атомов (дуговых линий) возрастает, при уменьшении энергии — падает. В искре значительно большие плотности тока, чем в дуге, и более высокие температуры — порядка 8000—9000°.



Фиг. 83. Схема дуги Пфейльштикера.

1 — ввод высокой частоты; *2* — трансформатор Тесла; *3* — ввод рабочего напряжения; *4* — дроссель; *5* и *6* — емкость; *7* — высоковольтное предельное сопротивление; *8* — штепсельная вилка; *9* — выключатель дуги; *10* — сигнальная лампа; *11* — вилка реостата дуги; *12* — вилка реостата; *13* — выключатель мотора; *14* — блокировка; *15* — реостат; *16* — мотор *17* — шайба прерывателя; *18* — вилка трансформатора; *19* — сопротивление; *20* — вакуумный прерыватель.

Отличие искры от дуги заключается в том, что в то время как дуга горит в парах материала электродов, в искре зажигание происходит в результате пробивания воздушного промежутка и проводимость возникает вследствие ионизации воздуха. Материал электродов в проведении тока, как правило, не участвует и поступает из электродов в искровой промежуток в виде струй (факелов), выбрасываемых из электродов и приобретающих при вылете или при прохождении приэлектродных слоев высокую температуру. При выборе электрических условий для анализа металлов в искре основную роль играет соотношение между емкостью C и самоиндукцией L, так как от этого сильно зависит вид спектра. При увеличении емкости и постоянной самоиндукции количество электричества, собираемое конденсатором при данном напряжении, будет увеличиваться. Это приводит к увеличению силы тока при разряде и облако пара будет содержать большее количество ионизированных атомов, что дает увеличение интенсивности «искровых линий».

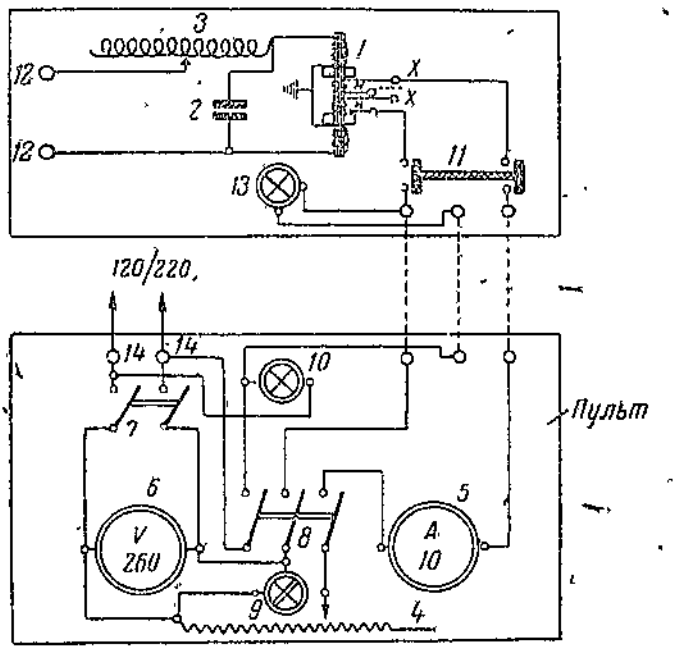
При увеличении самоиндукции сила тока при разряде будет уменьшаться, температура искры падать, линии ионов будут становиться слабее, а дуговые линии — усиливаться.

Кроме соотношения между емкостью и самоиндукцией, большое влияние на характер разряда имеют величина искрового промежутка, его пробивные свойства, форма электродов, форма площадки электродов, сила тока и напряжение в сети.

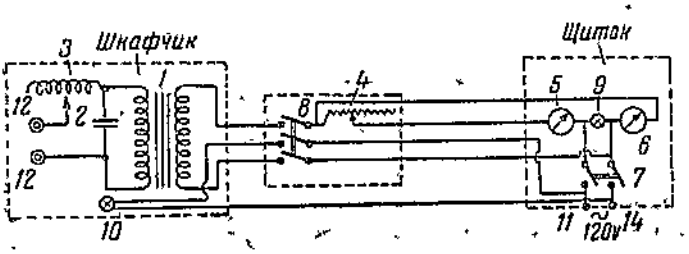
Постоянство условий возбуждения имеет решающее значение при количественном спектральном анализе.

Схема генератора искры обычного типа, изготовленная заводом «Светотехник», приведена на фиг. 84.

Высоковольтную часть схемы образуют: трансформатор *1*, включенная параллельно ему емкость *2* и включенная последовательно с искрой



Фиг. 84.



Фиг. 85.

Фиг. 84 и фиг. 85. Схемы искры обычного типа.

1 — трансформатор; *2* — емкость; *3* — катушка самоиндукции; *4* — сопротивление; *5* — амперметр; *6* — вольтметр; *7* и *8* — рубильники; *9* — белая сигнальная лампа; *10* — красная сигнальная лампа *11* — блокирующее приспособление; *12* — клеммы высокого напряжения; *13* — сигнальная лампа; *14* — розетки. *X—X*, *H—H* — переключатели с 220 V на 120 V и обратно.

катушка самоиндукции *3*. Трансформатор питается током через реостат с переменным сопротивлением *4*. Последовательно с ним включен амперметр *5*, показывающий силу тока в первичной цепи трансформатора. Подаваемое на схему напряжение отмечается вольтметром *6*.

Данные схемы следующие: трансформатор напряжением в первичной цепи 110—120 или 220 V, во вторичной 10 000 V (холостой ход),

мощностью 0,5 kW, емкость 0,01 μF, самоиндукция (переменная) 0,03 mH. При работе с напряжением в 110—120 V перемычки на трансформаторе должны быть установлены в положении *H—H* и *X—X*, а при 220 V — в положение *X—H*.

Рубильник *7* включает ток в схему, рубильник *8* (высокого напряжения) — в первичную обмотку трансформатора. Включение рубильника *7* отмечается зажиганием белой сигнальной лампы *9*, включение рубильника *8* — красной сигнальной лампой *10*, причем эта лампа горит вне зависимости от того, включен или выключен рубильник *7*. Высоковольтная часть схемы смонтирована в шкафчике, низковольтная — в пульте. Шкафчик снабжен блокирующим приспособлением *11*, автоматически разрывающим цепь тока при открывании дверцы шкафа. Шкафчик соединяется с пультом кабелем, снабженным трехконечной вилкой. Вилка входит в гнезда, сделанные в шкафчике; положение вилки относительно центрального штифта безразлично.

Шкафчик и пульт должны быть тщательно заземлены (заземление подводится к специальным клеммам). На шкафчике при помощи изоляторов выведены клеммы высокого напряжения *12*, к которым присоединяются провода, идущие к штативу для постоянных электродов и штативу для исследуемых проб. В шкафчике также укреплена сигнальная лампа *13*, горение которой указывает, что оба рубильника включены. Горение этой лампы показывает, что в схему включен ток и что прикосновение к токонесущим частям, штативам электродов и т. д. абсолютно недопустимо. Следует иметь в виду, что соприкосновение с находящейся под током высоковольтной частью схемы может повести к тяжелым увечьям, поэтому при работе надо соблюдать большую осторожность. Смену электродов и вообще прикосновение к штативам можно осуществлять лишь при выключении обоих рубильников *7* и *8*.

Величину самоиндукции включенной в схему основной катушки можно менять при помощи щиткового контакта.

Для выполнения ряда анализов легких сплавов требуется большая самоиндукция. Для этой цели изготовляется дополнительная катушка из 130 витков звонкового провода (диаметром не меньше 1,5 *мм*), плотно намотанного в один слой на бумажный или деревянный цилиндр диаметром 70 *мм*. Эта дополнительная катушка включается в цепь искры последовательно с основной катушкой.

Несколько иная схема искры обычного типа приведена на фиг. 85. Схема имеет те же электрические данные. При работе с трансформаторами, рассчитанными на напряжение 120 V, и при наличии в лаборатории напряжения в 220 V следует применять потенциометр, представляющий собой рамочный реостат (спираль из константановой или никелиновой проволоки сопротивлением 25—30 Ω, укрепленную на деревянной рамке). Ток от сети должен подаваться на концы потенциометра, а на трансформатор берется ток от одного из концов и от середины потенциометра (этот контакт подвижный). Снимаемое с потенциометра напряжение должно равняться 110 V; оно измеряется вольтметром при включенном рубильнике *8*. Можно использовать для этой цели также автотрансформатор.

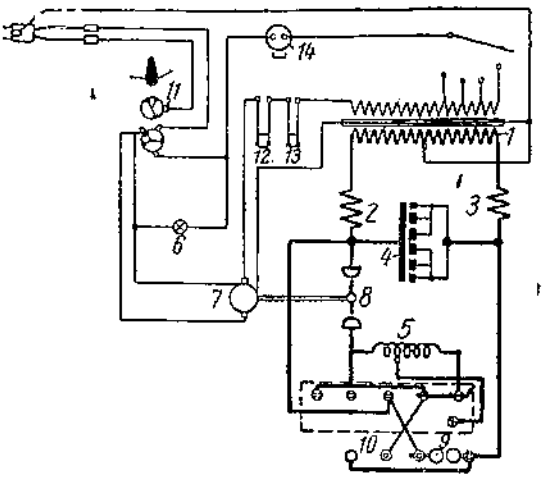
Схема Фейсснера

Схема Фейсснера [20] приведена на фиг. 86.

Трансформатор имеет четыре секции, которые дают различные напряжения во вторичной цепи (8000, 9300, 10 600, 12 000 V).

Специальный переключатель на крышке пульта позволяет быстро включать трансформатор на любое необходимое напряжение. Выключа-

тель *11* сети одновременно является и переключателем. В положении *Em* он дает соединение для трансформатора *1*, а также и для синхронного мотора *7*. В положении *Abc*, наоборот, включается только трансформатор, а мотор выключается. Через штепсель *14* в первичную сеть трансформатора вводится сопротивление, которое при напряжении сети 110 V должно составлять 20 Ω, а при напряжении 220 V — 75 Ω. Для этой цели фирма поставляет специальные реостаты с передвижным контактом на 50—100 Ω. Подбирать сопротивления удобнее при помощи амперметра, который должен показывать 2—3 А. При сдвиге ползунка реостата на конец с надписью «слабый» получают максимальное сопротивление. Обе дверки прибора имеют блокировочные контакты *12* и *13*, выключающие автоматически при открывании одной дверки ток трансформатора.



Фиг. 86. Схема искровозбудителя Фейсснера.
1 — трансформатор; *2* и *3* — дроссельные катушки; *4* — емкость; *6* — катушка самоиндукции; *6* — сигнальная лампа; *7* — синхронный мотор; *8* — вращающийся синхронный прерыватель *9* — предохранители конденсатора; *10* — контакт для включения искры; *11* — переключатель; *12* и *13* — блокировочные клеммы; *A*, *1*, *2*, *3*, *4* — секции трансформатора; *14* — штепсель.

Свободные металлические части прибора, например, кожух мотора, сердечник трансформатора и т. д., соединены с контактом заземления, находящимся в выключателе. Этим выключателем необходимо заземлять прибор в землю или к водопроводным трубам.

Вторичная цепь трансформатора состоит из двух самостоятельных частей: 1) зарядного контура, состоящего из вторичной катушки трансформатора и конденсатора (емкости); пока не замкнуты искровые промежутки синхронного мотора, конденсатор заряжается; 2) разрядного контура, состоящего из конденсатора, самоиндукции, искрового промежутка и двух искровых промежутков синхронного мотора. Через этот контур происходит разряд конденсатора в тот промежуток времени, когда подвижные контакты синхронного мотора замыкают этот контур.

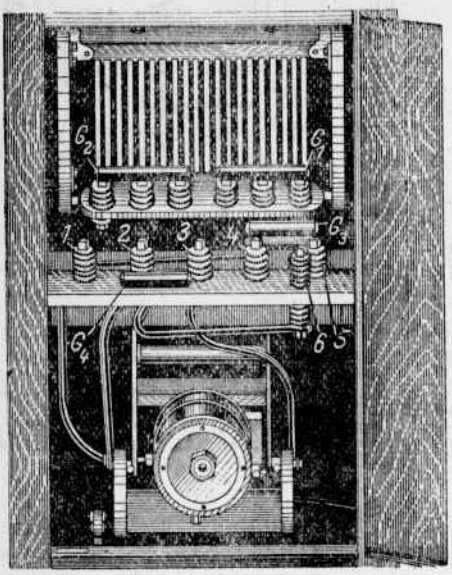
Дроссельные катушки *2* и *3* служат для защиты трансформатора от напряжения высокой частоты, возникающего при разрядке конденсатора. Параллельно конденсатору включен предохранительный искровой промежуток *10*, защищающий конденсатор от пробивания при перенапряжении. Искровой промежуток между шарами должен быть равен 8 *мм*. Штатив с электродами соединяется с искрообразователем при помощи кабеля, концы которого зажимаются внутри прибора при эмиссионном анализе в специальные клеммы с надписью «Entnahme».

Конструкция аппарата позволяет изменять условия разряда, включать различную величину емкости и самоиндукции, включать или не включать синхронный мотор. Переключение производится перемещением контактных ножей. Конденсатор (3000 μF; единица емкости 1 *см* = 1,1 μ*F*) разделен на пять частей (по 600 *см*), которые присоединяются к пружинным контактам.

Для включения полной емкости три контакта, находящиеся справа, и три контакта, находящиеся слева, соединяются между собой, как это

показано на фиг. 87. Для включения $^4/_5$ емкости правый контакт передвигают на один промежуток вправо, так что остаются соединенными только два контакта. Для установки $^3/_5$ емкости правый контакт совсем вынимается; для установки $^2/_5$ емкости отодвигают, кроме того, левый контакт на одно деление влево. Для включения $^1/_5$ емкости совершенно вынимают оба выключателя.

В модели *I*, выпущенной фирмой ранее, для изменения емкости отвинчивают винты, которыми прикреплены проводники, идущие от емкости к планке, и отгибают проволочки, чтобы отсутствовал контакт с планкой. Самоиндукция включена полностью (800 000 *см*), если контакты *4* и *5* соединены между собой; при соединении контактов *4* и *6* при помощи ножа G_3 включается $^1/_{10}$ часть самоиндукции, равная 80 000 *см*[1].



Фиг. 87. Внутренний вид искровозбудителя Фейсснера.

При соединении контактов *1* и *2* с помощью ножа G_4 самоиндукция выключается.

В случае необходимости исключить действие прерывателя *U*, соединяют контакты *2* и *3*; при этом можно пользоваться полной самоиндукцией, соединяя *4* и *5*, или $^1/_{10}$ самоиндукции, соединяя *4* и *6*. Если необходимо исключить одновременно и прерыватель *U* и самоиндукцию, соединяют контакты *3* и *4*.

Условия разряда в схеме Фейсснера определяются тремя величинами: величиной емкости, самоиндукции и секцией трансформатора и обозначаются сокращенно. Например, FF4, $^4/_5$ C и $^1/_{10}$ L обозначает, что искрообразователь работает на 4-й секции трансформатора с включением $^4/_5$ емкости и $^1/_{10}$ самоиндукции.

Для приведения искрообразователя в действие прежде всего производят необходимые соединения внутри прибора. Затем дверцы прибора закрывают и выключатель соединяют с сетью. После установки электродов подается ток в аппарат при помощи выключателя. Когда мотор достигнет полного числа оборотов, включают нужную секцию трансформатора и между электродами начинает проскакивать искра. Прикосновение во время работы к частям, находящимся под током высокого напряжения, опасно для жизни. Подводящий ток кабель и провода высокого напряжения изолированы и должны быть положены на сухое дерево или не проводящий тока материал, они не должны соприкасаться с заземленными металлическими частями установки. Следует избегать прикосновения во время работы и к кабелю. Все переключения внутри прибора должны производиться при выключении трансформатора, мотора и отключении аппарата от сети.

Середина вторичной обмотки трансформатора должна быть заземлена. Заземление искрообразователя в другом месте, например у электродов, недопустимо. Особого наблюдения требуют синхронный мотор

[1] 1 генри равен 10^9 *см*.

и вольфрамовые электроды вращающегося прерывателя. В моторе имеются шарикоподшипники, которые необходимо смазывать специальной смазкой. Недостаточное количество смазки в подшипниках заметно по характерному шуму, а также по асинхронному ходу мотора. В этом случае необходимо проверить нагрев подшипников. Если подшипники спустя короткое время работы мотора будут теплее руки, их обязательно нужно снова смазать.

При чрезмерном смазывании смазка от нагревания мотора может попасть в мотор и повредить обмотку. При применении несоответствующих смазочных веществ, как например масел, подшипники портятся, нагреваются и производят сильный шум. Приспособление для смазки мотора прилагается к аппарату.

Кроме мотора, особого наблюдения требуют вольфрамовые электроды вращающегося прерывателя, которые постепенно изнашиваются и требуют замены. Расстояние между электродами должно быть 0,3 *мм*. При увеличении расстояния между электродами до 1 *мм* их следует перестанавливать. Для проверки расстояний между электродами служит металлическая пластинка толщиной 0,3 *мм*. При продолжительной работе прибора концы вольфрамовых электродов неравномерно оплавляются и покрываются стеклоподобным слоем, отчего нарушается прохождение искры. Это можно обнаружить по неравномерному горению искры. Поэтому концы вольфрамовых электродов должны быть отшлифованы до получения чистых, гладких поверхностей.

Искровая схема Вольбанка

Некоторые преимущества, по сравнению с описанными искровыми схемами, имеет искровая схема Вольбанка (фиг. 88). Ее преимущества заключается в следующем.

1. Благодаря достаточной мощности разряда значительно сокращается процесс обыскривания электродов по сравнению с искрой Фейсснера и обычной искрой.

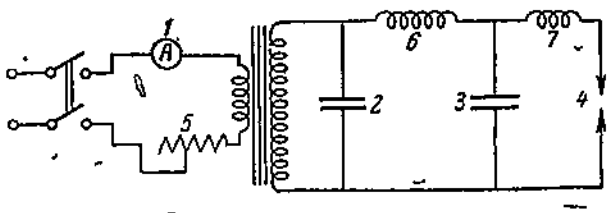
2. Схема уменьшает влияние различной структуры сплавов [21].

В этой схеме имеются дополнительная самоиндукция *7* и дополнительный конденсатор *3* на 20 000 *см*. Основной конденсатор *2* имеет емкость 8000 *см*.

Реостат в первичной цепи трансформатора имеет сопротивление до 50 Ω. Величина самоиндукции между конденсаторами *2* и *3* равна $0{,}1 \cdot 10^6$ *см*. Катушка *7*, помещенная перед искровым промежутком, обеспечивает достаточно стабильные условия возбуждения и тем самым достаточную точность измерений.

При исследовании алюминиевых сплавов с высоким содержанием кремния автором применялась катушка самоиндукции диаметром 80 *мм* из трех витков медной проволоки диаметром 1 *мм*. При сплавах Al-Cu-Mg хорошие результаты были получены с катушкой диаметром 80 *мм* из восьми витков проволоки. При анализе алюминиевых сплавов нами применялась схема Вольбанка со следующими данными: емкость конденсатора *2* — 0,0025 μF (пробивное напряжение 25 000 V); емкость конденсатора *3* — 20 000 *см*; самоиндукция *6* — катушка диаметром 80 *мм* из восьми витков голого медного провода диаметром 1 *мм*; самоиндукция *7* — катушка диаметром 80 *мм* из трех витков голого медного провода диаметром 1 *мм*. Опыты проводились с постоянным электродом из чистого алюминия с закругленным по полусфере конусом. Испытуемый образец был заточен на плоскость. Эта форма заточки постоянного электрода имеет преимущество перед другими формами, так как обеспечивает постоянство величины искрового промежутка.

При указанной схеме получено значительное сокращение величины обжига. Так, для определения магния по паре Mg λ 2790 Al λ 2652 в искре обычного типа необходимо производить обжиг 4 мин., в схеме Вольбанка 1 мин. 30 сек.



Фиг. 88. Схема Вольбанка.
1 — амперметр; *2* и *3* — конденсаторы; *4* — искра; *5* — сопротивление; *6* и *7* — катушки самоиндукции.

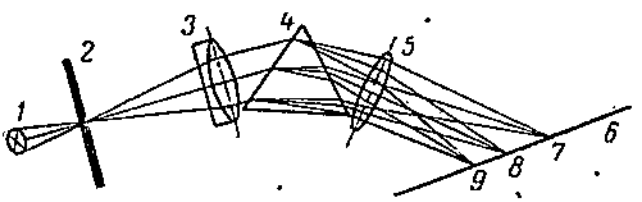
При сопоставлении эталонов сплава АЛ4 различных заводов, имеющих различную структуру, в искре обычного типа получен ряд параллельных прямых, которые в схеме Вольбанка совместились [21]. Это обстоятельство позволяет заключить, что схема Вольбанка несколько понижает влияние структуры сплава.

Высоковольтная искра с напряжением порядка 40 000 V

За последние годы в спектральных лабораториях США широко применяются искровые схемы высокого напряжения. С применением такой схемы при напряжении трансформатора 33 000 V производится анализ чугуна на заводе Форда.

3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Для практического спектрального анализа применяются стилоскопы, стилометры, и спектрографы. Конструкция таких аппаратов различна,



Фиг. 89. Оптическая схема спектрографа.
1 — источник света; *2* — щель; *3* — линза коллиматора; *4* — призма; *5* — линза камеры; *6* — фотографическая пластинка; *7* — красная область спектра; *8* — зеленая область спектра; *9* — голубая область спектра.

принципиальное же устройство их одинаково. На фиг. 89 приведен ход лучей в спектральном приборе. Лучи от исследуемого источника света *1* падают на щель *2*, дальше попадают на коллиматорную линзу *3*, фокальная плоскость которой совпадает с плоскостью щели. Призма *4* находится в положении наименьшего отклонения по отношению к падающим лучам. Лучи света после призмы объективом *5* камеры собираются в фокальной плоскости.

Здесь получается ряд действительных изображений щели, совокупность которых образует спектр. В стилоскопе позади спектра помещена лупа для наблюдения увеличенного изображения непосредственно глазом. В спектрографе на месте спектра помещается фотографическая пластинка *6* для фотографирования.

Таким образом спектральный аппарат состоит из следующих основных частей:

1) коллиматорной трубы со щелью и объективом;

2) столика с одной или несколькими призмами;

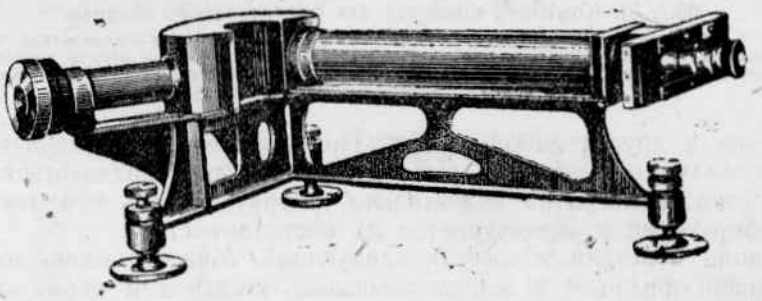
3) зрительной трубы с окуляром и объективом (в стилоскопе) и фотометром (стилометр) или камерной трубы с объективом и фотографической пластинкой.

Оптика аппаратов, служащих для визуальных наблюдений с интервалом длин волн 4000—7000 Å (стилоскопы, стилометры), изготовляется из стекла. Оптика приборов, служащих для исследования ультрафиолетовой части спектра с интервалом длин волн 2000—4000 Å (спектрографы), изготовляется из кварца, флюорита и сильвина (спектрограф ГОИ).

Стилоскоп

Стилоскоп конструкции НИИФ I МГУ (фиг. 90) имеет очень широкое применение на заводах для сортировки сталей, легких сплавов и бронз, а также для проверки материала готовых деталей на сборке в цеховых контрольных лабораториях.

Производимый при помощи стилоскопа анализ значительно превосходит химический по скорости и дешевизне, сокращая в десятки раз



Фиг. 90. Стилоскоп конструкции НИИФ 1 МГУ.

расходы, обычно идущие на содержание химической лаборатории. Пропускная способность стилоскопа при работе двух лаборантов — около 2000 образцов в смену при маркировке легких сплавов.

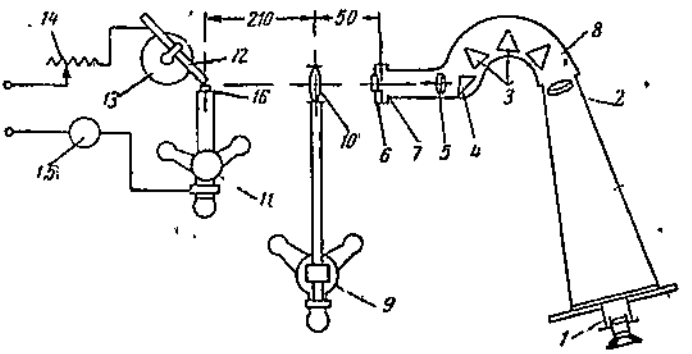
Основное применение стилоскопа следующее [19].

1. Контроль материала, поступающего в производство. Стилоскоп рационально поместить непосредственно вблизи места приемки материала (железнодорожная платформа и т. д.) и пропускать через установку для контроля маркировки либо весь поступающий материал, либо отдельные, внушающие подозрения, партии его. Аналогичным образом используют стилоскоп в различного рода складах для обеспечения правильной раскладки материала по стеллажам, правильной маркировки, хранения и выдачи и т. д.

2. Применение в производственных цехах, отделах технического контроля и т. д. При помощи стилоскопа удается вести контроль материала в самых разнообразных звеньях производства — сборочных, инструментальных, термических и других цехах, отделах технического контроля, подвергая массовому анализу готовые детали, полуфабрикаты, заготовки, инструмент и т. д. в различных стадиях производства.

3. Применение в химических, металлографических и других лабораториях. Здесь стилоскоп применяется и как самостоятельное средство анализа и как вспомогательное, в соединении с химическим методом.

В химических лабораториях стилоскопом обычно пользуются для предварительных анализов, для определения элементов, подлежащих дальнейшему, более точному химическому анализу, а также их примерных концентраций, для выбора наиболее рациональной методики анализа. Часто применяют стилоскоп и для арбитражных анализов, причем в случае анализа сталей на ванадий, молибден и другие элементы, анализы, даваемые стилоскопом, не уступают по точности результатам обычных химических экспрессных методов. Кроме того, стилоскоп применяют для всякого рода вспомогательных анализов в металлографических, ме-



Фиг. 91. Комплект аппарата для спектрального анализа.

1 — окуляр; *2* — объектив зрительной трубы; *3* — диспергирующие призмы; *4* — поворотная призма; *5* — объектив коллиматора; *6* — защитное стекло; *7* — щель; *8* — стилоскоп; *9* — штатив конденсора; *10* — линза конденсора; *11* — штатив для электродов; *12* — испытуемый образец; *13* — стойка испытуемого образца; *14* — реостат; *15* — амперметр; *16* — постоянный электрод.

ханических и других лабораториях. При определении химического состава исследуемого образца часто можно вообще ограничиться применением стилоскопа. Этим значительно ускоряется весь комплекс работ этих лабораторий и увеличивается их оперативность.

Принцип действия установки следующий. Между подлежащим исследованию образцом и вспомогательным электродом образуют электрическую дугу постоянного или переменного тока или высоковольтную искру. Свет дуги или искры при помощи конденсора проектируют на щель спектрального аппарата. Получающийся спектр рассматривается при помощи окуляра. Пользуясь приложенными к аппарату фотографиями, наблюдают, имеются ли в спектре характерные линии анализируемого элемента.

Для большинства элементов эти линии появляются в спектре при концентрациях порядка нескольких десятых или даже сотых долей процента, и, главным образом, присутствие этих элементов может быть определено с большой чувствительностью. Примерная концентрация анализируемого элемента определяется с помощью специальных таблиц по сравнительной интенсивности его характерных линий и соседних линий основного элемента пробы.

Комплект аппарата, образующий установку, состоит из спектрального аппарата, конденсора, штатива для постоянного электрода и приспособления для закрепления исследуемых проб (фиг. 91). Описание этих приборов приведено ниже.

Стилоскоп допускает быструю и резкую наводку окуляра на любую линию спектра. Конструкция прибора обеспечивает возможность применения стилоскопа в тяжелых заводских условиях — непосредственно в цехах, складах и т. д. Особое внимание обращено на защиту прибора от проникновения в него пыли, на прочность и стабильность прибора, обеспечивающих неизменность оптической юстировки. Прибор обладает

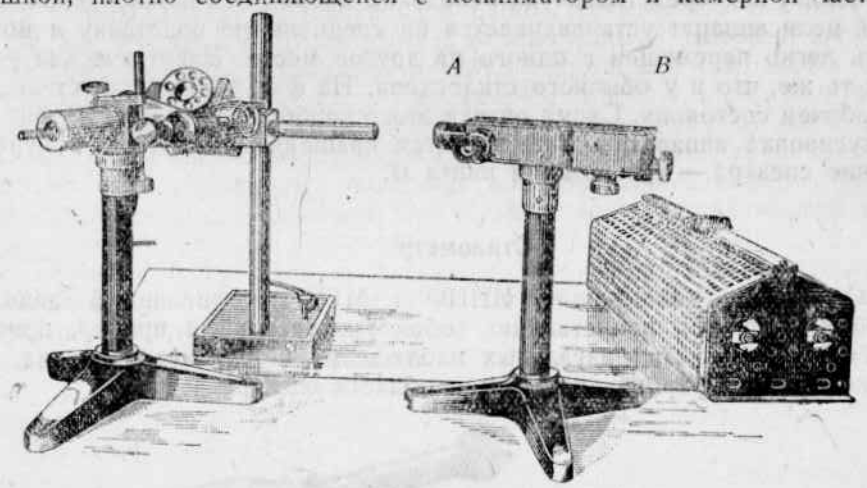
большой угловой и линейной дисперсией, необходимой для работы со спектром железа.

Станина прибора снабжена тремя установочными винтами. Коллиматор несет щель прибора и коллиматорную линзу. Щель состоит из двух ножей, расстояние между которыми равно приблизительно 0,02 *мм*. Ножи устанавливаются при сборке аппарата, и перемещать их ни в коем случае не следует. Щель для предохранения от пыли закрывается крышкой со стеклянным окошком. Камера содержит комплект призм из флинта и призму полного внутреннего отражения, назначение которой — поворот лучей, выходящих из коллиматора, для получения удобного для работы угла между коллиматором и окулярной частью. Призмы прочно закреплены на шлифованной плите. Установка их произведена при сборке аппарата и ни в коем случае не должна быть изменяема. Призмы закрываются крышкой, плотно соединяющейся с коллиматором и камерной частью.



Фиг. 92. Оптическая схема стилоскопа старой конструкции.

1 — защитное стекло (за ним щель), *2* — объектив коллиматора, *3* — поворотная призма, *4* — диспергирующие призмы, *5* — объектив зрительной трубы, *6* — *7* окуляр.

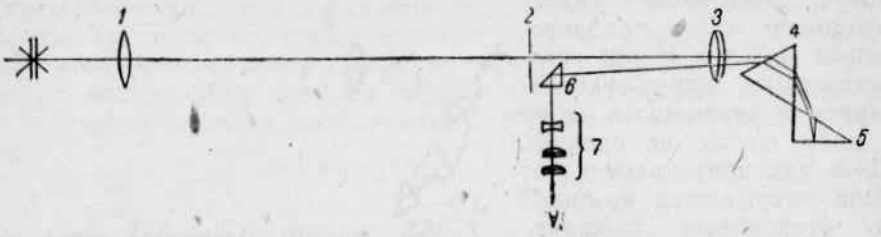


Фиг. 93. Стилоскоп новой конструкции.

A — окуляр, *B* — винт.

Камерная часть содержит неподвижно закрепленный камерный объектив и окулярную головку, несущую окуляр. Окуляр перемещается вдоль спектра на специальных салазках; конструкция головки и предохранительные крылья защищают аппарат от попадания внутрь пыли. Крылья необходимо предохранять от повреждений (зазубрин, погнутостей и т. д.), так как в противном случае нарушится плавность перемещения окуляра. Фокусировка окуляра осуществляется простым ввинчиванием или вывинчиванием его в оправе. На крышке окулярной головки укреплена пластинка, на которой выгравированы риски и химические символы элементов. Оптическая схема стилоскопа старой конструкции приведена на фиг. 92. Приборы, изготовленные заводом ЛОМЗ, имеют, кроме того, миллиметровую шкалу, помещенную под окуляром. Салазки окуляра снабжены указателем. При совпадении указателя с риской

какого-либо элемента в поле зрения окуляра видна область спектра, в которой расположены применяемые для анализа линии данного элемента. Эта градуировка относится к анализу-сортировке легированных сталей.

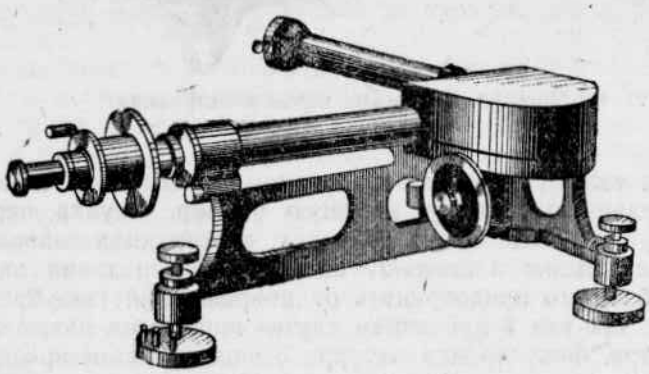


Фиг. 94. Оптическая схема стилоскопа новой конструкции.
1 — конденсор, *2* — щель, *3* —объектив, *4* — *5* призма, *6* — поворотная призма, *7* — окуляр.

В настоящее время Институтом физики Академии Наук СССР выпускаются стилоскопы новой конструкции, которые могут быть использованы как аппараты переносного типа [56]. Приборы эти очень небольших размеров и весьма удобны при работе в обычных лабораторных условиях. Конструкция стилоскопа позволяет также использовать аппарат для испытания деталей на готовых машинах (самолеты, моторы, автомобили) непосредственно на заводских дворах без повреждения. Для этой цели аппарат устанавливается на специальную подставку и может быть легко перемещен с одного на другое место. Электрические условия те же, что и у обычного стилоскопа. На фиг. 93 показан стилоскоп в рабочем состоянии. Схема оптики этого прибора приведена на фиг. 94. Фокусировка аппарата осуществляется вращением линзы *A*, а перемещение спектра — при помощи винта *B*.

Стилометр

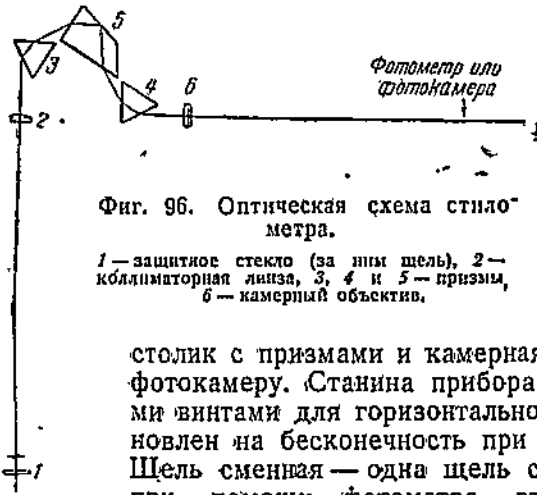
Стилометр конструкции НИИФ 1 МГУ, изготовленный заводом ЛОМЗ (фиг. 95), представляет собой универсальный прибор, приспособленный как для визуальных наблюдений и фотометрирования, так и для фотографирования видимой области спектра.



Фиг. 95. Стилометр конструкции НИИФ 1МГУ.

В конструкции особое внимание обращено на защиту прибора от попадания внутрь его пыли, на прочность и стабильность прибора и на возможность применения его в заводских условиях.

Стилометр представляет собой спектральный аппарат с постоянным углом между коллиматорной и камерной частью прибора. Переход от одной области спектра к другой осуществляется поворотом столика с призмами. Оптика прибора обеспечивает большую дисперсию, необходимую для работы со спектрами железа.



Фиг. 96. Оптическая схема стилометра.

1 — защитное стекло (за ним щель), *2* — коллиматорная линза, *3*, *4* и *5* — призмы, *6* — камерный объектив.

Выбранная система призм обеспечивает прохождение центрального луча по минимуму отклонения, т. е. наилучшее качество изображения спектра. Оптическая схема прибора приведена на фиг. 96.

Прибор состоит из станины, на которой размещены коллиматор с объективом и щелью, столик с призмами и камерная труба, несущая фотометр или фотокамеру. Станина прибора снабжена тремя установочными винтами для горизонтальной установки. Коллиматор установлен на бесконечность при юстировке прибора на заводе. Щель сменная — одна щель служит для визуальной работы при помощи фотометра, вторая — для фотографического метода работы. Щель для визуальной работы установлена на постоянную ширину (~0,06 *мм*). Высоту щели можно плавно изменять, вращая специальную головку, вынесенную наружу крышки щели. Щель для фотографической работы имеет переменную ширину и регулируется специальным барабаном. Цена одного деления барабана 0,01 *мм*. Щель снабжена тремя сменными диафрагмами, вставляемыми через прорезь в крышке. Одна диафрагма содержит вмонтированный в нее ступенчатый ослабитель, используемый при количественном анализе методом фотометрического интерполирования.

Ступенчатый ослабитель представляет собой стеклянную пластинку с нанесенными на нее посредством катодного распыления платиновыми полосками различной пропускаемости. Полоски разделены непрозрачными границами. Верхняя и нижняя ступеньки свободны от платинового слоя. Примерные пропускаемости остальных ступенек следующие: 1-я ступенька — 80%, 2-я — 60%, 3-я — 50%, 4-я — 40%, 5-я — 31%, 6-я — 25%, 7-я — 20%, 8-я — 16%.

Ослабитель, вследствие чувствительности платинового слоя, требует исключительно осторожного обращения и тщательной защиты от пыли. Вынутая из щели диафрагма с ослабителем должна быть положена на стекло и немедленно в закрытую коробочку.

Щель закрепляется в коллиматоре тремя винтами, входящими в кольцевую бороздку на оправе щели. Параллельность щели преломляющему ребру призм контролируется по совпадению рисок на оправе щели и на коллиматоре. При смене щели необходимо строго следить за тем, чтобы обе риски совпадали. Столик с призмами может поворачиваться при помощи барабана, вынесенного сбоку прибора. Лимб барабана разделен на градусы; градуировочная кривая лимба (дисперсионная кривая) прилагается к каждому прибору. Столик закрывается крышкой, плотно соединяющейся с камерной и коллиматорной трубами, для предохранения от попадания пыли в прибор.

Камерная труба несет камерную линзу, плавное перемещение которой, необходимое при фокусировке, осуществляется при помощи фокусирующего кольца. Положение камерной линзы может быть отсчитано

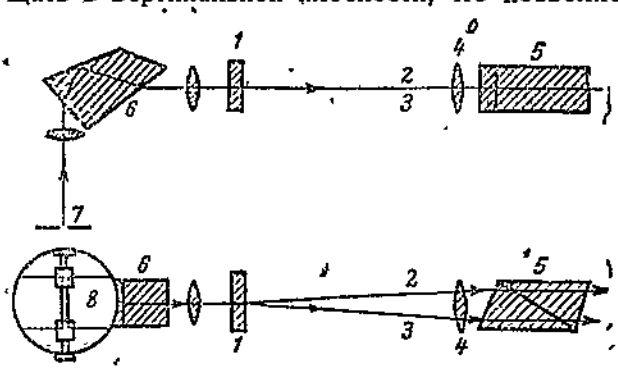
по шкале. На камерную трубу может быть надет при помощи кольцевого замка, по желанию, поляризационный фотометр или фотографическая камера.

Схема поляризационного фотометра приведена на фиг. 97. Поляризатор *1* (призма Волластона) дает в фокальной плоскости окуляра *4* два смещенных один относительно другого изображения спектров *2* и *3*, поляризованных в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях. Призмой *5* анализатора можно произвольно изменять интенсивность этих спектров. При фотометрировании поворотом призм Волластона с помощью лимба оба изображения спектра смещают один относительно другого, так, чтобы сравниваемые линии представляли продолжение одна другой.

Изменяя высоту щели, добиваются соприкосновения обоих спектров. Обе линии образуют тогда два фотометрических поля, уравнение интенсивностей которых осуществляется поворотом анализатора *5*. Лимб анализатора разделен на 360°. Углы поворота анализатора отсчитывают по указателю.

Камера для фотографирования спектра рассчитана на пластинки 6,5 × 9 *см*. Весь видимый спектр может быть охвачен при помощи пяти снимков: 1) 3900—4150 Å; 2) 4150—4500 Å; 3) 4500—5000 Å; 4) 5000—5700 Å; 5) 5700—7000 Å. В пределах каждой области, при соответствующем наклоне камеры и положении камерного объектива, спектр сфокусирован одинаково резко по всей длине.

Держатель кассеты можно с помощью специального винта перемещать в вертикальной плоскости, что позволяет получить на одной пластинке около 10—15 снимков спектров, расположенных один над другим.



Фиг. 97. Схема поляризационного фотометра по Шейбе.

1 — волластонова пластинка; *2* и *3* — изображения одного и того же спектра, поляризованные в перпендикулярных друг другу плоскостях; *4* — лупа; *5* — призма (может вращаться одна и вместе с волластоновой пластинкой); *6* — призма с постоянным отклонением на 0°; *7* — щель; *8* — щелевые задвижки, с помощью которых изменяется высота щели.

Чистить оптику у аппарата нужно кисточкой и куском замши. При наличии на стеклах пыли ее следует снять кисточкой и лишь затем осторожно протереть стекла замшей. Разбирать и чистить поляризационный фотометр нельзя. Очищать щель от пыли (наличие пыли заметно по черным полосам, тянущимся через весь спектр) следует заостренной спичкой. Для этого при широко открытой щели осторожно проводят заостренной спичкой по ножу щели в одном направлении до тех пор, пока щель не будет прочищена. Категорически запрещается чистить щель каким-либо металлическим предметом. При чистке прибора ни в коем случае нельзя освобождать винты, зажимающие призмы, так как малейшее, незаметное для глаза, смещение призм приводит к полной деюстировке прибора. Разбирать щель прибора также нельзя.

Стилометры НИИФ несколько отличаются по конструкции от стилометров ЛОМЗ. Аппараты первых выпусков приспособлены только для визуальных наблюдений, и в них коллиматорная линза имеет $f=120$ *мм*. Аппараты новых выпусков приспособлены также и для фотографиче-

ской работы, и отличаются от аппаратов ЛОМЗ конструкцией щели.

Стилометры указанной конструкции позволяют проводить количественный анализ сталей, легких сплавов и бронз с продолжительностью одного определения визуальным путем в 4—5 мин.

Стилометр конструкций Шейбе и Лиммера [24]

Аппарат служит для количественных анализов различных материалов визуальным методом. По принципу работы аппарат аналогичен стилометру конструкции НИИФ, лишь дисперсия прибора несколько меньше.

Спектрографы

В практике спектрального анализа применяются спектрографы различной конструкции. От конструкции аппарата и его дисперсии зависит возможность его использования для решения спектрально-аналитических задач. Спектрографы с невысокой дисперсией (спектрограф конструкции ГОИ, спектрограф Цейсса с кассетой 13 × 18 *см*) могут быть использованы для количественного анализа материалов, спектры которых бедны линиями (алюминиевые, магниевые, медные сплавы). При анализе же материалов, спектры которых богаты линиями (сталь), на этих аппаратах можно определять только некоторые элементы, например кремний, марганец, хром.

На спектрографах, дисперсия которых несколько больше (средние кварцевые спектрографы фирмы Бауш и Ломб, Хильгер и Цейсса Qu-24), возможен также и анализ стали. Аутоколлимационные кварцевые спектрографы фирмы Бауш и Ломб и Хильгер позволяют проводить анализ металлов и сплавов, спектры которых очень богаты линиями (стали, стеллиты, металлический кобальт, металлический хром, никель и т. д.). В то же время они пригодны для анализа легких сплавов, спектры которых бедны линиями. Таким образом выбор той или иной конструкции аппарата зависит от целей и задач исследования.

На больших кварцевых спектрографах на одной пластинке помещается лишь часть спектра. При анализе же легких сплавов (или сплавов на медной основе) приходится для полного анализа пользоваться линиями в разных областях спектров. В этом случае выгодно пользоваться небольшими спектрографами, например, спектрографом Цейсса с кассетой 13 × 18 *см*. Для анализа сталей, где вследствие богатства спектра всегда можно подобрать линии в узкой области спектра, целесообразно пользоваться большими спектрографами. Очень удобен для работы кварцевый спектрограф Цейсса Qu-24, дисперсия которого позволяет производить анализ легких сплавов, сталей, стеллитов и чистых металлов при фотографировании всего спектра на одной пластинке.

В табл. 15 приведена дисперсия кварцевых спектрографов различной конструкции.

Спектрографы, применяемые для спектрально-аналитических работ, бывают стеклянные и кварцевые. Первые служат для фотографирования видимого участка спектра, вторые — для ультрафиолетового.

Спектрографы со стеклянной оптикой уступают во многих отношениях кварцевым, так как наиболее яркие и чувствительные линии большинства элементов лежат в ультрафиолетовой части спектра. Кроме того, фотографирование видимой части спектра требует специальных фотопластинок, чувствительных к разным областям спектра.

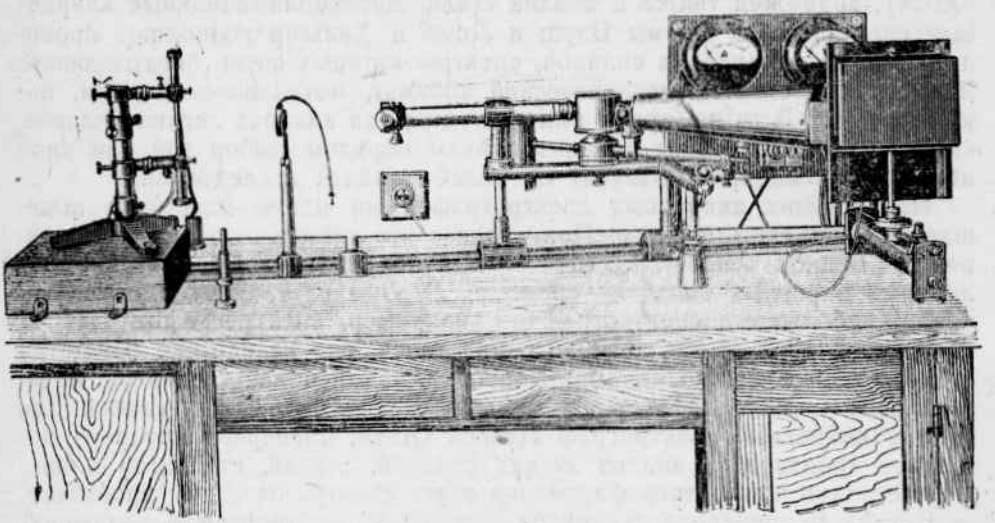
Наиболее широко применяются на заводах кварцевые спектрографы Цейсса (Германия), Хильгер (Англия), Бауш и Ломб (Америка) и спектрограф конструкции Государственного оптического института (СССР).

Таблица 15

Дисперсия различных спектрографов

Цейсс 13×18 *см*		Цейсс Qu-24		Средний кварцевый спектрограф Бауш и Ломб		Средний кварцевый спектрограф Хильгера		Ультрафиолетовый спектрограф конструкции ГОИ	
λ	Å/*мм*	λ	Å/*мм*	λ	Å/*мм*	λ	Å/*мм*	λ	Å/*мм*
3970	50	3970	33	4000	32,3	4000	36	4000	60,4
3250	26	3250	19	3000	12,3	—	—	3500	37,3
2800	17	2800	12	—	—	—	—	3000	20,3
2600	12	2600	9	2500	7,0	—	—	2500	10,5
2350	9	2350	7	—	—	2300	5	—	—
2130	6,5	2130	5	2100	4,2	—	—	—	—

Кварцевый спектрограф Цейсса с кассетой 13 × 18 *см* показан на фиг. 98. Коллиматор, столик с призмой Корню и камера укреплены на подставке, которая опирается двумя ножками на рейтеры, закрепляющиеся на оптической скамье. Третья ножка установлена на особой стойке. Призма Корню устанавливается в стационарном положении на столике и наглухо закрепляется болтом. На призму надевается для предо-



Фиг. 98. Кварцевый спектрограф Цейсса с кассетой 13 × 18.

хранения от света кожух, который устанавливается так, чтобы не закрывались отверстия объективов. Щель регулируется микрометрическим винтом, цена делений которого 0,01 *мм*.

Для предохранения щели от пыли на коллиматорную трубу насажена крышечка с кварцевым окошком посередине. Кассета прибора специальным винтом может перемещаться вверх и вниз. Ограничивая высоту щели аппарата диафрагмой, можно на одной пластинке снять 35 спектров.

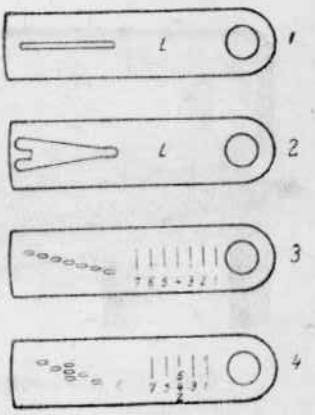
Фокусируют аппарат, передвигая объектив камеры, объектив коллиматора и поворачивая кассету. При работе в незатемненном помещении

прибор следует закрыть плотной темной материей, чтобы свет не проникал в щели между объективами и кожухом призмы.

Щель аппарата должна быть точно закрыта на нуле. Настоящее нулевое положение щели можно легко найти, освещая щель сильным источником света и наблюдая за объективом камеры с правой стороны выреза камеры. При открытой щели объектив камеры заполняется светом. Медленно закрывая щель, отмечают на барабане положение при исчезновении последнего следа света. Повторив эти действия несколько раз, можно очень точно установить нулевое положение щели. Если щель закрывается не точно на нуле, то замечают величину отклонения и учитывают ее при следующих установках.

К прибору прилагаются диафрагмы для ограничения высоты спектра, а также для возможности получать без передвижения кассеты несколько спектров, примыкающих друг к другу и находящихся один над другим на одной фотографической пластинке. Это позволяет исследовать спектральные линии одних и тех же элементов в случае их наличия в разных спектрах.

На фиг. 99 показаны диафрагмы, прилагаемые фирмой для спектрографа.



Фиг. 99. Диафрагмы для спектрографа.

1 — диафрагма с прорезью; *2* — вилкообразная диафрагма; *3*—ступенчатая диафрагма; *4* — новая ступенчатая диафрагма.

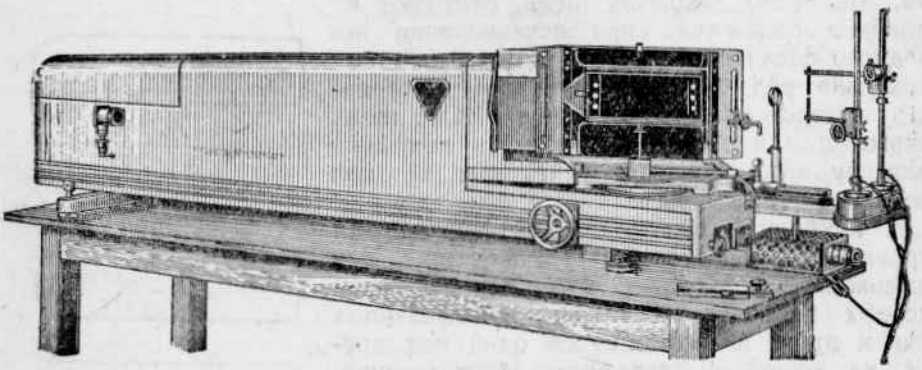
Спектрограф Хильгера (средняя модель). Прибор (фиг. 100) укреплен на особо прочной станине. Вся оптическая часть прибора заключена в металлическом кожухе, призма укреплена в центре прибора на столике и закрыта крышкой. Впереди щели, на оптической скамье, расположены конденсор и штатив для искры. Фокусировку аппарата производят при помощи объективов коллиматора и камеры. Кассета аппарата предназначена для пластинок 9×24 *см*, которые в кассете несколько выгибаются.



Фиг. 100. Средний кварцевый спектрограф фирмы Хильгери.

Средний кварцевый спектрограф фирмы Бауш и Ломб. Прибор снабжен кварцевой призмой Корню высотой 40 *мм* и с основанием в 65 *мм*. Этот спектрограф охватывает область спектра от 2000 до 7000 Å, которая может быть получена на одной пластинке длиной 25 *см*. Щель приборов снабжена стеллитовыми щечками и регулируется микрометрическим винтом. Цена одного деления 0,01 *мм*.

Большой кварцевый аутоколлимационный спектрограф фирмы Бауш и Ломб. Кварцевая призма аппарата имеет высоту 57 *мм* и отражающую поверхность длиной 95 *мм*. Кварцевый объектив диаметром 70 *мм* имеет фокусное расстояние 1827 *мм*. Оптика прибора заключена в цельнометаллический кожух. Спектр аппарата в области 2100—8000 Å занимает 700 *мм* и может быть сфотографирован на трех пластинках



Фиг. 101. Большой кварцевый спектрограф фирмы Бауш и Ломб.

длиной 25 *см*. Общий вид прибора показан на фиг. 101, положение оптики прибора — на фиг. 102.

Кварцевый спектрограф Цейсса Qu-24. Аппарат в рабочем состоянии показан на фиг. 103. Чугунная станина прибора двумя ножками опирается на оптическую скамью. Третья ножка помещается на круглой подставке. Вся оптика прибора закрыта металлическим кожухом. По сравнению со спектрографом Цейсса с кассетой 13×18 *см* аппарат значительно усовершенствован как в отношении качества спектров, так и в смысле использования в работе. Фокусировка аппарата производится микрометрическим винтом, вдвигающим или выдвигающим щель коллиматора. Светосила спектрографа может быть изменена при помощи диафрагмы, находящейся между призмой и объективом камеры. Наиболее благоприятное положение диафрагмы 1 : 15.



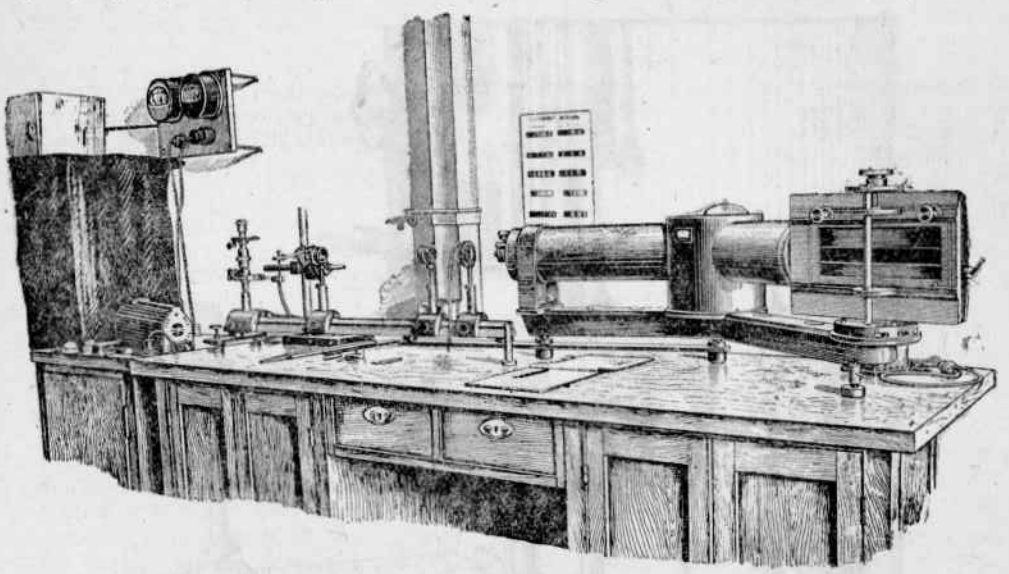
Фиг. 102. Оптическая схема аутоколлимационного спектрографа.
1 — щель; *2* — объектив; *3*—фотограффическая пластинка; *4* — отражающая призма; *5* — призма с отражающей задней поверхностью.

Для ослабления очень ярких спектральных линий целесообразно перед щелью поставить двухступенчатый или трехступенчатый фильтр, прилагаемый к аппарату. Аппарат выпускается с кассетами для пластинок 6×24 и 9×24 *см*; длина спектра в интервале волн 5800—2000 Å равна 203 *мм*. Для размещения на пластинке большого количества спектров более удобна кассета 9×24 *см*.

Хотя пластинки в кассете немного выгибаются, все же вполне пригодны обычные пластинки чувствительностью 2—3° по *Х* и *Д* [1], размером 13×18 *см*, обрезанные до нужного размера. В случае необходимости работать с небольшим участком спектра для экономии пластинок можно пользоваться при работе пластинками размером 9×12 *см* и менее, помещая их на нужный участок кассеты так, чтобы пластинка лежала совершенно ровно. При неправильном положении пластинки одна часть спектра может оказаться не в фокусе. Камера прибора прочно укреп-

[1] По Хертеру и Дриффельду.

лена винтами на заводе при сборке и не должна передвигаться. В случае если при фокусировке аппарата и при правильном размещении источника света на оси прибора не удается получить хорошее изображение спектра на всей пластинке (одна часть спектра в фокусе, другая расфокусирована, что указывает на некоторое смещение оптики прибо-



Фиг. 103. Спектрограф Qu-24 в рабочем состоянии

ра при перевозке), необходимо изменить положение кассетной части камеры, несколько переместив винты, закрепляющие ее положение. Перемещение камеры может значительно улучшить спектр.

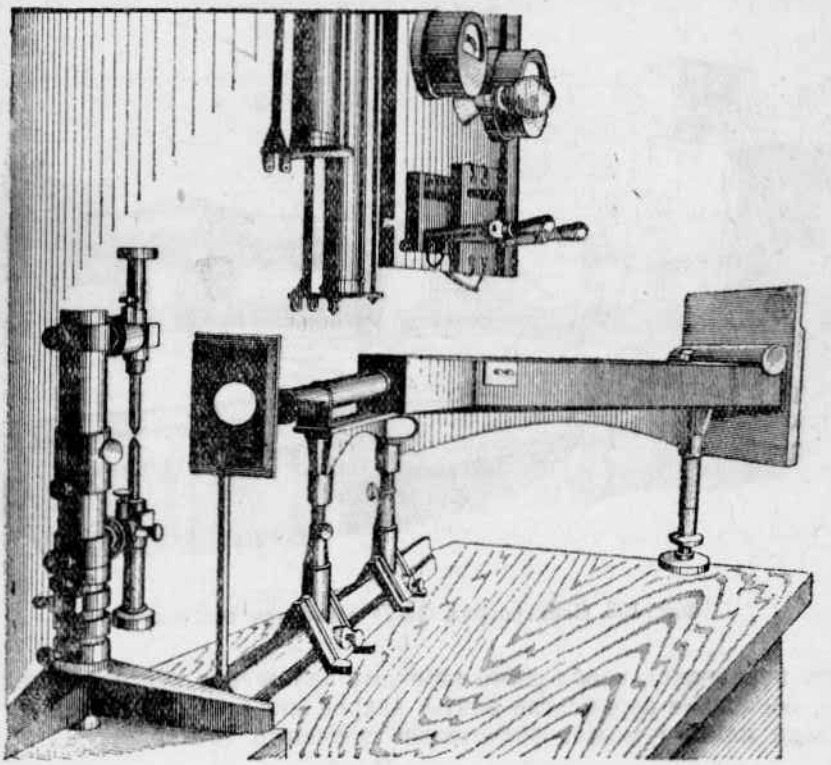
Ультрафиолетовый спектрограф конструкции ГОИ

Аппарат (фиг. 104) снабжен кассетой для пластинок размером 13×18 *см*. Оптическая часть прибора состоит из защитного кварцевого окошка, щели, коллиматорного объектива (кварцфлюоритовый ахромат с $f = 400$ *мм*) и шестидесятиградусной призмы из сильвина. Рабочие грани призмы защищены тонкими плоскопараллельными пластинками из кварца, посаженными на оптический контакт камерного объектива (кварцфлюоритовый ахромат с $f = 530$ *мм*). Прибор смонтирован на оптической скамье на рейтерах. Одна ножка прибора опирается непосредственно на стол. Щель переменной ширины регулируется микрометрическим винтом с ценой одного деления 0,01 *мм*. Коллиматорный объектив для фокусировки прибора может перемещаться при помощи барабана.

Камера с призмой герметически закрывается крышкой. Кассета для фокусировки спектра может перемещаться, причем угол поворота отмечается по шкале и может быть зафиксирован зажимным винтом. Спектрограф при соответствующем положении коллиматора и повороте камеры допускает получение резкого изображения в области 2300—3500 Å.

Кассета может перемещаться по высоте при помощи подъемного винта; отсчет положения кассеты производится по миллиметровой шкале.

Для примерной ориентировки в спектре служит шкала длин волн, монтированная в откидном держателе, управляемом маховиком. Шкала освещается (как у всех спектрографов) лампочкой, помещенной внутри камеры спектрографа и питающейся током от трансформатора на 4 V. Специальное блокировочное приспособление не позволяет зажигаться



Фиг. 104. Ультрафиолетовый спектрограф конструкции ГОИ.

лампочке при откинутой шкале длин волн, предохраняя тем самым пластинку от засвечивания. Призма аппарата, сделанная из сильвина, должна быть ограждена от резких изменений температуры во избежание повреждения. При перевозке аппарата призму следует вынуть, обернуть ватой и уложить в металлическую коробку.

Установка и юстировка аппаратуры

Для размещения каждой установки необходим прочный стол, крышка которого должна быть сделана из сухого дуба или сосны. В табл. 16 приведены размеры столов для различных спектральных аппаратов.

К каждому столу должны быть подведены переменный ток на 120—220 V (проводка должна быть рассчитана на силу тока 8—10 А) и ввод заземления. Электрическая аппаратура размещается следующим образом: пульты с высоковольтными схемами (схема Фейсснера, схема искры обычного типа конструкции завода «Светотехник») помещаются в левой части стола около штативов. Электрические схемы, не смонтированные в специальных пультах, удобно помещать в тумбах — шкафах стола, на котором стоит спектральный аппарат. В этом случае провода, несущие высоковольтный ток, протягивают через фарфоровые или эбонитовые изоляторы, вставленные в соответствующие отверстия в стенке

Таблица 16

Конструкция аппарата	Длина *мм*	Ширина *мм*	Высота *мм*
Спектрограф ГОИ с кассетой 13×18 *см*	2100	900	750—800
Спектрограф Цейсса с кассетой 13×18 *см*	2100	900	750—800
Спектрограф Цейсса Qu-24	2300	900	750—800
Спектрограф Хильгера (средняя модель)	2100	900	750—800
Аутоколлимационный спектрограф	2300	1100	—
Стилоскоп конструкции НИИФ ЛМГУ	1600	900	900—960
Стилометр	1600	900	900—960

Примечание. Для стилоскопов и стилометров с высотой оптической оси 310 *мм* высота столов должна составлять 750—800 *мм*.

стола, и присоединяют к штативам. Рубильники и реостаты необходимо монтировать с правой части стола под рукой у наблюдателя. Штативы для искры и дуги располагают с левой стороны стола, а спектральный аппарат — справа. Поверхность стола должна быть ровной.

Установку стилометра и стилоскопа производят следующим образом. Устанавливают в штатив постоянный электрод и какой-нибудь образец, снимают фотометр у стилометра и окуляр у стилоскопа. Устанавливают стилометр на расстоянии 325 *мм* от искры, а стилоскоп на 260 *мм* от дуги, считая от щели до центра электродов, так, чтобы ось постоянного электрода была перпендикулярна оси коллиматора. Включают дугу или искру и поворачивают столик с призмами у стилометра так, чтобы была видна красная область спектра. На последней грани призмы при этом должно быть видно размытое изображение искры, окрашенное в красный цвет. Перемещая прибор относительно источника, добиваются, чтобы изображение источника, видимое через объектив камеры, было посередине объектива. Изображение приводят в середину по высоте или смещением электродов в вертикальном направлении или регулировочными винтами станины прибора. Когда изображение искры получается в центре последней грани призмы, вставляют фотометр (у стилоскопа — окуляр) и просматривают все изображения видимого спектра. При получении достаточно хорошего изображения аппарат и штатив привинчивают шурупами к столу и снова проверяют положение искры при снятом фотометре. Если смещения не произошло, то для работы на стилометре подбирают величину матрицы, устанавливая ее вплотную к испытуемому образцу, осторожно вынув постоянный электрод. Передвижное кольцо на матрице устанавливают вплотную к держателю штатива.

При ежедневной работе на стилоскопе с образцами различной формы и с дугой в качестве источника возбуждения пользоваться матрицей не обязательно. Вполне достаточно тщательной фокусировки при помощи конденсора.

У стилометра и стилоскопа конденсорная линза должна находиться на расстоянии 210 *мм* от источника возбуждения. Плоскость линзы должна быть перпендикулярна оси коллиматора. Штатив линзы должен быть также привинчен к столу. Правильное взаимное размещение приборов очень существенно для получения правильных анализов, и поэтому обязательно следует привертывать приборы к столу. При использовании стилометра только для визуальных методов анализа можно обойтись без применения конденсора, устанавливая искру на расстоянии 120 *мм* от щели.

В том случае, если не удается получить хорошего изображения при установке прибора и есть опасение, что сдвинуты призмы, необходимо открыть столик с призмами, сняв крышку, и проверить прочность зажима винтов, закрепляющих призмы. Если обнаружится смещение призм прибора и в лаборатории нет специалиста по юстировке спектральных аппаратов, то необходимо отправить аппарат для исправления на завод или в мастерскую.

Установка, фокусировка и юстировка спектрографов

При установке спектрографов с оптической скамьей все части аппарата — конденсорную линзу, фотозатвор, штатив для образцов — устанавливают на оптической скамье. Высоту конденсорных линз подбирают, подводя линзу на рейтере к щели прибора вплотную. При этом оправа линзы должна совпадать с оправой-крышкой щели. Правильность размещения линз в рейтерах в вертикальном и горизонтальном направлениях по отношению к оптической оси проверяют на-глаз. В том случае, если прибор собирается заново и оптика была из него вынута, все оптические части спектрографа — линзы и призму — нужно осторожно развернуть, просмотреть их сохранность и слегка протереть чистой, выстиранной полотняной тряпочкой, слегка смоченной спиртом. Протирать оптические части ватой не рекомендуется, так как вата может оставить волокна.

Коллиматорную линзу вставляют в коллиматорную трубку, а камерную линзу — в камерную трубку. Диаметр оправы линз обычно соответствует диаметру трубы. Призму аппарата следует аккуратно поставить на столик в специально предназначенное для нее ложе. Положение призмы в приборе подбирают на заводе-изготовителе так, чтобы угол отклонения был наименьшим. В спектрографе Qu-24 оптика прибора закреплена на заводе-изготовителе, находится в прочном металлическом кожухе и при перевозке не должна выниматься; это значительно упрощает установку прибора.

Расстояния от конденсорных линз до источника возбуждения и до щели обычно подбирают на заводе-изготовителе. При работе методом фотометрического интерполирования для спектрографа конструкции ГОИ расстояние источника возбуждения от искры равно 315 *мм* (без конденсора).

Разместив (согласно указаниям) на столе штатив, линзы и спектрограф, производят юстировку всей оптической системы. Для этого в штатив зажимают какие-либо электроды и проверяют линейкой правильность расположения искрового промежутка по отношению центра щели. Если штатив электродов имеет фиксированный указатель высоты, то к этой высоте подгоняют высоту спектрографа, поднимая или опуская его на рейтерах (ГОИ, Цейсс 13 × 18 *см*). Затем вынимают из аппарата кассету, открывают фотозатвор, устанавливают ширину щели около 0,1—0,15 *мм*, снимают крышку щели, убирают конденсорную линзу, вставляют перед щелью диафрагму с клинообразным вырезом, включают искру и просматривают видимую часть спектра глазом, помещенным на оси камерной трубы.

При правильной установке источника света на оптической оси аппарата изображение искры, окрашенное в зеленый цвет, должно быть видно в правой части объектива камеры, в центре объектива. Для спектрографа ГОИ 13 × 18 *см* изображение искры должно быть видно в средней (по высоте) части объектива камеры, ближе к правому краю объектива.

Если обнаруживается неправильное положение изображения, то пе-

ремещением электродов в боковом и вертикальном направлениях добиваются правильного положения изображения. Для штативов с фиксированным указателем высоты электродов смещение изображения в вертикальном направлении осуществляется изменением высоты спектрографа (рейтера под призменной частью и разъемной ножки под камерой).

После этого ставят конденсорную линзу и, наблюдая через камеру, контролируют освещение объектива. При правильной установке конденсора свет должен заполнять объектив коллиматора (при фокусировке источника на щель) или освещенное пятно должно располагаться в центре объектива камеры (в правой части для спектрографа ГОИ). Перемещая линзу, добиваются правильного освещения.

Затем просматривают спектр при помощи лупы с десятикратным увеличением. При щели шириной 0,02—0,03 *мм* спектральные линии должны быть четкими по всей своей длине.

При наличии у спектрографа возможности перемещения камерной трубы (спектрограф Цейсса с кассетой 13 × 18 *см*) необходимо ее поставить в соответствующее положение. Для работы в интервале волн 2300—3500 А эбонитовая пластинка с винтом, закрепляющим камерную трубку, должна находиться на расстоянии примерно 8—10 *мм* от эбонитового уровня.

Могут встретиться три случая установки спектрографов (13 × 18 Цейсса и ГОИ и средних — Хильгера, Бауш и Ломб).

1) Установка без конденсорной линзы; в этом случае ограничиваются визуальной установкой источника на оптической оси по наблюдению через камеру.

2) Установка с фокусировкой изображения источника на щель спектрографа (для получения большой яркости спектра).

3) Установка с расфокусированным изображением. В этом случае обычно конденсорная линза устанавливается недалеко перед щелью. Источник света помещается на таком расстоянии от нее, чтобы, наблюдая глазом через камеру, можно было видеть отчетливое изображение пламени источника на объективе коллиматора, в центре этого объектива. Такая установка является наилучшей для получения равномерного освещения всех точек спектральной линии на фотопластинке. В частности, для спектрографа ГОИ при работе со ступенчатым ослабителем необходимо рекомендовать именно эту установку конденсора. Для других типов спектрографов при работе со ступенчатым ослабителем можно и не пользоваться конденсорной линзой. Если штатив электродов расположен не на рельсе, то после установки всей системы его прикрепляют к столу шурупами.

Установив систему, следует произвести точную фокусировку прибора фотографическим путем. Для этого делают серию снимков, перемещая барабан коллиматорной линзы от первого до последнего делений крупными интервалами.

Выбрав спектр с наилучшим качеством изображения, производят более точную фокусировку, перемещая барабан линзы коллиматора мелкими интервалами в пределах, ближайших к выбранному спектру. Затем снова выбирают лучший спектр и фиксируют соответствующее положение линзы коллиматора. После этого передвигают линзу камеры, фотографируя серию спектров при заранее выбранном наилучшем положении линзы коллиматора, и выбирают спектр, на котором линии наиболее резки на протяжении всего спектра. Эту операцию с объективом камеры иногда приходится делать для спектрографа Цейсса 13 × 18 *см*, если вся его оправа была разобрана. Фотографируя спектры с измене-

нием наклона кассеты, выбирают такой наклон, при котором спектр является сфокусированным по возможно большему участку длин волн.

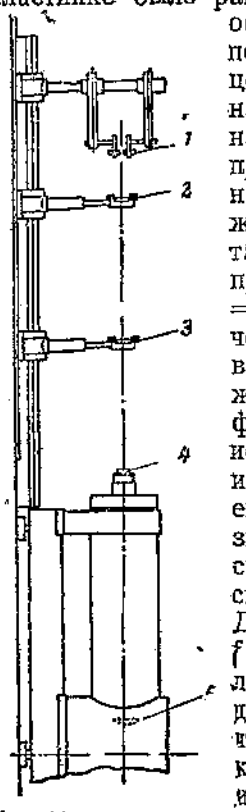
Все лучшие положения линз коллиматора камеры и кассеты фиксируют.

При работе методом фотометрического интерполирования с применением ослабителя после окончания установки и фокусировки аппарата вынимают диафрагму с клинообразным вырезом и вставляют вместо нее ослабитель так, чтобы отверстия диафрагмы ослабителя были в центре щели, снова просматривают спектр через лупу и фотографируют спектр.

Контрольные ступеньки ослабителя должны иметь одинаковое почернение; если этого не наблюдается, незначительно перемещают электроды по высоте и правильность установки проверяют фотографическим путем.

Установка и фокусировка спектрографа Qu-24

Для того чтобы почернение спектральных линий на фотографической пластинке было равномерным по всей длине, необходимо равномерно освещать щель спектрографа, а также исключить попадание света на стенки коллиматора. С этой целью у спектрографа Qu-24 перед щелью помещена линза, которая проектирует изображение искры на объектив спектрографа. У этого спектрографа применена система трех конденсоров с промежуточной диафрагмой, которая вырезает всегда одну и ту же среднюю часть искрового промежутка. Схема такой системы приведена на фиг. 105. Искровой промежуток *1* с помощью кварцевой линзы *2* ($f = 80$ *мм* [24]) проектируется на диафрагму *3* увеличенным в три раза. Диафрагма сконструирована в виде вращающегося диска, на котором расположены отверстия различной величины; через эту диафрагму может проходить определенная часть лучей источника света. Все изображение источника света или диафрагмированная часть изображается на объективе спектрографа *5* посредством кварцевой линзы с $f = 200$ *мм* (при применении универсального спектрографа) или с $f = 227$ *мм* (при применении спектрографа Qu-24), находящейся перед щелью. Диафрагма *3* помещается на кварцевой линзе с $f = 120$ *мм*. Эта линза проектирует изображение с линзы *2* на щель. Расстояние от щели до штатива для искры и между линзами следует выбирать так, чтобы на промежуточной диафрагме получалось резкое изображение искры для волн, с которыми производится анализ, и чтобы щель освещалась равномерно лучами света этой длины волны [25].



Фиг. 105. Схема расположения трех конденсоров с промежуточной диафрагмой.

1 — штатив; *2*, *3* и *4* — конденсорные линзы; *5* — коллиматорная линза.

На оправе линз нанесены метки, на основании которых можно измерить расстояния: X_1 — расстояние от источника света до отметки на первой линзе, X_2 — расстояние между отметками на первой и второй линзах (равно 294 *мм*), X_3 — расстояние от метки на второй линзе (с $f = 160$ *мм*) до щели. Расстояние X_2 всегда равно расстоянию X_3.

Для правильного определения расстояний поступают следующим образом. Если при работе применяют только одну пару линий, то берется средняя длина волны. Расстояние X_1 и $X_2 = X_3$

для этой длины волны берут по графику, приведенному на фиг. 106. При одновременном применении нескольких пар линий также берется средняя длина волны.

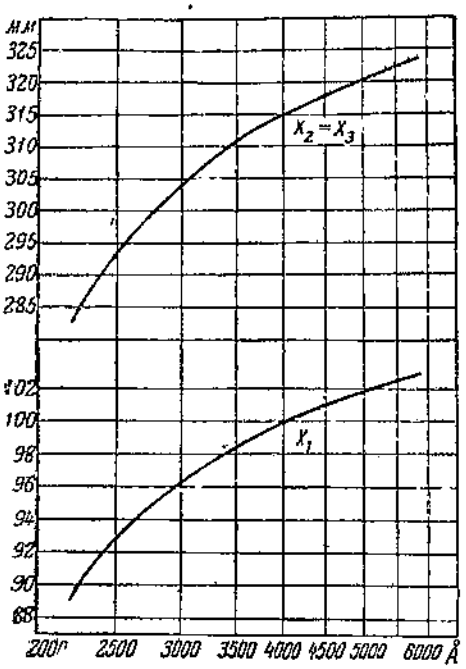
Пример. Необходимо определить кремний в алюминиевом сплаве (дуралюмин). Для этого применяется пара линий Si : λ 2516—Al λ 2652. Средняя длина волны равна 2584. Для этой волны определяем расстояния X_1, X_2 и X_3. Они составляют:

$$X_1 = 96{,}0 \text{ мм}$$
$$X_2 = 303 \text{ мм}$$
$$X_3 = 303 \text{ мм}$$

Достаточно измерить эти расстояния с точностью до 1 *мм*.

Проекция электродов

При помощи промежуточного изображения очень легко контролировать положение электродов. Для этого электроды сзади освещаются специальной лампой. Кварцевая линза *2* (см. фиг. 105) снабжена добавочной стеклянной линзой, которая помещается на пути лучей и дает резкое изображение электродов на промежуточной диафрагме. Если электроды не освещать лампой, то эта линза позволяет видеть на диафрагме резкое изображение искры. Без этой линзы изображение на промежуточной диафрагме будет нерезким, так как кварцевая линза сфокусирована на ультрафиолетовую, а не на видимую область спектра.



Фиг. 106. График для расположения конденсоров по средней длине волны у спектрографа Qu-24.

Осветительное приспособление для проектирования электродов состоит из лампочки и линзы. Лампочка передвигается по подставке, в которой зажимается ее патрон, таким образом, что линза переносит изображение спирали лампочки на отверстие кварцевой линзы.

При фотографировании передвижная стеклянная линза должна быть убрана, так как она будет пропускать только волны с длиной до 3000 Å.

Перед щелью необходимо поставить фотографический затвор, при помощи которого можно регулировать время освещения.

Вспомогательная аппаратура

Для спектрального анализа необходимы следующая дополнительная аппаратура и приспособления:

1) микрофотометр;
2) спектропроектор;
3) наблюдательный столик-лупа или наблюдательный столик конструкции завода ЛОМЗ;
4) штативы для электродов;

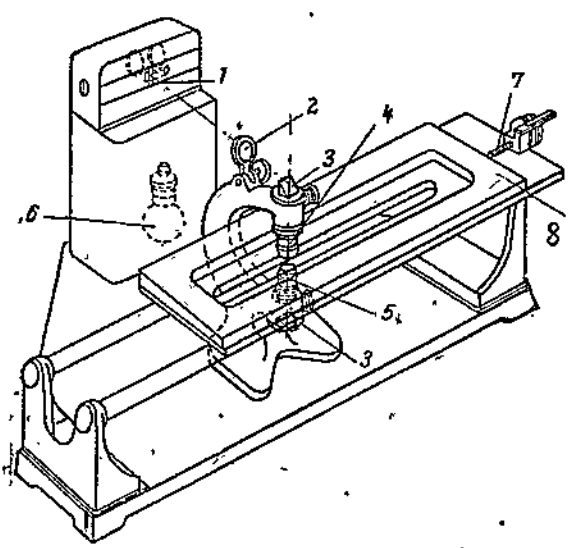
5) щипцы;
6) матрица;
7) диафрагмы;
8) насадка для ступенчатого ослабителя;
9) ступенчатый ослабитель;
10) кварцевая ртутная лампа для облучения электродов (Цейсс);
11) фотографические пластинки;
12) станок для заточки электродов;
13) тиски;
14) напильники;
15) приспособления для фоторабот.

Микрофотометры

За последнее время в практике спектрального анализа для измерения интенсивности спектральных линий широко применяется микрофотометр. Это исключает субъективный момент в исследовании и повышает точность определения. Наибольшее распространение у нас получили микрофотометры английские (фирмы Хильгер) и немецкие (фирмы Цейсс).

Микрофотометр фирмы Хильгер

Схема микрофотометра Хильгер показана на фиг. 107. Свет от источника света *6* (6-вольтовая лампа, питаемая от аккумулятора) проходит через конденсорные линзы; нижняя призма *3* направляет его вертикально вверх на нижний объектив *5* микроскопа, за которым на каретке горизонтального столика *8* располагается фотопластинка. Сферическая линза конденсора изображает нить лампы в нижнем объективе микроскопа; последний в свою очередь дает на пластинке изображение оправы конденсорной линзы в виде кружка диаметром 1,5—2 *мм*.



Фиг. 107. Микрофотометр фирмы Хильгер.
1 — фотоэлемент; *2* — конденсор; *3* — призма; *4* и *5* — объективы; *6* — лампа; *7* — микрометрический винт; *8* — столик.

Объектив *4* через верхнюю призму *3* дает изображение спектра на экране *1* щели фотоэлемента; увеличение спектра — десятикратное. За щелью установлен фотоэлемент. Одна из щечек щели неподвижна, другая передвигается при помощи винта; ширина щели изменяется от 0,05 до 0,25 *мм*. Изменять ширину щели можно с точностью до 0,01 *мм*. На каретке столика может быть помещена любая пластинка размером 10×25 и 13×18 *см*. Каретка легко перемещается на направляющих в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Точная установка пластинки осуществляется при помощи микрометрического винта 7 длиною 75 *мм* с точностью отсчета 0,02 *мм*.

В процессе измерения почернений медленное перемещение пластинки обеспечивается маховичком, действующим на винт через червячную передачу.

С левой стороны столик *8* имеет винт, при помощи которого можно каретку повернуть вокруг вертикальной оси на некоторый угол, чтобы установить спектральные линии параллельно щели фотоэлемента.

Аппарат снабжен гальванометром, находящимся на расстоянии 2 *м* от шкалы микрофотометра. Для быстрого затухания колебаний гальванометр снабжен емкостью и шунтом. Отклонения гальванометра отсчитывают либо при помощи зрительной трубы и шкалы, либо при помощи светового указателя, отбрасываемого зеркалом гальванометра на шкалу. Для измерений пластинка помещается на рамку эмульсией кверху. На пути пучка лучей устанавливается сферическая конденсорная линза. На пластинке освещается небольшой кружок, и на экране фотоэлемента появляется изображение участка спектра.

Каретка при помощи обоих передвижений устанавливается так, чтобы изображение требуемой линии было параллельно щели. Фокусировочным приспособлением верхнего объектива устанавливается резкость изображения спектральных линий.

После тщательной установки пластинки вставляется цилиндрическая конденсорная линза. При этом на экране вместо кружка появляется тонкая освещенная полоска. Если эта полоска размыта фокусировочным приспособлением нижнего объектива, ее следует сфокусировать.

При необходимости измерить расстояние между двумя спектральными линиями устанавливают пластинку таким образом, чтобы изображение одной из линий пришлось на щель, и производят отсчет по микрометрическому винту. Затем передвигают пластинку, чтобы изображение второй линии тоже пришлось на щель, и снова производят отсчет. Разность двух отсчетов дает расстояние между линиями в миллиметрах.

Микрофотометр фирмы Цейсса

Общий вид микрофотометра показан на фиг. 108. Источником света служит лампа на 6 V и 5 A, помещенная в кожухе *1* и питаемая током от аккумулятора довольно значительной емкости. Рекомендуется применять аккумулятор емкостью не меньше 100 ампер-часов. Для контроля силы тока и напряжения в цепи лампы необходимо установить амперметр и вольтметр.

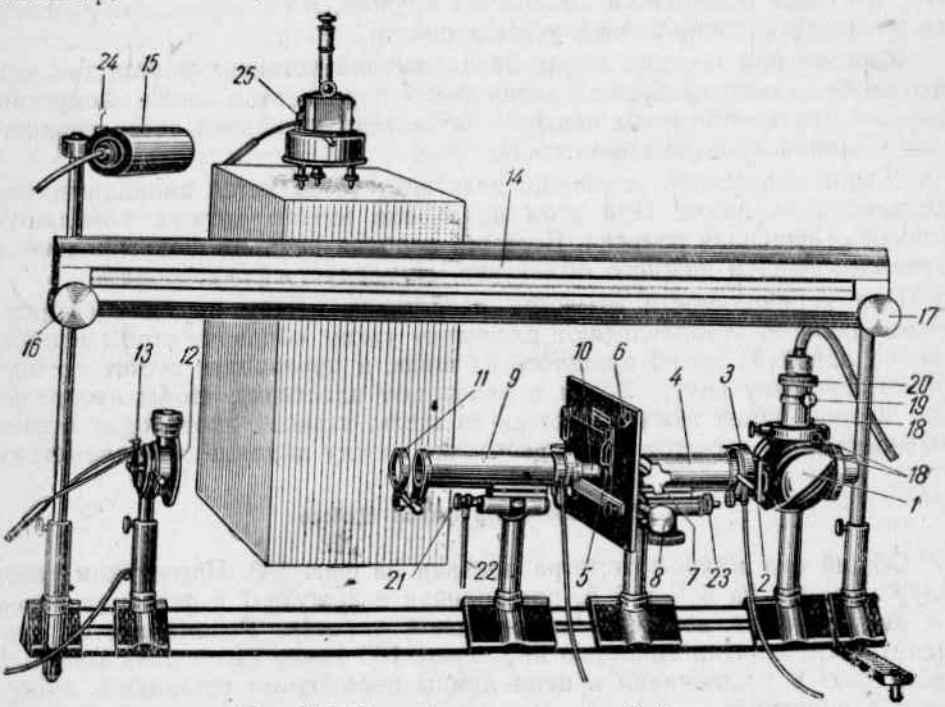
При отсутствии аккумуляторов большой емкости необходимо заряжать аккумуляторы от купроксного выпрямителя, что можно делать также и в процессе измерений.

Пучок света от лампы при помощи конденсора, вставленного в кожух, и объектива направляется на фотографическую пластинку, помещаемую на столике *6*. Другой объектив проектирует спектр на белый экран с прецезионной щелью *12*, находящейся впереди фотоэлемента. Свет попадает через щель на фотоэлемент *13*. Возникший фотоэлектрический ток измеряется при помощи гальванометра и светового указателя. Около конденсора находится раздвижная щель *2* из двух зеленых стекол. Эта щель первым объективом изображается на пластинке и одновременно со спектром появляется на белом экране. Назначение этой щели — исключить вредное действие ярких пучков света, идущих через фотопластинку по соседству с измеряемой спектральной линией. Все детали прибора расположены на оптической скамье на рейтерах. На крайних рейтерах в держателях *16* и *17* вставлена прозрачная шкала *14*.

Установка микрофотометра. Для установки микрофото-

метра необходима затемненная комната размером не менее 12 $м^2$. Помещение должно быть изолировано от сотрясений ввиду весьма большой чувствительности гальванометра; поэтому желательно установить микрофотометр в нижних этажах, в отдалении от вентиляционных моторов и других установок, вызывающих сотрясение здания.

Для установки микрофотометра необходим прочный стол площадью 100×65 *см* и высотой 77 *см*, установленный на резиновых прокладках толщиной 15 *мм*. Гальванометр можно установить на деревянных кронштейнах, вделанных в капитальную стену. В том случае, если в комнате нет капитальной стены и в лаборатории отсутствуют места, изолированные от сотрясения, рекомендуется положить на очень устойчивый стол резиновый амортизатор и тяжелую плиту и уже на нее установить гальванометр.



Фиг. 108. Микрофотометр фирмы Цейсса.

1 — кожух лампы; *2* — раздвижная щель из зеленых стекол; *3* — затвор; *4* и *9* — тубусы; *5* и *10* — объективы; *6* — столик; *7* и *8* — держатели пластинки; *11* — параллельная стеклянная пластинка; *12*—призиционная щель; *13* — фотоэлемент; *14* — шкала; *15* — кожух прецизионной лампы; *16 17* — держатели шкалы; *18, 19, 20* — поворотные винты; *21, 22* и *23* — винты для фокусировки; *24* — проекционная лампа; *25* — гальванометр.

Для возможно быстрого успокоения гальванометра рекомендуется включать к гальванометру параллельно сопротивления, набор которых прилагается к прибору (10 000, 4000 и 3000 Ω). При этом световой указатель быстро устанавливается, хотя чувствительность гальванометра несколько уменьшается. Фотоэлемент *13* и гальванометр *25* соединяют кабелем. Расстояние от микрофотометра до гальванометра 3 *м*.

Устанавливают гальванометр по высоте таким образом, чтобы тонкий конец светового указателя касался нижней части делений шкалы. Гальванометр необходимо установить точно в горизонтальное положение по уровню, вделанному в корпус гальванометра, подвинчивая ножки прибора. Для работы отпускается арретир гальванометра, для чего ручка устанавливается в положение «frei». По окончании работы ручка

должна быть поставлена в положение «fest». Какие-либо перемещения гальванометра при положении ручки «frei» запрещаются. Проекционная лампа *24* для освещения шкалы питается переменным током 110 V при помощи специального трансформатора. Свет лампы проектируется на зеркало гальванометра. При правильном удалении микрофотометра от гальванометра на последнем должно получиться четкое изображение накаленной спирали, а на шкале микрофотометра — изображение светового указателя. Если этого нет, то необходимо изменить расстояние между гальванометром и микрофотометром.

Перемещая проекционную лампу по высоте и передвигая шкалу вверх и вниз, можно легко навести световой указатель на шкалу. Если световой указатель не показывает на нулевое деление шкалы, нужно, осторожно вращая верхний винт гальванометра, привести указатель к нулевому делению. Незначительные исправления следует производить перемещением шкалы в рейтерах.

Для юстировки микрофотометра зажигают лампу, вывинчивают первый объектив тубуса *4*, помещают на его место прозрачную бумагу и, поворачивая винты *18* и *20*, приводят два изображения спиралей лампы к совпадению. Отцентрированную таким образом лампу закрепляют винтом *19* и вставляют на место объектив.

Прижав пластинку в рамке эмульсией к фотоэлементу и включив освещение, открывают затвор *3*. Сначала фокусируют изображение спектральных линий на белом экране микрофотометра, передвигая объектив при помощи винта *21* или рычага *22* (мелкая фокусировка). Затем фокусируют на экране винтом *23* первого объектива щель зеленых фильтров. Эта щель и спектральные линии должны быть одинаково четко сфокусированы на экране. Фотографическая пластинка должна быть выравнена таким образом, чтобы спектральные линии на белом экране прецизионной щели были вертикальны и параллельны щели. Зеленая щель *2* и прецизионная щель должны быть параллельны спектральным линиям. Боковое вращение оправы зеленых фильтров и фотоэлемента облегчает эту установку.

Незначительным перемещением в сторону и по высоте объективов изображение зеленой щели устанавливается симметрично прецизионной щели. Изображение фотометрируемых спектральных линий на прецизионной щели устанавливается подъемом столика *6* при помощи винта *7* и перемещением при помощи винта *8*.

Поворотом плоскопараллельной стеклянной пластинки *11* можно смещать изображение спектральной линии на экране. Чтобы избежать некоторых погрешностей, необходимо всегда сначала устанавливать спектральную линию на щель установочными винтами *7* и *8* столика. Пластинка *11* при этом должна быть поставлена приблизительно перпендикулярно оптической оси. В процессе измерения отброса гальванометром проводят движением пластинки линию через щель микрофотометра и замечают наименьший отброс.

Однако пользование этой пластинкой значительно замедляет работу. Проводить линию через щель в процессе измерения можно и медленным вращением винта *8* горизонтального передвижного столика и отмечать при этом наименьшее отклонение указателя гальванометра.

Особые замечания. 1. Высота спектральной линии должна быть больше высоты щели.

2. Ширина щели зеленых фильтров должна быть немного больше, чем ширина изображения спектральных линий. В противном случае рассеянный свет исказит измерения больших плотностей.

3. Ширина щели микрофотометра должна быть уже изображения

спектральных линий (около $^1/_3$ ширины изображения линии). Распределение плотности в изображении спектральной линии имеет максимум в середине, и для правильного измерения щель должна быть уже этого максимума.

4. Для уменьшения влияния неоднородностей эмульсии фотопластинки (зерна) щель микрофотометра следует брать шире. Чтобы согласовать это требование с предыдущим, необходимо фотографировать спектр с возможно более широкой щелью спектрографа (например 0,04 *мм*).

5. Для повышения точности измерений желательно иметь отброс гальванометра через прозрачную часть пластинки до конца шкалы. Это достигается путем увеличения ширины щели (при соблюдении требований пп. 3 и 4) и усиления накала лампы. С течением времени чувствительность селенового фотоэлемента уменьшается; в этом случае следует сменить фотоэлемент.

6. Чувствительность микрофотометра изменяется при изменении расстояния между шкалой и гальванометром, при изменении напряжения лампы и ширины щели.

7. Яркость лампы должна быть постоянна во все время работы, поэтому до начала измерений необходимо добиться постоянного напряжения аккумулятора. Рекомендуется начинать работу лишь через 30 мин. после включения лампы. В процессе работы необходимо проверять накал лампы, измеряя одну и ту же прозрачную часть пластинки в начале, в середине и в конце измерений. Для улучшения работы необходимо применять аккумулятор большой мощности и регулировать напряжение реостатами. В этом случае все колебания в питании лампы могут быть устранены. Кроме того, после каждого отсчета необходимо проверять нулевую точку отклонений гальванометра.

8. Для измерения почернения очень плотных линий при узкой щели чувствительность микрофотометра можно повысить, передвигая фотоэлемент ближе к пластинке; при этом увеличение спектра будет меньше, и для соблюдения требования п. 3 щель должна быть также уже.

9. Для исключения ошибок при дальнейшей обработке измерений почернения S исследуемых спектральных линий должно измеряться в пределах $S = 0{,}5$; $S = 1{,}8$. В этом интервале почернений для большинства диапозитивных пластинок при правильном проявлении характеристическая кривая имеет прямолинейный участок. Таким образом отклонение для измеряемых спектральных линий должно составлять от $^1/_3$ до $^1/_{60}$ отклонений для прозрачной части пластинки.

10. Если световой указатель при закрытом фотоэлементе не стоит на нуле, то величину, показанную на шкале при затемненном элементе, необходимо вычесть из величины отклонения. Можно легким перемещением шкалы привести указатель на нулевое деление. Чтобы изменения яркости света лампы не вызывали ошибок, рекомендуется обе линии анализируемой пары измерять одну за другой.

11. При измерениях особенно необходимо следить за тем, чтобы рабочие участки пластинок не имели дефектов. Спектральные линии с дефектами не должны быть использованы для измерений.

Для сокращения подсчетов результатов фотометрирования необходимо градуировать шкалу микрофотометра в плотностях, которые и снимают при измерениях [27]. Градуировочный график строится в системе координат: разность почернений — логарифм концентрации (ΔS, lgc). Делается это так. Для незачерненного места пластинки (контроль накала лампы) выбирается определенное деление шкалы микрофотометра (например, 500). Эту величину удерживают постоянной, изменяя

ширину щели фотоэлемента. Для каждого деления шкалы вычисляют плотность по формуле:

$$S = \lg \frac{a_0}{a_i},$$

где a_0 — отклонения гальванометра в делениях шкалы для незачерненного места фотопластинки (в данном случае 500);

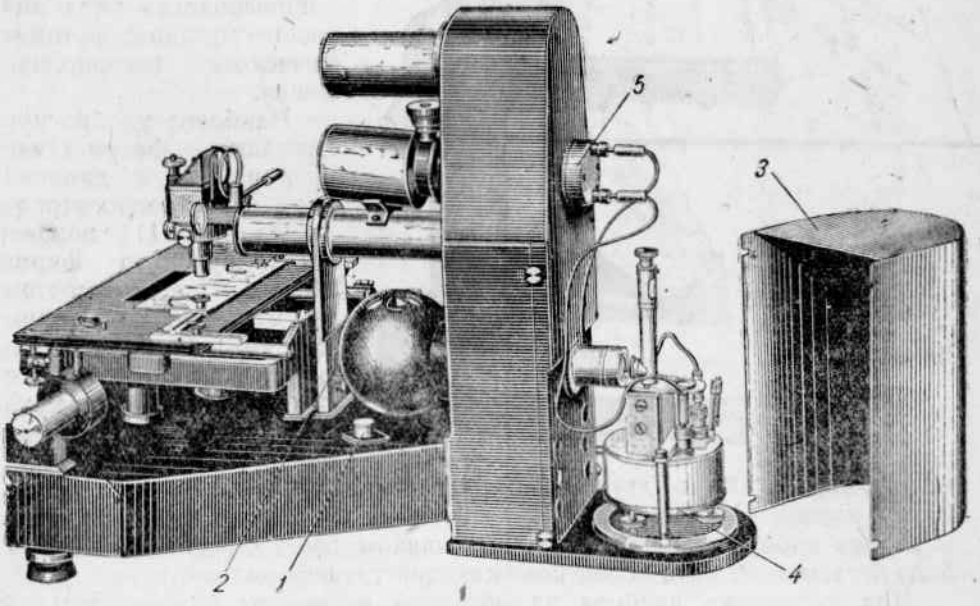
a_i — отклонение для данной линии.

Вычисленные величины наносят остро отточенным карандашом на матовой стороне прозрачной шкалы. Эти числа при фотометрировании и снимают со шкалы.

Экспресс-микрофотометр Цейсса [28]

По сравнению со старой моделью аппарат (фиг. 109) значительно усовершенствован. Отличительные особенности, делающие этот аппарат весьма удобным, заключаются в следующем.

1. Гальванометр смонтирован вместе с прибором, поэтому установка микрофотометра не требует большого помещения. Аппарат может быть установлен на небольшом прочном столе.



Фиг. 109. Экспресс-микрофотометр фирмы Цейсса.

1 — уровень; *2* — щель с зелеными фильтрами; *3* — колпак гальванометра; *4* — гальванометр; *5* — селеновый фотоэлемент.

2. Фотографическая пластинка располагается на каретке горизонтального столика.

3. Для ускорения фотометрирования аппарат имеет две шкалы: одна шкала — линейная, вторая шкала — логарифмическая. Последняя шкала позволяет непосредственно измерять плотности почернения линий, что значительно упрощает расчеты и ускоряет анализ.

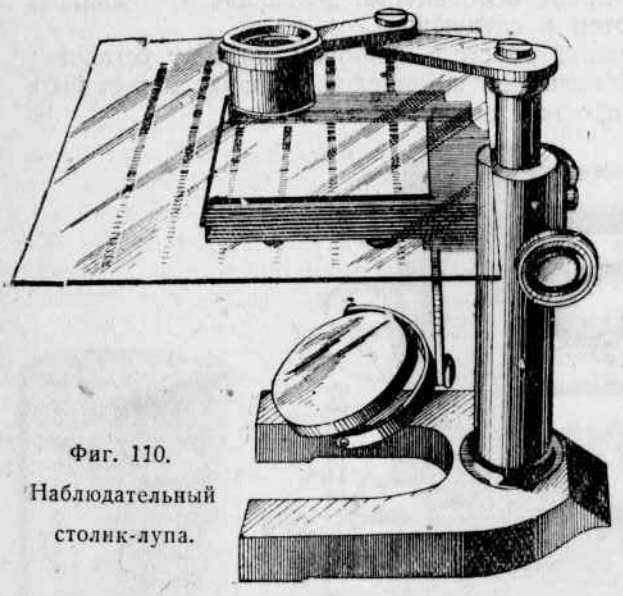
4 Конструкция аппарата дает возможность увеличивать при желании высоту спектральных линий, помещая на пути лучей специальные увеличительные линзы, дающие следующее увеличение: при обычной оптической схеме, т. е. с микрообъективом 10, увеличение 0,3, без предварительной линзы — увеличение 21, с линзой № 1 — увеличение 24, с линзой № 2 — увеличение 27 и с обеими линзами — увеличение 30.

Питать аппарат током можно от сети переменного тока через стабилизатор напряжения или от аккумуляторов достаточной емкости.

Приборы для рассматривания и измерения спектрограмм

Для просматривания спектрограмм служит наблюдательный столик-лупа (фиг. 110) с увеличением в 10 и 20 раз. Для равномерности освещения пластинку лучше освещать рассеянным светом от белой бумаги, устанавливая столик перед окном. Можно освещать пластинку и снизу лампой.

В комплекте со спектрографом ГОИ заводом ЛОМЗ выпущены столики для рассматривания спектрограмм. Пластинка расположена на этом столике наклонно и освещается лампой, помещенной внутри столика. Держатель пластинки и лупа могут перемещаться, что позволяет рассматривать любой участок пластинки.



Фиг. 110. Наблюдательный столик-лупа.

Недостатком столика является то, что поле зрения охватывает очень ограниченный участок спектра; это затрудняет производство ряда анализов методом фотометрического интерполирования.

Наиболее удобно производить фотометрические работы с применением спектропроекторов.

На фиг. 111 показан спектропроектор фирмы Цейсс. Прибор состоит из металлической рамы, на которой укреплены оптическая система, столик для пластинки и направляющие, которые дают возможность перемещать пластинку в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Внизу расположен белый экран, на который проектируется увеличенное в 20 раз изображение спектра. Источником света служит лампа 6 V, 5 A, питаемая от сети через понижающий трансформатор.

Для юстировки прибора на объектив помещают вспомогательную линзу, прикрепленную к аппарату на цепочке, и, поворачивая установочные винты лампы, перемещают два изображения спирали лампы до тех пор, пока они не совместятся; затем вспомогательную линзу снимают. На экране должно быть яркое и равномерно освещенное поле.

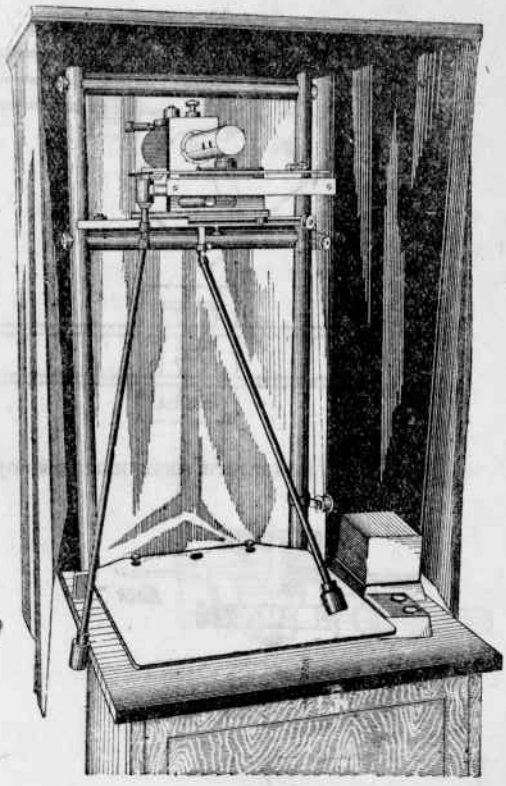
Для измерения длин волн неизвестных линий служат измерительные микроскопы. Измеряемую пластинку помещают на столике под тубусом микроскопа. Тубус, снабженный крестом нитей для установки на измеряемую линию, может перемещаться в горизонтальном направлении при помощи микрометрического винта. Головка винта имеет барабан с делениями через 0,01 *мм*. Общая длина перемещения микроскопа 50 *мм*.

Штативы для зажима образцов

Конструкции штативов для образцов очень различны и зависят от целей исследования. При сортировке на складах материалов в виде

слитков, прутков и труб длиной несколько метров для получения максимальной пропускной способности необходимо иметь специальные рольганги. Их удобно делать из отдельных не связанных между собой стояков (фиг. 112, 113). При массовой сортировке деталей небольшого размера в цехах заводов с применением дуги постоянного или переменного тока можно использовать в качестве штативов металлические подставки и обычные металлические штативы для химического анализа. Образец достаточно положить на металлическую подставку, к которой прикреплен один из полюсов источника возбуждения.

При серийной сортировке материалов удобно применять штативы с дисковыми электродами, конструкция которых описана в инструкции, прилагаемой к стилоскопу [29]. Электродом дуги здесь служит диск диаметром 200—250 *мм* и толщиной 2—4 *мм* из чистого алюминия (при анализе алюминиевых сплавов), меди (при анализе бронз) и углеродистой стали (при анализе стали). Диск при помощи ручки может поворачиваться, что позволяет каждый раз использовать при анализе свежий участок его поверхности. Схематический вид такого штатива показан на фиг. 114.



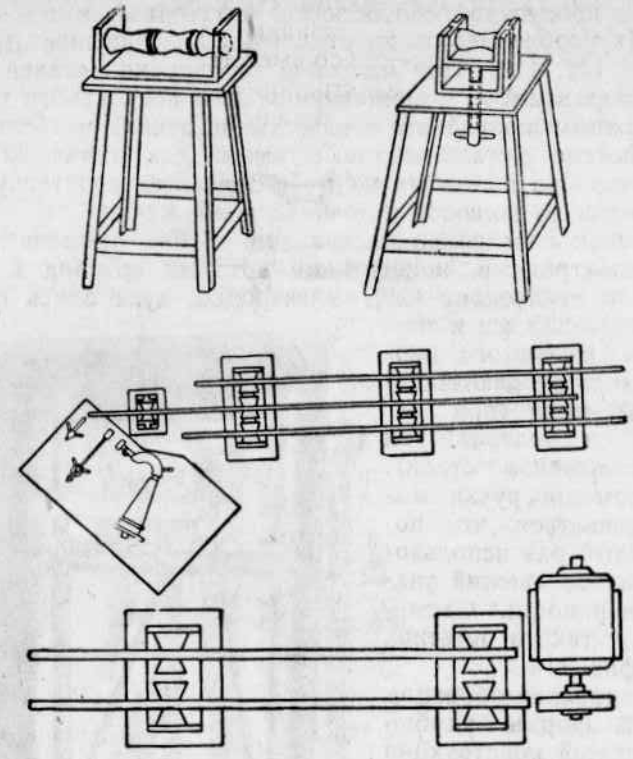
Фиг. 111. Спектропроектор фирмы Цейсса.

При исследовании образцов произвольной формы удобно применять штатив конструкции ВИАМ (фиг. 115). Массивная штанга этого штатива укреплена на подставке. По штанге передвигается лапка, в которую зажимаются образцы различного размера, начиная от кусков в 3—4 *мм* до прутков диаметром 100 *мм*. На подставке укреплена клемма, в которой закрепляется электропровод. Штатив хорошо изолирован текстолитовой плитой.

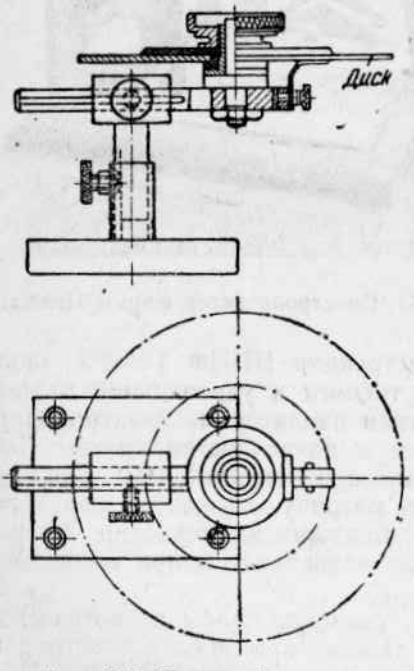
Для зажимания постоянных электродов при работе на стилометре и стилоскопе в лабораторных условиях удобен штатив конструкции НИИФ 1 МГУ (фиг. 116). Штатив состоит из массивной треноги и укрепленной на ней Г-образной штанги и снабжен фарфоровым изолятором. Электрододержатель может перемещаться по высоте и закрепляется винтом. Ток к штативу подводится кабелем, который присоединяется к зажиму. В электрододержатель можно вставлять матрицу, служащую для установки исследуемых проб, и цанги с постоянными электродами. Матрица снабжена упорным кольцом, которое закрепляется при юстировке прибора.

Матрица служит исключительно для установки пробы на оптической оси прибора. Цанги предназначены для зажима постоянных электродов.

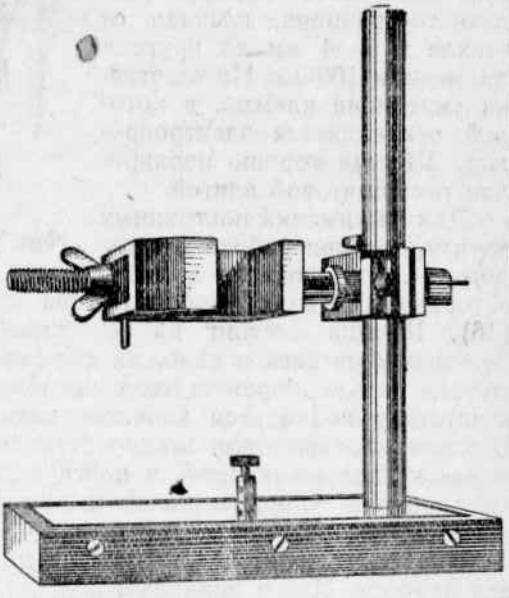
На фиг. 117 приведена схема штатива конструкции НИИФ 1 МГУ, предназначенного для фотографических работ с искрой и хорошо изо-



Фиг. 112.
Фиг. 113. } Рольганги (штативы для сортировки материалов на складах).

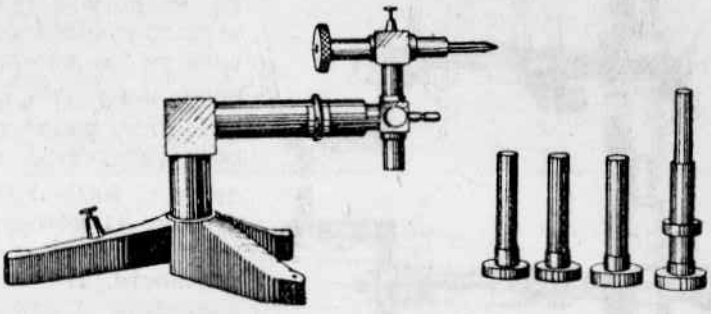


Фиг. 114. Дисковый штатив.



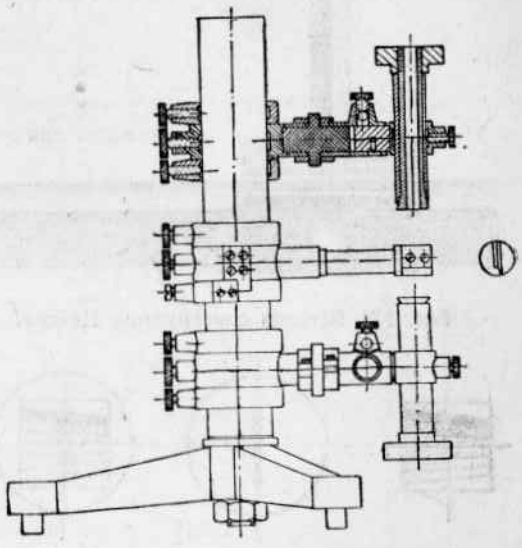
Фиг. 115. Штатив конструкции ВИАМ.

лированного при помощи текстолитовых прокладок. Штатив состоит из массивной стойки с тремя ножками. На стойке надеты кольца с электрододержателями, в которые вставляются цанги с электродами. Внутренний диаметр цанг должен соответствовать диаметру электродов. При анализе образцов или электродов с диаметром меньше обычного в цанги вставляют специальные вкладыши. Штатив может быть уста-



Фиг. 116. Штатив конструкции НИИФ 1-МГУ для зажима постоянных электродов.

новлен на оптической скамье прибора, непосредственно на столе или на деревянной подставке. При испытании образцов произвольной формы этот штатив может быть превращен в горизонтальный. Для этого одно кольцо с электрододержателем вынимается, а второе устанавливается в горизонтальном положении и в это кольцо вставляется цанга с постоянным электродом. Испытуемые образцы различной формы вставляются в штатив конструкции ВИАМ. Правильное положение искрового промежутка относительно оптической оси фиксируется матрицей.



Фиг. 117. Вертикальный штатив конструкции НИИФ 1 МГУ для фотографических работ.

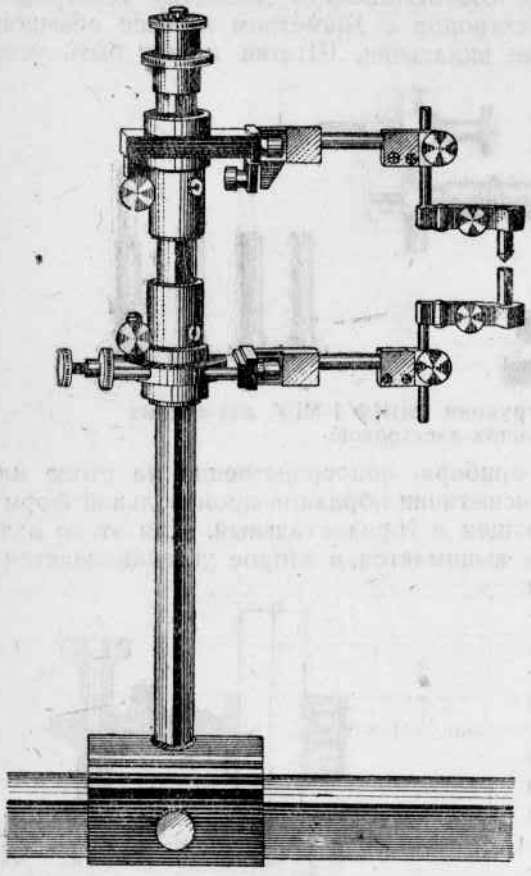
Спектрографы фирмы Цейсс поставляются с вертикальными металлическими штативами [1] на рейтерах для установки их на оптической оси прибора (фиг. 118). Держатели электродов изолированы от штатива фарфоровыми стержнями. Изоляция штатива настолько совершенна, что позволяет производить установку искрового промежутка при включенной искре или дуге. Для тщательной установки электродов по высоте и в боковом направлении штатив имеет специальные механизмы. Всего можно производить пять движений. Конструкция держателей позволяет зажимать, кроме круглых образцов, листы, проволоку и небольшие кусочки различных размеров и формы.

Приспособления для работ фотографическими методами

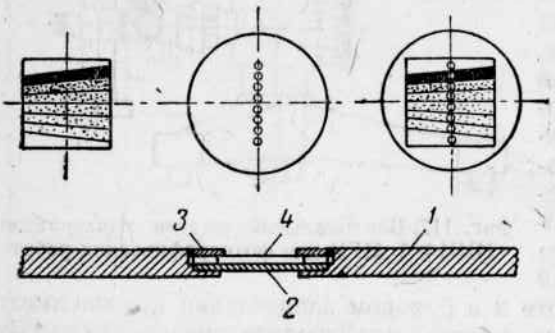
Для ограничения высоты щели, а также для получения спектров, соприкасающихся друг с другом (что необходимо при качественных

[1] Подобного типа штатив для спектрографа ГОИ выпустил завод ЛОМЗ.

анализах), применяют различные диафрагмы. Диафрагмы представляют собой пластинки с различными отверстиями. При работе методом фотометрического интерполирования [30] на щель спектрографа в специальной оправе вставляется ступенчатый ослабитель. Ослабитель (фиг. 119) состоит из кварцевой (для работы в ультрафиолетовой области спектра в интервале волн 2000—4000 Å) или стеклянной (для работ в видимой области спектра в интервале волн 4000—7000 Å) пластинки, на которую нанесены слои платины различной плотности. На пластинку *1* аккуратно накладывается тонкая диафрагма *2* из латуни или фольги с круглыми отверстиями. Отверстия на диафрагме диаметром около 0,2 *мм* могут быть сделаны на станке или проколоты специальным пробойником вручную. Диаметр всех отверстий должен быть одинаков. Расстояния между отверстиями должны быть подобраны таким образом, чтобы каждое отверстие соответствовало определенному слою платины. После изготовления диафрагмы ослабитель с диафрагмой помещают в специальной ложе металлической пластинки *1* и укрепляют в ней винтиками.



Фиг. 118. Штатив конструкции Цейсса.



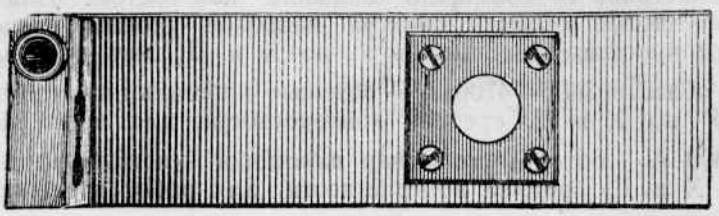
Фиг. 119. Ослабитель с диафрагмой.

1 — металлическая пластинка; *2* — диафрагма; *3* — закрепитель; *4* — ступенчатый ослабитель.

На фиг. 120 показана оправа, предназначенная для установки ослабителя перед щелью спектрографа Хильгера. Вместо диафрагмы с круглыми вырезами из фольги можно выделить на ослабителе рабочие участки слоев платины различной толщины при помощи металлических полосок.

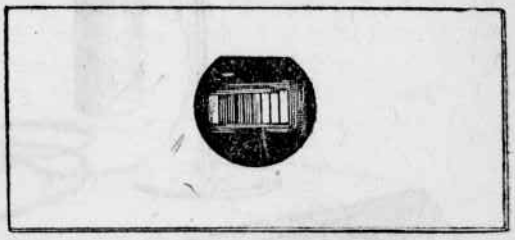
Ослабитель ГОИ с металлическими полосками показан на фиг. 121. Диафрагма устанавливается к той части ослабителя, на которую нанесена платина. Для защиты платинового слоя от повреждений сверху ослабитель закрыт кварцевой или стеклянной пластинкой (в зависимости от его назначения), которая аккуратно приклеена к первой пластинке со стороны платины.

Спектрографы Цейсса обычно имеют очень тонкие диафрагмы для помещения перед щелью. Эти диафрагмы значительно тоньше ослабителя, поэтому необходимо изготовлять специальные насадки на щель



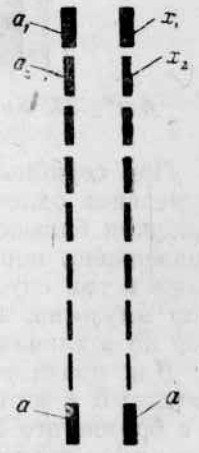
Фиг. 120. Пластинка для укрепления ослабителя.

для помещения в них ослабителя. Насадка может быть сделана из латуни. Ширина выреза в насадке должна соответствовать толщине пластинки с ослабителем. Длина пластинки подбирается таким образом, чтобы центр отверстий диафрагмы ослабителя находился против щели спектрографа.



Фиг. 121. Ослабитель конструкции ГОИ.

Спектральная линия, полученная на спектрограмме после фотографирования на спектрографе с ослабителем, оказывается разделенной на 9 ступенек, причем 7 ступенек — различного почернения в зависимости от толщины нанесенного слоя платины, почернения же первой и последней ступенек одинаковы (фиг. 122). Ступеньки линии определяемого элемента обозначаем через x_1, x_2, x_3 и т. д., ступеньки линии основного вещества обозначим a_1, a_2, a_3 и т. д. Для количественного анализа легких сплавов методом фотометрического интерполирования необходим ослабитель со следующими примерными пропускаемостями. Нулевая ступенка 100%, первая 68%, вторая 46%, третья 31%, четвертая 21%, пятая 14%, шестая 9,5%, седьмая 6,5%. нулевая 100%. Вследствие чувствительности платинового слоя ослабитель Цейсса требует очень аккуратного обращения и тщательной защиты от пыли [1]. Вынутую из щели диафрагму с ослабителем необходимо немедленно поместить в коробочку или под стекло.



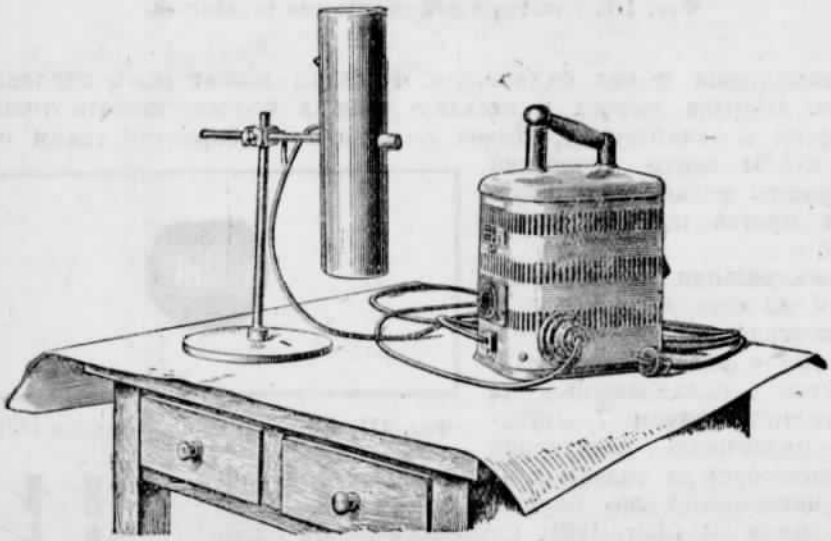
Фиг. 122. Спектральные линии после фотографирования с ослабителем.

Кварцевая ртутная лампа (фиг. 123), выпускаемая фирмой Цейсса, служит для облучения электродов в процессе работы с искрой. Ультрафиолетовый свет лампы, освещая промежуток между электродами, производит ионизацию, отчего облегчается прохождение искры и достигается большая равномерность разряда.

[1] Ослабители ГОИ не имеют этого недостатка, и поверхность можно очищать мягкой тряпочкой. Нельзя поверхность пластины смачивать спиртом, так как от этого ослабитель расклеивается и портится.

Принадлежности для фоторабот и составы проявителя

Качество фотопластинок при фотографических методах анализа имеет исключительно большое значение. Лучше всего мелкозернистые чистые пластинки с возможно большим контрастом. Для работ в ультрафиолетовой области спектра наиболее удобны диапозитивные пластинки чувствительностью 2—3° по Х и Д; для фотографических работ в области 3900—4700 Å — обычные пластинки чувствительностью 200—250° по Х и Д, средней контрастности; для работ в области 4700—5500 Å — ортохроматические пластинки чувствительностью 200—250° по Х и Д, средней контрастности; для работ в области 5500—7000 Å — панхроматические пластинки.



Фиг. 123. Кварцевая ртутная лампа для предварительного облучения электродов.

При серийных анализах необходимо иметь запас пластинок на 6—8 месяцев одного номера эмульсии одной и той же чувствительности. Слишком большой запас пластинок иметь не рекомендуется, так как они подвержены порче. При переходе с одной партии пластинок на другую даже в том случае, если они имеют одинаковые чувствительность и номер эмульсии, необходимо произвести проверку градуировочной кривой по эталонам.

Для проявления пластинок рекомендуется следующий состав проявителя: 5 *г* метола, 8 *г* гидрохинона, 120 *г* сульфита, 150 *г* поташа и 1 *г* бромистого калия на 1 *л* воды. Все реактивы растворяют отдельно и сливают последовательно в указанном порядке, прибавляя после растворения в каждый реактив 0,3 *г* сульфита.

Проявитель перед работой разбавляют водой 1 : 1, продолжительность проявления 2 мин. После проявления пластинки промывают водой, затем 5%-ным раствором уксусной кислоты, затем опять водой и кладут в фиксаж следующего состава: 250 *г* гипосульфита и 30 *г* метабисульфита на 1 *л* воды.

Реактивы рекомендуется растворять в прокипяченной или дестиллированной воде и хранить растворы в банках с притертыми пробками в темном, прохладном месте. Температура проявителя должна поддерживаться примерно 18—20°.

Для экспресс-анализа легких сплавов В. К. Костецкий предложил следующий состав проявителя и фиксажа.

Проявитель: 3,1 *г* метола, 45 *г* сульфита безводного, 12 *г* гидрохинона, 67,5 *г* соды безводной и 1,9 *г* бромистого калия на 1 *л* воды.

Фиксаж: 360 *г* гипосульфита, 15 *г* сульфита безводного, 47 *мл* 28%-ной уксусной кислоты, 15 *г* алюминиевых квасцов и 1 *л* воды.

Растворять реактивы следует в том порядке, как указано. При количественных анализах легких сплавов в ультрафиолетовой области спектра можно применять параамидофеноловый проявитель следующего состава: 16 *г* параамидофенола, 46 *г* сульфита и 68 *г* соды безводной на 1 *л* воды.

При объективных методах анализа проявленные пластинки нужно тщательно высушить с помощью вентилятора и горячего воздуха или при помощи приборов специальной конструкции, предложенных Семеновым [31].

На заводе Форда для облегчения работы и для ускоренного проявления фотографическая пластинка проявляется в рамке, в которой она двигается вверх и вниз. Растворы проявителя и фиксажа находятся в ванне, помещенной в такой же рамке. Пластинка быстро сушится вентилятором с теплым воздухом. Для получения чистой и сухой пластинки при такой работе требуется только 4 мин.

При экспресс-анализах методом фотометрического интерполирования можно работать с мокрыми пластинками.

Принадлежности для зачистки электродов

Необходимыми принадлежностями спектральной лаборатории являются *тиски, в которых затачивают образцы, и набор* (10—15 штук) драчевых напильников. Затачивать образцы различных сплавов нужно различными напильниками. Заточка одним напильником сплавов, значительно отличающихся по химическому составу, недопустима. Так, например, заточка сплавов типа дуралюмин с содержанием до 1% Si и сплава АЛ4 с содержанием 9—10% Si может дать неправильный анализ, так как в спектр будет внесен кремний с загрязненного напильника.

4. ЭТАЛОНЫ И ОБРАЗЦЫ

Необходимым условием получения точных анализов является наличие хороших эталонов. Эталоны представляют собой специально отлитые или отобранные образцы анализируемой марки сплава, химический состав которых тщательно проверен в нескольких организациях и пригодность которых для спектрального анализа установлена специальными исследованиями. Чтобы исключить влияние структуры сплава, технология отливки эталона должна соответствовать технологии отливки производственных образцов, анализ которых будет производиться. Для исключения влияния третьих элементов и формы образцов химический состав эталона и их форма должны соответствовать химическому составу и форме производственных образцов (см. ниже влияние различных факторов на точность спектрального анализа).

При анализе легких сплавов для получения плотной, мелкой и наиболее однородной структуры сплавов Цейсс применяет круглые электроды диаметром 3 *мм*. ВИАМ получена достаточная однородность по химическому составу при отливке центробежным способом большой партии эталонов легких сплавов (400 прутков диаметром 6 *мм* и дли-

ной 100 *мм* от одной плавки и одного химического состава) следующих марок: дуралюмин, АЛ4, АЛ5, АЛ7, АЛ9, АЛ10, АЛ11, МА4, МА5 [32]. Химический состав эталонов должен быть рассчитан таким образом, чтобы охватить средний, верхний и нижний пределы концентрации определяемых элементов.

Ввиду того, что получить однородные по химическому составу и тщательно проанализированные эталоны в условиях обычной заводской лаборатории весьма затруднительно, не рекомендуется изготовлять эталоны силами лаборатории одного завода. В настоящее время ВИАМ впервые в СССР выпустил набор эталонов алюминиевых сплавов — дуралюмин АЛ4, АЛ5, АЛ7, АЛ9, АЛ10, АЛ11 и магниевых сплавов — марок МА4 и МА5, которые широко применяются на заводах НКАП. Установленный химический состав эталонов, весьма незначительно отличающийся от заданной шихты, приведен в табл. 17.

Таблица 17

Химический состав эталонов дуралюмина и сплава АЛ4

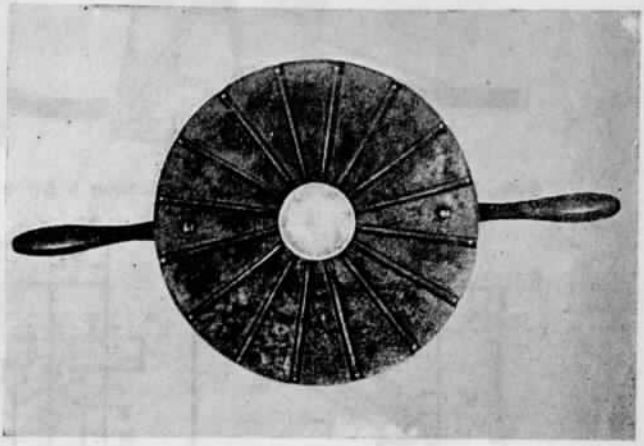
№ эталонов	Содержание определяемых элементов в %				
	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
	Дуралюмин				
1	2,49	0,20	0,21	0,20	0,28
2	3,31	0,34	0,37	0,34	0,40
3	4,36	0,61	0,61	1,10	1,20
4	5,71	1,00	1,00	0,60	0,72
5	4,31	1,47	0,31	0,36	0,42
6	3,32	1,95	0,63	0,82	0,70
7	1,77	1,16	1,53	0,47	1,19
	Сплав АЛ4				
8	0,10	0,11	0,62	0,19	8,0
9	0,34	0,21	0,33	0,67	9,0
10	0,19	0,31	0,21	0,43	11,0
11	0,05	0,15	0,46	0,31	10,0

В случае необходимости отлить эталоны в условиях завода ВИАМ рекомендует производить отливку в кокиль, конструкция которого предложена инженером ВИАМ Д. К. Тихомировой (фиг. 124). Этот кокиль имеет вид звезды с чушкой в центре. В звезде имеется 16 отверстий, благодаря чему возможно отлить сразу 16 прутков диаметром 8 *мм* и длиной 100 *мм*. Химический анализ можно производить, беря стружку из той части чушки, где нет усадочной раковины.

Если имеется потребность в большом количестве эталонов, можно произвести заливку металла одновременно в два кокиля и получить сразу 32 прутка. На фиг. 125 показана отливка, полученная из подобного кокиля.

В тех случаях, когда имеется возможность отобрать группу производственных образцов, различных по химическому составу, можно тщательно проанализировать их химическим путем в нескольких лабораториях и использовать в качестве эталонов. Выбрать такие образцы можно путем предварительного измерения интенсивностей аналитических пар линий для каждого элемента. На микрофотометре работу можно вести, хотя бы определяя разность почернений ΔS. Чем больше величина ΔS, тем выше концентрация примеси в образце. Таким образом из большого количества образцов можно выбрать такие, которые имеют максимальные или минимальные концентрации примесей.

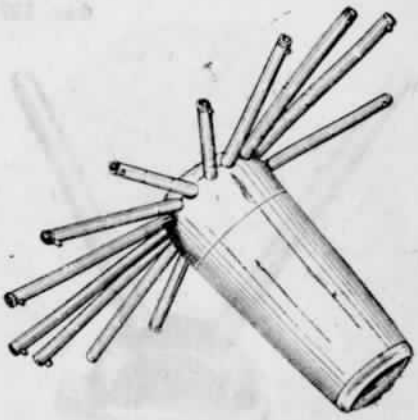
Можно изготовить эталоны и путем искусственного составления растворов из различных солей, точно соответствующих по химическому составу исследуемым сплавам. В этом случае исследуемые сплавы также должны быть переведены в раствор. Анализ по таким эталонам производится следующим образом. Определенное количество раствора эталона определенной марки сплава известной концентрации вносится в спектрально чистый угольный электрод. Спектр угля с раствором фотографируется и сравнивается со спектром раствора неизвестного образца такой же марки, также внесенного в уголь. Подобный метод определения магния и марганца в алюминиевых сплавах с применением эталонов-растворов предложен Бауером.



Фиг. 124. Кокиль для отливки эталонов в заводских условиях.

Применение искусственно составленных эталонов из растворов различных солей имеет большое значение в тех случаях, когда нет возможности точно установить химический состав того или иного элемента, особенно при анализе низких концентраций элементов (например определение 0,005% Be в магниевых сплавах). Шейбе и Ривас (33) применили спектральный анализ растворов к определению бериллия в магниевых сплавах спектральным методом.

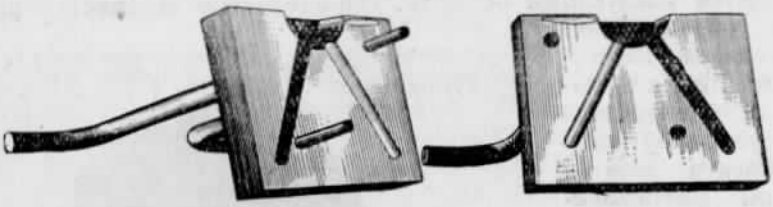
Для отливки образцов из легких сплавов в производственных условиях необходимо иметь также специальные кокили, конструкция которых должна обеспечить получение металла, однородного по химическому составу, без раковин и включений, причем диаметр электродов, полученных в этот кокиль, должен соответствовать диаметру эталонов. На фиг. 126 и 127 показан сконструированный ВИАМ кокиль для отливки образцов в производственных условиях, а на фиг. 128 — отливка, состоящая из двух электродов и маленькой чушки, полученная в подобном кокиле. Кокиль очень удобен, так как расходует мало металла и дает возможность получить образцы хорошего качества.



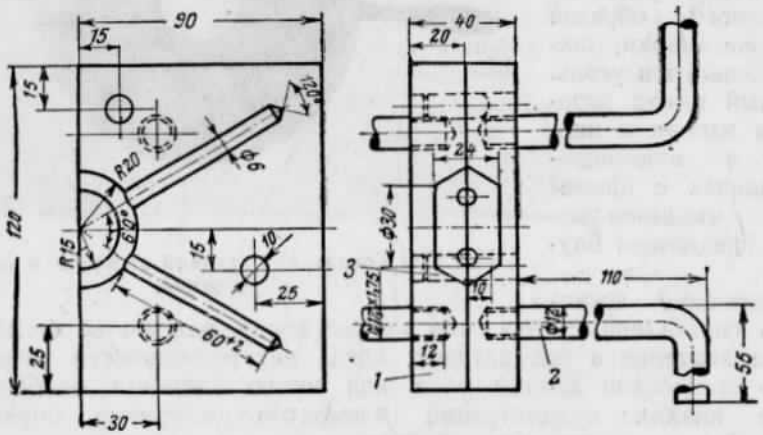
Фиг. 125. Вид отливки, полученной при заливки в кокиль — звезду.

Большое значение при количественном анализе имеют форма заточки и размеры электродов. На фиг. 129 и 130 показаны различные формы заточки постоянных электродов и производственные образцы различного вида, применяемые для анализа. При работе в искре обычного типа наиболее пригодны постоянные электроды диаметром 9—10 *мм*,

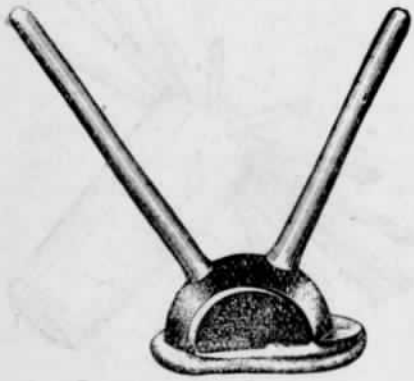
заточенные на площадку 2 × 8 мм, с закругленными краями. При схеме Фейсснера и Вольбанка лучшие результаты получены с заточкой постоянных электродов на шаровую поверхность. В этом случае при смещении электродов шаровые поверхности будут находиться друг



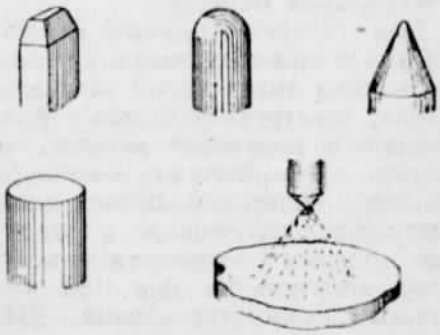
Фиг. 126. Кокиль для отливки образцов в производственных условиях.



Фиг. 127. Чертеж кокиля.



Фиг. 128. Отливка.



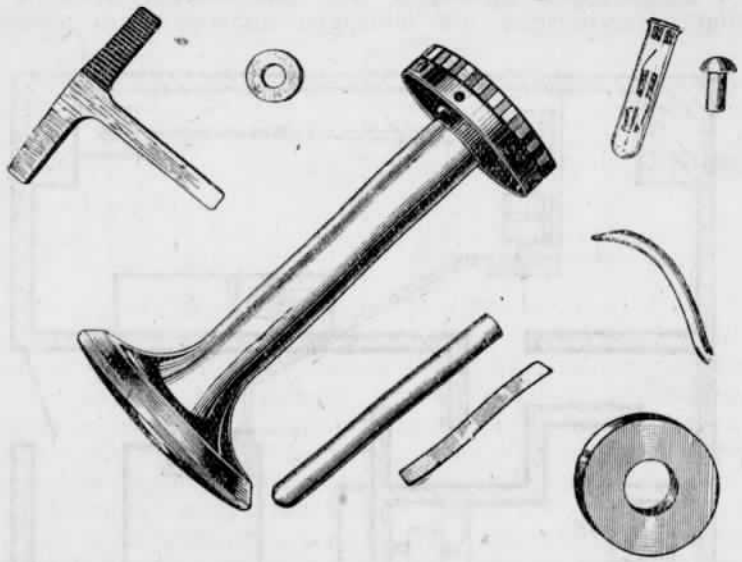
Фиг. 129. Форма заточки электродов.

против друга. Анализ будет более точным в том случае, когда форма и размер производственных образцов будут соответствовать форме и размеру эталонов.

5. РАЗМЕЩЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРИБОРОВ И ОБОРУДОВАНИЯ В ЛАБОРАТОРИИ

Правильность установки и наиболее рациональное размещение аппаратуры имеют решающее значение для выполнения анализа в наиболее короткие сроки. Для размещения спектральной аппаратуры (в

зависимости от объема работ и наличия оборудования) желательно иметь четыре комнаты. В первой комнате размером 10—12 $м^2$ производятся подготовительные операции, связанные с образованием металли-



Фиг. 130. Производственные образцы, применяемые для анализа.

ческой пыли (клеймение и заточка образцов). Здесь же помещаются тиски и станок для заточки образцов. Для заточки образцов сталей и стеллитов необходим наждачный камень, насаженный непосредственно на вал мотора или вращаемый трансмиссией. Станок для заточки образцов должен быть снабжен защитным кожухом и вытяжной вентиляцией для удаления металлической пыли. Поверхность камня тщательно выверяется, и перед установкой для постоянной работы в лаборатории камень должен быть предварительно проверен на станке. Наиболее удобны камни из алунда и карборунда № 46. Станок для заточки показан на фиг. 131. Конструкция подручника допускает перемещение на новое место обеих муфт по мере износа камня.

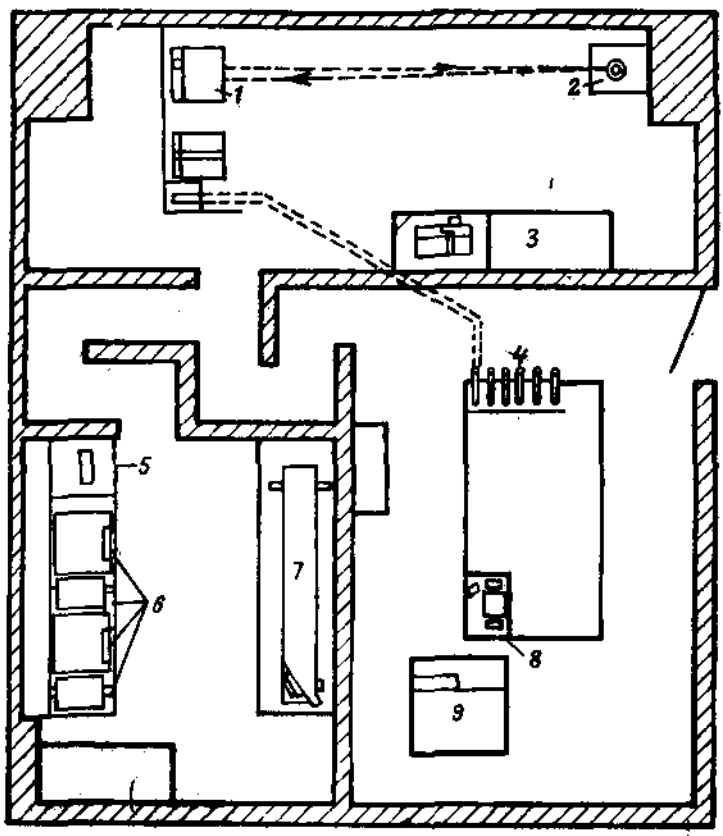


Фиг. 131. Станок для заточки образцов и электродов из стали.

Камень по мере износа при появлении борозд на его поверхности следует заменить. Хорошее состояние камня необходимо для правильных анализов.

Во второй, светлой, комнате должны находиться спектрографы; в третьей (затемненной) комнате — вспомогательная аппаратура для фотометрических работ: проекторы, микрофотометры; окна этой комнаты должны быть завешены черными, не пропускающими свет, шторами.

Четвертая комната — фотокомната. В ней должен находиться стол или доска на кронштейнах, покрытая линолеумом или выложенная плитками, и раковина для промывания пластинок проточной водой. При наличии в лаборатории приборов для визуальных методов анализа (стилоскопы, стилометры) эти аппараты должны быть размещены в



Фиг. 132. План рабочих помещений на заводе Форда.

1 — микрофотометр; *2* — гальванометр; *3* — фотографический кабинет; *4* — пневматическая почта для передачи образцов из цеха; *5* — сушилка; *6* — темная комната; *7* — спектрограф; *8* — точильный станок; *9* — источник света.

отдельной — пятой — комнате, окна которой должны быть закрыты темными, не пропускающими свет, шторами. Весьма рациональное размещение спектральной лаборатории (на заводе Форда) изображено на фиг. 132.

6. КАЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Задачей качественного анализа является обнаружение некоторых или всех элементов, находящихся в пробе. Качественный спектральный анализ имеет значительные преимущества перед химическим анализом благодаря быстроте и чувствительности определения. Эта чувствительность доходит до 0,001—0,0001%.

Для качественных анализов сталей на ванадий, хром, молибден и титан, алюминиевых сплавов на магний и натрий, магниевых сплавов на цинк вполне пригоден визуальный анализ при помощи стилоскопа, так как чувствительность линий названных элементов в видимой области

спектра вполне достаточна. В табл. 18 приведены рекомендуемые нами линии для обнаружения указанных элементов и их чувствительность.

Таблица 18

Элемент	Исследуемый сплав	Длина волны линий Å	Обнаруживаемые концентрации %	Линии каких элементов накладываются
Ванадий	Сталь	4379	~0,03	
»	»	6090,3	~0,03	Ti λ6091,19
Хром	»	5206	~0,02	
Титан	»	4999	~0,05	
Молибден	»	5533	~0,05	
Магний	Al—сплав	5183	~0,02	
Цинк	Mg—сплав	4810	~0,05	
Натрий	Al-Mg—сплавы	5890—5996	~0,005	

Качественный анализ стали на алюминий и никель и легких сплавов на остальные элементы ввиду недостаточно чувствительных линий в видимой части спектра необходимо проводить фотографическим путем в ультрафиолетовой области спектра. Источником возбуждения при качественном анализе в большинстве случаев может служить искра. При анализе незначительных количеств примесей в чистых металлах в том случае, если наиболее чувствительные линии искомых элементов являются дуговыми, необходимо возбуждение спектров при помощи дуги (качественный анализ металлического кобальта на цинк и свинец и т. д.). Форма и размер образцов при качественном анализе безразличны.

Качественный анализ материалов, спектры которых хорошо известны, не представляет затруднений. При определении марки алюминиевых сплавов фотографируют исследуемые образцы, применяя постоянный электрод из чистого алюминия. Рядом снимают спектр из чистого алюминия и сравнивают, какие линии дополнительно видны в спектре неизвестного сплава.

В табл. 19 приведены наиболее характерные группы линий для определения магния, марганца, меди, железа, кобальта, цинка, никеля и кремния в алюминиевых сплавах. Качественный анализ материалов, спектры которых богаты линиями, требует большой тщательности.

При анализе неизвестного материала для ориентировки в спектре необходимо фотографировать шкалу длин волн, затем вставить ступенчатую диафрагму и, не передвигая кассеты, фотографировать сначала спектр чистого железа, а затем спектр исследуемого металла, который предполагается основным в данном образце, а также спектры тех металлов, которые могут предполагаться в составе образца. После фотографирования каждого образца диафрагма осторожно передвигается на одно деление. Полученная спектрограмма просматривается на спектропроекторе или под лупой с десятикратным увеличением. Сравнивая спектр неизвестного образца со спектром основного металла, можно установить все линии посторонних элементов. Снятые рядом спектры чистых металлов позволят идентифицировать некоторые из этих линий, как принадлежащие этим металлам. Необходимо иметь в виду, что в этом случае для сравнения могут быть использованы только яркие (последние) линии этих металлов.

Точное определение длин волн следует делать под спектропроектором или под лупой при помощи спектра железа и специальных таблиц железного спектра[1]. Сопоставляя положение неизвестной линий среди

[1] Приложение к книге «Таблицы спектральных линий» под ред. Мандельштама и Райского [31].

Длина волны													
Ni 3414	Ni 2510	Co 2307; 2363; 2388; 2580; 2582	Si 2514	Si 2516	Si 2514	Si 2524	Si 252 8	Si 2519	Cu 3274	Cu 3247	Fe 2755	Fe 2749	Fe 2739
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
—	—	—	+	+	+	+	+	+	Слабы	Слабы	+	+	+
—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
—	—	—	+	+	+	+	+	+	Слабы	Слабы	+	+	+
—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
—	—	—	—	+	—	—	—	—	+	+	+	+	+
+	+	—	—	+	—	—	—	—	+	+	+	+	+
—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
—	—	—	+	+	+	+	+	+	Почти отсутст.		+	+	+
—	—	—	—	+	—	—	—	—	+	+	+	+	+

Примечания:

1. На спектрограммах фиг. 166, 167, 168, 169 (см. в конце книги) приведены спектры различных марок алюминиевых сплавов в ультрафиолетовой области спектра. На спектрограммах фиг. 170, 171, 172 спектры магниевого сплава, сталей, различных марок бронз и чистых металлов.

соседних линий железа, можно достаточно близко установить длину ее волны.

Чтобы избежать излишних определений, работы по разбору спектрограммы следует построить следующим образом. Для элементов, которые предполагаются в составе, берут последние линии (достаточное количество их приведено во II части книги «Таблицы спектральных линий») и по спектру железа устанавливают наличие или отсутствие их в исследуемом спектре. Если одна из последних линий может совпадать с какой-нибудь другой линией, то идентификация производится по другим линиям. Таким образом легко удается расшифровать довольно сложные спектры. Для простых случаев бывает достаточно определить длины волн неизвестных линий по спектру железа и идентифицировать соответствующий элемент по таблицам спектральных линий [34, 35, 36, 37, 38]. Если элемент обнаружен не по последней линии, обязательно надо проверить наличие последних линий; если последних линий не будет обнаружено, то определение сделано ошибочно.

Если имеется подозрение на наличие какого-то элемента, то для окончательной проверки снимают спектр испытуемого образца рядом со спектром этого элемента, беря его по возможности в чистом виде.

При сложных качественных анализах, когда для определения длин волн неизвестных линий недостаточно ориентировки по спектру железа, определяют длину волны неизвестной линии при помощи измерительного микроскопа. При проведении качественного анализа щель спектрографа должна быть очень узкой (0,01—0,02 *мм*). Пробы чистых металлов, которые служат для ориентировки в спектрах, должны быть по возможности чистыми. В том случае, если нет возможности получить чистые металлы, необходимо предварительно расшифровать спектр этих металлов.

7. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Применение количественного спектрального анализа к исследованию различных материалов имеет в настоящее время исключительное зна-

ления марки алюминиевых сплавов

Таблица 19

линий Å												
Fe 2599	Mn 2593	Mn 2933	Mn 2939	Mn 2949	Mg 2852	Mg 2802	Mg 2790	Mg 2795	Mg 2929	Mg 2936	Si 2881	Предполагаемая марка сплава
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	АЛ4
+	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	АЛ5
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	АЛ10
+	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	АЛ9
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Типа дуралюмина
+	—	—	—	—	Слабы	Слабы	Слабы	+	+	+	+	АЛ7
+	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	Y
+	—	—	—	—	Слабы	Слабы	Слабы	+	+	+	+	АЛ11
+	—	—	—	—				+	+	+	+	АК
+	+	+	+	+	.	.	.	Слабы	Слабы	Слабы	+	АМц

2. Знак + (плюс) означает присутствие элемента, знак — (минус) отсутствие элемента.

чение. Метод позволяет производить контроль плавки сталей, легких сплавов (экспресс-анализ), причем на испытание направляют металл непосредственно из печей до подшихтовки. Количественный экспресс-анализ легких сплавов на 5 элементов производится на наших заводах за 15—20 мин. Это дает возможность произвести корректировку в химическом составе сплава в процессе плавки при значительной экономии металла и рабочей силы.

Особенно большое значение преобрели методы спектрального анализа на заводах, где имеются литейные цехи, выплавляющие алюминиевые и магниевые сплавы, так как химические методы контроля ввиду продолжительности не дают возможности корректировать химический состав сплава до его выпуска из печи и только фиксируют брак или пригодность сплава. Кроме того, методика химического анализа при определении низких концентраций элементов несовершенна и не дает возможности получать результаты, соответствующие действительному содержанию того или иного элемента в сплаве (определение бериллия в магниевых сплавах, кальция и натрия в легких сплавах).

Заинтересованность промышленности в быстрых и точных методах контроля довела технику количественного спектрального анализа до высокого совершенства.

В настоящее время все наиболее крупные заводы СССР, а также заводы Германии, Италии, Америки и Англии имеют достаточно хорошо оборудованные спектральные лаборатории. В нижеприведенном кратком обзоре литературы указаны некоторые работы, проведенные как в СССР, так и за границей по количественному анализу различных материалов.

Оуэнс и Гесс [39] описали применение спектрографического метода анализа магниевых сплавов, при исследовании которых спектральный анализ почти полностью вытеснил химический. Авторы определяли марганец в пределах концентрации от 0,009 до 1,5% и кремний от 0,005 до 2,0%.

В дальнейшем Оуэнс [22] расширил область применения метода. Он определяет марганец, кремний, медь, алюминий, цинк, кадмий и кальций при помощи высоковольтной конденсированной искры, а железо и

никель при помощи дуги. Валлей [40] описывает метод определения и приводит точность анализа магниевых сплавов на медь, цинк и марганец. Картер [41] описывает спектрографический метод определения алюминия, цинка и марганца в магниевых сплавах. Работа велась с применением кварцевого спектрографа Цейсса и искровозбудителя Фейсснера. Кайзер подробно разобрал вопросы возбуждения в искре, влияния формы электродов, эффекта обыскривания, а также исследовал влияние структуры сплавов на величины, измеряемые при спектральном анализе [42].

Тангейзер и Гейсс [43] разработали метод непосредственного фотоэлектрического измерения интенсивности линий элементов в искре с применением искровозбудителя Фейсснера.

Бальц [44] разработал метод определения небольших количеств цинка в чистом алюминии. А. Р. Стриганов разработал метод гомологических пар для определения хрома, магния, марганца, железа, кремния, цинка и никеля в чистом алюминии и алюминиевых сплавах [45, 46, 47, 49, 50], метод рассортировки алюминиевых и магниевых сплавов, а также метод объективного фотометрирования алюминиевых сплавов и исследовал влияние обжига на изменение интенсивности линий и влияние термической обработки [51, 52, 53].

Л. Е. Введенский разработал метод фотометрического интерполирования алюминиевых сплавов на кремний, медь, марганец, железо и магний [54, 55].

В настоящее время наиболее распространены следующие методы количественного спектрального анализа: 1) полуколичественный метод сортировки на стилоскопе, 2) количественный метод визуальным путем на стилометре и 3) фотографические методы фотометрического интерполирования и объективного фотометрирования.

Полуколичественный метод сортировки материалов

Сортировка сталей

Метод разработан оптической лабораторией НИИФ 1 МГУ[1] [19, 56, 57, 58, 59].

В исследуемом образце выбирают удобное для анализа место, находящееся не далее 2—3 *мм* от кромки, во избежание экранирования плоскостью образца хода лучей. Выбранное место очищают от грязи, окалины и краски и зачищают на наждачном круге или напильником; одновременно производится заточка постоянного электрода. При работе с дисковым электродом устанавливается новый, чистый участок боковой кромки диска; при заточке не должно быть углов и раковин.

Испытуемый образец зажимают в штатив конструкции ВИАМ или устанавливают в рольгангах. Постоянный электрод зажимают в цангу и устанавливают по матрице в специальном штативе. Установив образец, включают дугу постоянного или переменного тока. Для питания дуги постоянного тока требуется напряжение 150—220 V и мощность 1—2 kW. При отсутствии постоянного тока необходимо поставить специальный умформер. Напряжение ниже 150 V не должно применяться во избежание получения неправильных анализов. Отрицательный полюс присоединяют к анализируемому образцу, а положительный — к постоянному электроду. Для определения полярности тока можно пользоваться следующим приемом: обе проволочки опускают в стакан

[1] Использована инструкция, составленная в лаборатории Г. С. Ландсберга.

с водой, так, чтобы они не соприкасались; ту проволочку, на которой появляются пузырьки, присоединяют к исследуемому образцу.

Сортировку сталей можно производить, применяя в качестве источника возбуждения дугу переменного тока по схеме Свентицкого.

Метод анализа

Для анализа на каждый элемент используют несколько групп линий, расположенных в различных областях спектра. Каждая группа линий соответствует одной области концентраций. Учитывая, что прилагаемая к стилоскопам инструкция была разработана с применением в качестве источника возбуждения дуги постоянного тока, нами была произведена проверка этой инструкции для дуги переменного тока. Часть полученных результатов этой проверки приведена в табл. 20.

Таблица 20

Результаты проверки методики сортировки сталей при применении дуги переменного тока

№ стали	Получено в %							
	Mo		V		Cr		Ni	
	спектр. анализ	хим. анализ	спектр. анализ	хим. анализ	спектр. анализ	хим. анализ	спектр. анализ	хим. анализ
1	0,15—0,3	0,26	Нет	Нет	12—20	17,7	1,5—2,0	2,0
2	0,15—0,3	~0,20	~0,20	0,19	12—20	18,56	1,5—3,0	4,0
3	0,15—0,3	~0,20	~0,20	0,19	> 20	22,0	10,0	9,49
4	0,15—0,3	0,21	1,5—2,5	1,60	1—1,5	1,09	10,0	8,0
5	Нет	Нет	Следы	0,07	1,3—2,9	1,78	1,5	2,0
6	Нет	Нет	1,00	0,99	0,7—1,3	0,94	—	—
7	0,15—0,3	0,26	1,00	0,95	0,7—1,3	1,12	—	—
8	0,15—0,3	0,22	0,5	0,5	0,7—1,0	0,97	—	—

На основании полученных результатов можно считать вполне применимой упомянутую инструкцию также и для работы с дугой переменного тока.

Для определения хрома, марганца, кобальта, никеля, ванадия, молибдена и вольфрама НИИФ 1 МГУ рекомендует применять следующие пары линий (табл. 21).

Таблица 21

Название элемента и № группы	Длины волн линий Å		Название элемента и № группы	Длины волн линий Å	
	Примеси	Железо		Примеси	Железо
Cr_2	1—4254,3	2—4247,4	Ni	1—5081,5	3—5079,7
Cr_5	1—4351,0	2—4352,7		2—5081,1	4—5079,7
V_1	1—4379,2	2—4375,9	Cr_1	1—5204,5	3—5202,3
Cr_3	1—4646,2	3—4647,4		1—5206,0	
W_3	2—4652,2	4—4654,6		2—5208,4	
	1—4659,8	3—4668,1	Cr_4	1—5409,8	4—5405,8
		2—4669,2			2—5410,9
Mn_1	1—4754,0	2—4736,8			3—5415,2
Mn_2	1—4823,5	2—4859,8	W_2	1—5514,7	2—5501,5
Co	1—4867,9	2—4879,2	Mo_1	1—5533,0	2—5501,5
V_2	1—4875,5	2—4878,2	Mo_2	1—6030,7	2—6056,0
Cr_6	1—4922,8	2—4919,0			3—6065,6
W_1	1—5058,3	3—5049,8			
W_1	2—5054,6	4—5051,6			

Линии легко определить, ориентируясь по характерным группам линий в спектре железа (см. спектрограммы фиг. 173—186). Линии примеси обозначены укороченными. По отыскании нужной группы линий в спектре сравнивают интенсивность линий определяемой примеси с линиями железа. Все линии примеси, применяемые для анализа, и линии железа на фигурах отмечены. В табличках, расположенных под каждой фигурой, указано процентное содержание каждого определяемого элемента, соответствующее соотношениям интенсивности линий.

Для каждого образца необходимо делать оценку по всем линиям группы. Кроме того, при анализе элементов, определение которых производится по нескольким группам (хром), необходимо уточнять полученный результат, проверяя его по следующей группе. После анализа образца на все элементы определяют марку образца. При сомнительных результатах анализа, а также в том случае, если по полученным данным нельзя определить марку образца, результаты проверяют химическим анализом.

Если в анализируемом образце найдены незначительные количества примесей (<0,1% Cr, <0,1% Mo, V — нет и т. д.), образец следует отнести к углеродистым сталям, а сорт установить можно после определения углерода химическим путем.

В. Ф. Смирнов [60] подобрал дополнительные группы линий, позволяющие определять хром и ванадий более точно и, кроме того, определять титан. Подобранные пары линий и данные для сортировки приведены в табл. 22.

Таблица 22

Анализ на хром				Анализ на титан				Анализ на ванадий			
% Cr	Фикс. пункт	Длина волн линий Å: Cr	Fe	% Ti	Фикс. пункт	Длина волн линий Å: Ti	Fe	% V	Фикс. пункт	Длина волн линий Å: V	Fe
								I группа			
0,2	1=4	1—4646	4—4643,5	0,15	1<3	1—4991	3—4994	0,2	1=3	1—4379,2	3—4376
0,4	3>4	3—4652	4—4643,5	0,4	1=4	1—4991	4—4902	0,4	2=3	2—4390	3—4376
0,6	1=5	1—4646	5—4647,4	1,0	2≈5	2—4999	5—5006				
1,0	1=6	1—4646	6—4654,6					II группа			
1,5	3=6	3—4652	6—4654,6					0,5	1=2	1—4825,5	2—4878
2,5	2=5	2—4651,3	5—4648,4					1,0	1≤3	1—4825,5	3—4872
4,0	2>6	2—4651,3	6—4654,6						1>2		

Спектрограммы с отмеченными линиями приведены в конце раздела. Для определения кремния в сталях и алюминиевых сплавах необходимо проверять его наличие по линии кремния 3905 Å, расположенной в фиолетовой области спектра.

Сортировка стеллитов

Исключительное значение имеет применение стилоскопа к сортировке стеллитов и сормайта, так как химический анализ этих сплавов ввиду их сложного состава и высокой твердости весьма затруднителен. Сортировке могут быть подвергнуты три марки стеллита — стеллит на кобальтовой основе, стеллит на железной основе и сормайт. В качестве постоянного электрода применяется углеродистая сталь. В табл. 23 приведена рекомендуемая нами схема сортировки твердых сплавов.

Таблица 23

Марка сплава	Характерные признаки сортировки			
	линия кобальта 4867 Å	линия ванадия 4379 Å (I группа)	линия ванадия 4875 Å (II группа)	линия спектра железа
Стеллит на кобальтовой основе . . .	Очень интенсивна	Отсутствует	Отсутствует	Видны из спектра постоянного электрода
Сормайт	Отсутствует (не видна в спектре)	Отсутствует	Отсутствует	Очень интенсивна
Стеллит В1Ж	Отсутствует	Присутствует	Присутствует	То же

В качестве источника возбуждения может быть использована дуга постоянного или переменного тока.

Сортировка алюминиевых и магниевых сплавов

Метод[1] дает возможность производить анализ готовых деталей и полуфабрикатов в 3—4 мин. без взятия специальной пробы. В качестве источника возбуждения используется дуга переменного тока.

Сила тока при работе 4—6 А при дуговом промежутке 1,3—3,0 *мм*. При анализе легкоплавких сплавов (электрон), небольших проб, а также готовых изделий необходимо пользоваться дугой с прерывателем.

При разработке метода были исследованы 24 марки алюминиевых и магниевых сплавов. В соответствии с их составами эти сплавы были разделены на три группы: 1) литейные алюминиевые сплавы, 2) дуралюмины и 3) магниевые сплавы. Состав этих исследованных марок приведен в табл. 24.

Для сортировки алюминиевых сплавов были исследованы спектральные группы по определению меди, магния, марганца, хрома, никеля, железа и кремния, а в магниевых сплавах—алюминия и марганца.

Алюминиевые сплавы

Медь. Для определения меди служит группа из трех яркозеленых линий: Cu = 5105,55 Å; Cu = 5153,24 Å; Cu = 5218,21 и менее яркая линия Cu = 5292,54, затем светложелтая линия Cu = 5700,25 и желтая Cu = 5782,13.

При содержании 0,05—0,1% Cu линии меди отсутствуют; при содержании 0,13—0,15% появляются едва заметные линии 5105—5292 и 5782; при содержании 1,5—2,5% хорошо заметна линия 5700; при содержании 4.0—5,0% виден яркий триплет 5105, 5153 и 5218, а также яркие линии 5700 и 5782; по этим признакам можно довольно хорошо ориентироваться в содержании меди.

Магний. Для определения магния рекомендуется пользоваться группой из трех яркозеленых линий: Mg = 5167,33; Mg = 5172,7; Mg = = 5183,60; затем — светлозеленой линией Mg = 5528,48 и светложелтой линией Mg = 5711,13.

[1] Метод разработан и описан инженером ВИАМ Д. К. Тихомировой.

Таблица 24

Химический состав марок легких сплавов в %

Марки	Si	Mg	Cu	Ni	Fe	Cr	Mn	Al	Zn
I группа. Алюминиевое литье									
АЛ1	—	1,25—1,75	3,75—4,5	1,75—2,25	—	—	—	—	—
АЛ2	11—13	—	≤0,8		≤0,7	—	—	—	—
АЛ4	9—10,5	0,17—0,3	≤0,2		≤0,6	—	0,25—0,45	—	—
АЛ5	4,5—5,5	0,4—0,6	1,0—1,5		≤0,8	—	0,2—0,5	—	—
АЛ7	≤1,2	≤0,03	4,5		≤1,0	—	—	—	—
АЛ8	≤0,25	9,5—12,0	≤0,10		≤0,3	—	—	—	—
АЛ9	6,5—7,5	0,2—0,4	≤0,2		≤0,6	—	—	—	—
II группа. Дуралюмины и сплавы для ковки									
АК1	—	0,4—0,8	3,6—4,8	—	—	—	0,4—0,8	—	—
АК2	—	0,4—0,7	3,5—4,5	1,8—2,3	0,5—1,0	—	—	—	—
АК4	0,5—1,2	1,4—1,8	1,9—2,5	1,0—1,5	1,1—1,6	—	—	—	—
АК5	0,6—1,2	0,45—0,8	0,2—0,6	—	—	—	0,15—0,35	—	—
АК6	0,6—1,2	0,45—0,8	1,8—2,6	—	—	—	0,4—0,8	—	—
АК7	0,6—1,2	—	3,9—4,9	—	—	—	0,6—1,2	—	—
АК8	0,5—1,1	0,3—0,7	3,9—5,0	—	—	—	0,5—1,1	—	—
Д16	—	1,25—1,75	3,6—4,7	—	—	—	0,3—0,9	—	—
Д4	—	0,65—1,0	4,6—5,2	—	—	—	0,6—1,2	—	—
Д2, ДзВ	—	0,4—0,8	3,5—4,5	—	—	—	0,4—0,8	—	—
III группа. Магниевые сплавы									
МА1	—	—	—	—	—	—	1,3—2,5	—	—
МА2	—	—	—	—	—	—	0,1—0,4	3,0—4,0	0,3—0,7
МА3	—	—	—	—	—	—	0,2—0,5	5,5—7,0	0,7—1,2
МА4	—	—	—	—	—	—	0,15—0,45	5,0—7,0	2,0—3,0
МА5	—	—	—	—	—	—	0,15—0,45	7,5—9,3	0,3—0,7
МА6	—	—	—	—	—	—	0,1—0,30	9,5—10,5	—
МА7	—	—	—	—	—	—	0,1—0,50	2,5—3,5	3,5—4,5

При содержании 0,07—0,10% Mg виден еле заметный триплет Mg; при концентрации 0,2—0,3% Mg виден неяркий триплет магния: при содержании 1,5—2,0 Mg — триплет Mg довольно яркий; при содержании 6—10% Mg — триплет очень яркий; кроме того, видны все вышеуказанные линии магния. Линии меди и магния наблюдаются при установке окуляра на деление Cr_1.

Марганец. Наиболее подходящие линии марганца дает группа из четырех голубых линий: Mn = 4754,05; Mn = 4761,52; Mn = 4766,42; Mn = 4783,43 и одна светлозеленая — Mn = 4823,52. Группа видна при установке окуляра на область Mn_2.

Хром. Хром определяют по зеленому триплету: Cr = 5204,54; Cr = = 5206,04; Cr = 5208,43. Группа видна при установке окуляра стилоскопа на область Cr_1. Применяется еще фиолетовая группа из трех линий: Cr = 4254,34; Cr = 4274,80 и Cr = 4289,72.

Никель. Линиями никеля, принятыми для его определения, служат: светлозеленая линия Ni_1 = 5476,91, которая достаточно ярка. При содержании 1,5—2,0% Ni хорошо заметны зеленые линии, расположенные в виде двух отдельных дублетов: Ni = 4980,17; Ni = 4984,12; Ni = 5017,58 и Ni = 5035,36. При меньших содержаниях никеля эти линии настолько слабы, что не различаются на фоне спектра. Для определения никеля удобны также применяемые при анализе стали линии Ni = 5080,53 и Ni = 5081,12. Окуляр устанавливается на область Ni.

Железо. Определение железа ведется по трем фиолетовым линиям: Fe = 4383,55; Fe = 4404,75; Fe = 4415,13. Установка окуляра на V_1.

Кремний. Определяется по фиолетовой линии Si = 3905,52. По интенсивности линии кремния можно приблизительно определить его содержание. При концентрации кремния ~ 0,8—1,0 линия кремния едва заметна на фоне спектра, при 5% хорошо видна, но не очень ярка, при содержании 10% линия кремния довольно яркая. Для наблюдения линии кремния была увеличена длина выреза на окулярной доске стилоскопа влево на 9 *мм* [61].

При наблюдении области спектра, содержащей линию кремния, следует обязательно увеличивать яркость спектра, повышая силу тока.

Линия кремния видна влево от алюминиевых линий: Al = 3944,02 и Al = 3961,53, приблизительно на двойном расстоянии от расстояния между алюминиевыми линиями.

Магниевые сплавы

Алюминий. Алюминий определяют по фиолетовым линиям: Al = 3961,53 и Al = 3944,02. Эти линии видны в крайнем левом положении окуляра; они очень яркие, но диффузные.

Цинк. Для определения служат три яркие синие линии Zn = 4680,14; Zn = 4722,16 и Zn = 4810,53, по которым легко обнаруживается присутствие цинка. Установка окуляра на Mn_1.

Сортировка сплавов по характерным признакам. Описанные выше спектральные группы дают возможность производить вполне достаточную для целей сортировки ориентировочную оценку состава. При сортировке легких сплавов критерием для различия последних в первую очередь служит присутствие или отсутствие линий элементов, характерных для данного сплава, и, во вторую очередь, относительная интенсивность линий.

Для количественной оценки состава применяются линии сравнения. Характерные признаки исследованных сплавов, которые позволяют быстро определить марку исследуемого образца по совокупности признаков, приведены в табл. 25.

Таблица 25

Спектральные признаки легких сплавов

Марки	Линии элементов								
	Si	Mg	Cu	Ni	Fe	Cr	Mn	Al	Zn
Алюминиевое литье									
АЛ1	—	+	++	+	—	—	—	—	—
АЛ2	++	—	—	—	—	—	—	—	—
АЛ4	++	+	—	—	—	—	+	—	—
АЛ5	+	+	+	—	—	—	—	—	—
АЛ7	—	—	++	—	—	—	—	—	—
АЛ8	—	++	—	—	—	—	—	—	—
АЛ9	+	+	—	—	—	—	—	—	—
Дуралюмины и алюминиевые сплавы для ковки									
АК1	—	+	++	—	—	—	+	—	—
АК2	—	+	++	+	+	—	—	—	—
АК4	+	+	+	+	+	—	—	—	—
АК5	+	+	+	—	—	—	+	—	—
АК6	+	+	+	—	—	—	+	—	—
АК7	+	—	++	—	—	—	+	—	—
АК8	+	+	++	—	—	—	+	—	—
Д16	—	+	++	—	—	—	+	—	—
Д4	—	+	++	—	—	—	+	—	—
Д2, Д3В	—	+	++	—	—	—	+	—	—
Магниевые сплавы									
МА1	—	++	—	—	—	—	++	—	—
МА2	—	++	—	—	—	—	+	+	+
МА3	—	++	—	—	—	—	+	+	+
МА4	—	++	—	—	—	—	+	+	+
МА5	—	++	—	—	—	—	+	++	+
МА6	—	++	—	—	—	—	+	++	—
МА7	—	++	—	—	—	—	+	+	++

Примечание. Присутствие линий отмечено знаком плюс, отсутствующие, очень слабые и временами вспыхивающие линии — минусом и очень яркие линии — двумя плюсами.

Сортировку легких сплавов проводят следующим образом. Первым определяют кремний, так как он требует силы тока до 10 А; если он присутствует в значительном количестве, сплав относят к кремнистой группе. Определив кремний, силу тока понижают до 4—6 А и определяют остальные элементы, по присутствию которых сплав относят к определенной марке.

Если кремния нет и обнаружены медь, магний и марганец, то сплав относят к дуралюмину, если же обнаружено много магния, а кроме того, присутствие марганца и цинка, то сплав принадлежит к магниевой группе (присутствие алюминия проверяется с постоянным электродом из чистого магния).

При сортировке сплавов можно брать образцы различной формы и размеров, начиная от мелких — величиной с горошину — и кончая литыми болванками и готовыми деталями. Дуга зажигается между испытуемым образцом и закругленным постоянным электродом.

При анализе алюминиевых сплавов постоянным электродом служит чистый, не загрязненный примесями алюминий. Для анализа магниевых сплавов в качестве постоянного электрода применяется железо Армко. Обычное железо не годится для этой цели, как содержащее марганец.

Для определения железа постоянным электродом служит электролитическая медь. При анализе магниевых сплавов рекомендуется избегать работы с тонкими образцами во избежание вспышки их.

В случаях проведения полуколичественного анализа алюминиевых сплавов и определения концентраций Si, Mg, Cu, Mn, в качестве постоянного электрода применяется железо Армко. Заготовленные постоянные электроды из чистого алюминия и железа Армко необходимо проверить на чистоту, так как содержание в них примесей может отразиться на результатах анализа.

Как видно из табл. 25, можно довольно легко рассортировать алюминиевые литейные сплавы по отдельным характерным компонентам. Сплав АЛ1, например, отличается от всех остальных присутствием никеля. В состав сплава АЛ2 входит только кремний, притом в большом количестве. Сплав АЛ4 отличается сочетанием кремния, марганца и магния (марганец имеет еще сплав АЛ10); АЛ5 состоит из кремния, меди и магния; АЛ7 содержит только медь; АЛ8 — только магний, притом в большом количестве, а АЛ9 содержит кремний и магний, причем магния меньше, чем в предыдущих сплавах.

Дуралюмины различать между собой несколько труднее, так как они очень схожи по своему составу, но все же и их можно отсортировать: АК2 и АК4 могут быть отсортированы от остальных по присутствию никеля, а между собою — по меди, магнию и кремнию; АК5 отличается самым малым содержанием меди, хотя и имеет одинаковые компоненты с АК6; АК7 отличается от АК5 отсутствием магния; АК8 отличается от Д4 и Д2 содержанием кремния; Д16 отличается повышенным содержанием магния и отсутствием кремния. Сплавы АК1, Д4 и Д2 отсортировываются от остальных, но между собою не различаются, так как составы их очень схожи.

При сортировке магниевых сплавов МА1 отсортировывается от остальных марок присутствием большого количества марганца и отсутствием цинка и алюминия.

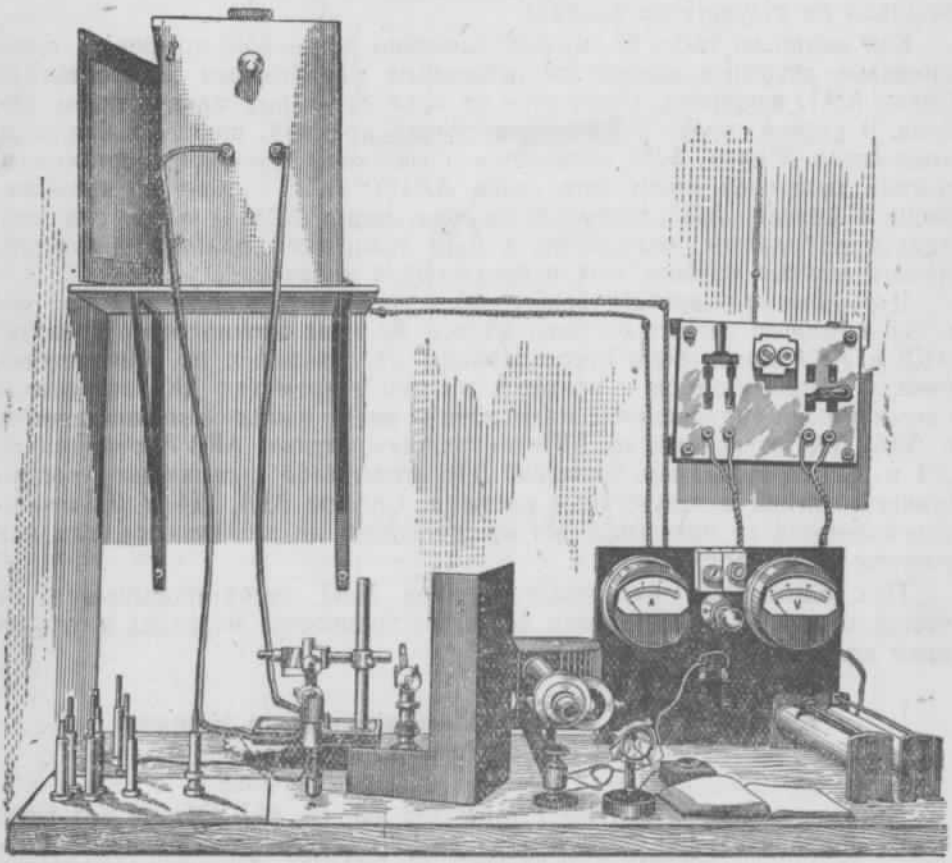
Количественный анализ сталей визуальным методом на стилометре

Метод разработан НИИФ 1 МГУ [62, 63, 64, 65]. Общий вид установки показан на фиг. 133. Анализ ведут следующим образом. В штатив конструкции ВИАМ вставляют испытуемый образец стали, предварительно заточенный на наждачном камне. При анализе готовых деталей выбирается неответственная поверхность детали и зачищается вручную напильником. Если нежелателен нагрев детали в одном месте, то в процессе анализа следует участки менять. Во всяком случае площадка должна быть плоской, без углов и раковин.

В качестве постоянного электрода при анализе стали применяется железо Армко или углеродистая сталь. Постоянный электрод затачивается на наждачном камне в подручнике до получения площадки размером 2×8 *мм* с закругленными краями. Правильность установки образца на оптической оси прибора проверяют по матрице, которую вставляют в штатив для постоянного электрода так, чтобы она всеми своими точками соприкасалась с рабочей площадкой образца. Затем матрицу осторожно вынимают и вставляют вместо нее цангу с постоянным электродом. Между испытуемым образцом и постоянным электродом вставляют стеклянную или металлическую пластинку-шаблон толщиной 3 *мм* для установления величины искрового промежутка. Установив искровой промежуток, закрепляют поворотом винта посто-

янный электрод в штативе и осторожно вынимают пластинку-шаблон. Правильная заточка и установка электродов имеет существенное значение для точности анализов.

После установки электродов включают источник возбуждения и дают обжиг. Обжиг образцов перед началом измерений необходим для получения правильных анализов. Соотношение интенсивностей спектральных линий основного элемента и линий примеси в процессе дейст-



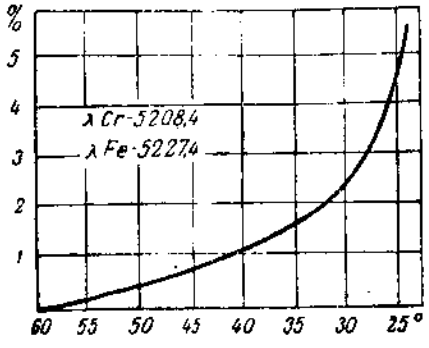
Фиг. 133. Общий вид установки стилометра.

вия искры подвергается очень сильным изменениям. Поэтому необходимо выждать некоторое время, пока соотношение интенсивностей станет стабильным. Время, требуемое для обыскривания, устанавливается предварительно опытным путем. Искра во время горения должна равномерно обегать всю площадку электродов. Если искра горит неравномерно, что сразу заметно по изменению характерного шума искры и сильным колебаниям тока, образцы вынимают, снова затачивают, устанавливают и производят обжиг.

Во время обжига фокусируют аппарат при помощи объектива камеры. Затем поворотом фотометра подводят линию примеси точно под линию основного элемента так, чтобы одна из них служила продолжением другой. Наложение спектров друг на друга регулируется винтом у щели аппарата — вращая винт, выдвигают пластинку с вырезом, уменьшающую или увеличивающую высоту щели. Фотометрирование производят, поворачивая лимб призмы Николя и подводя обе линии

приблизительно к равенству интенсивностей. Затем, ослабляя по очереди ту или другую линию, подыскивают наиболее правильное положение равенства интенсивностей. По установке равенства интенсивностей отсчитывают по барабану лимба анализатора угол α (с точностью до 0,5°).

Фотометрирование необходимо проводить в темноте, зажигая после каждого отсчета для освещения делений барабана настольную лампочку. При анализе каждого образца производят пять отсчетов в одном квадранте[1] (поворот барабана анализатора на 360° дает возможность получить 4 раза равенство интенсивностей линий).



Фиг. 134. График для определения хрома в сталях визуальным методом.

Перед началом анализа производственных образцов необходимо построить градуировочные графики по эталонам. Измерения эталонов производят вразбивку, причем каждый эталон измеряется 4—5 раз с новой зачисткой и установкой электродов. Каждый раз делается по пять отсчетов, из которых берется среднее арифметическое. При правильной установке прибора и достаточном опыте работника отдельные измерения не должны отличаться друг от друга более чем на 1°. Измерения с разницей более 1° необходимо забраковать и повторить определение, заточив предварительно образец.

Закончив измерения эталона, строят градуировочный график, откладывая по оси ординат концентрации определяемого элемента, а по оси абсцисс — полученные средние значения углов каждой серии измерений. В случае совпадения нескольких измерений ставят одну точку и над ней помещают цифру, указывающую количество совпавших точек. Через точки проводят плавную кривую; все точки должны хорошо располагаться по кривой; в случае выпада отдельных эталонов их необходимо заново тщательно измерить.

Если результаты измерений повторятся, необходимо произвести химический анализ эталона. Химический анализ эталона должен производиться в том случае, если эталоны подобраны или отлиты лабораторией. При пользовании всесоюзными эталонами причину выпада необходимо выяснять специальным исследованием. На фиг. 134 приведен полученный ВИАМ градуировочный график для определения хрома в сталях.

По полученным графикам производят анализ производственных образцов. Каждый образец предварительно затачивают и измеряют не менее двух раз вразбивку, делая каждый раз 5 отсчетов.

В процессе работы необходимо проверять постоянство графика, измеряя один эталон с определенным содержанием примеси в начале рабочего дня, второй эталон другого химического состава — в середине рабочего дня и третий эталон — в конце рабочего дня. Если все эталоны расположатся там же, где они были при построении графика, то анализы можно продолжать. При отклонении эталонов более чем на 10% от концентрации необходимо проверить все эталоны и снова построить график.

[1] Все анализы рекомендуется вести в том квадранте лимба, в котором максимальная яркость верхнего спектра (при погашенном нижнем спектре) больше максимальной яркости нижнего спектра. При равенстве обоих спектров работа производится в первом квадранте.

Метод с успехом применяется для проверки готовых деталей и полуфабрикатов и для контроля литья сталей. Продолжительность определения одного элемента при работе двух лаборантов, из которых один устанавливает образцы, а второй производит анализ, — 4—5 минут.

Таблица 26

Условия работы для анализа сталей визуальным путем на стилометре

Исследуемый материал	Определяемый элемент	Пары линий, применяемые в работе Å	Продолжительность обжига мин.	Предел концентраций %	Продолжительность анализа мин. спектрального	Продолжительность анализа мин. химического	Примерная точность метода %
Сталь	Алюминий	Alλ 5722 — Nλ 5675,9	2	4—10	6	240	±10
"	Кремний	Siλ 6346,7—Feλ 6303	2	0,2—2,0	4—5	180	± 4
"	"	Siλ 6346,7—Feλ 6400	2	3—8,0	4—5	—	
"	Марганец	Mnλ 4823,5—Feλ 4859,8	2	0,2—2,0	4—5	60	± 5
"	Вольфрам	Wλ 4843,0—Feλ 4859,9	2	0,9—20,1	4—5	300	± 7
"	Медь	Cuλ 5105,5—Feλ 5110,4	2	0,1—3,0	4—5	240	± 6
"	Хром	Crλ 5208,4—Feλ 522 ,2	2	0,02—2,0	4—5	60	± 4
"	"	Crλ 5345,8—Feλ 5324,2	2	2,0—20,0	4—5	—	± 4
"	Титан	Tiλ 4991,1—Feλ 5012,1 или Feλ 4994,14	2	0,1—2,0	4—5	300	± 6
"	Никель	Niλ 5115,4—Feλ 5107,45	2	6—20	4—5	240	± 4
"	"	Niλ 4714 —Feλ 4728,0	2	1—6,0	4—5	—	
"	Ванадий	Vλ 6030,3—Feλ 6065,5	3	0,1—2,0	4—5	360	± 4
"	Кобальт	Coλ 4867,9—Feλ 4859,8	2	2—8	4—5	—	± 7
"	Молибден	Moλ 6030,7—Feλ 6065,5	2	0,3—8	4—5	240	± 5
"	"	Moλ 5533,0—Feλ 5552,0	2	0,1—2	4—5	—	± 4

Примечания. 1. Определить марганец в сталях с содержанием 10—12% С по линии Mn_1 4823 невозможно.

2. Если дисперсия аппарата не позволяет подвести линию Mn_1 4823 под линию железа 4859,8, можно пользоваться при работе линией воздуха Nλ 4603,3 Å.

3. Линия титана Ti λ 4991,1 Å накладывается на слабую линию железа Feλ 4991,31 Å, поэтому она для качественных определений непригодна. Для количественных измерений это положение не мешает. Для качественных определений весьма удобна линия титана Ti λ 4999,5 Å. Линия видна в спектре, начиная от 0,05%.

4. В присутствии в сталях титана определение ванадия по линии V λ 6090,8 производить нельзя, так как на эту линию накладывается линия титана Ti λ 6091,91 Å. В этом случае определение ванадия можно производить по следующей паре линий V λ = 4379 — Fe λ 4376, которые расположены в фиолетовой области спектра.

В табл. 26 приведены рекомендуемые НИИФ 1 МГУ пары и условия работы для анализа сталей на стилометре.

Контроль градуировочных графиков, особенно при подборе эталонов, целесообразно проводить при помощи прямолинейных графиков. Построение этих графиков проводится следующим образом [66].

1) *Определение точек нуля стилометра.* Этой точкой является такое положение анализатора, при котором нижний спектр, где находится линия сравнения, потушен. Для этой цели сравнивают одинаковые линии спектра какого-либо образца, причем оба спектра ставят точно один над другим (лучше сравнивать линии основного элемента). Обе линии уравниваются в интенсивности в том квадранте, в котором обычно производят измерения. Пусть угол отсчета будет α_1. Новую серию измерений делают при установке угла по другую сто-

рону, переходя в сторону меньших углов через потушение нижнего спектра. Получают угол α_2. Среднее из этих двух углов и будет являться точкой нуля стилометра $\alpha_0 = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$.

Если углы α_1 и α_2 расположены по обе стороны нуля шкалы, то угол $\alpha_0 = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - 360}{2}$. Такое определение повторяется несколько раз.

2) Угол α_0 не очень точно можно определить простой установкой на потушение ярких линий нижнего спектра. Этим приемом можно пользоваться лишь для ориентировочного определения точки нуля.

3) При измерении образцов в измеренные углы α (их средние значения) вводится поправка путем вычитания угла α_0. Получается угол $\varphi = \alpha - \alpha_0$.

4) Подсчитывается величина $tg^2\varphi$; эта величина является мерой относительной интенсивности аналитической пары линий.

5) Градуировочный график строится в координатах: $tg^2\varphi$ по оси ординат и концентрация по оси абсцисс. Для небольшого интервала концентраций такой график является прямолинейным.

6) После построения такого графика можно построить рабочий градуировочный график в координатах: измеряемый угол — концентрация, сняв с прямолинейного графика для определенных значений концентрации значения $tg\varphi$, вычислив из них угол φ и перейдя от *углов* φ *к углам* α.

Методика была проверена ВИАМ [67]. Полученные результаты анализа и сопоставление их с данными химического анализа приведены в табл. 27. В качестве источника возбуждения применялась искра обычного типа со следующими данными: трансформатор мощностью 0,5 kW, напряжением во вторичной обмотке 12 000 V, с параллельно включенной емкостью 0,01 μF и последовательно включенной самоиндукцией из 15 витков толстого медного провода (диаметр катушки 10 *см*). Сила тока при работе 4 А, напряжение 100 V.

Шейбе [38] для анализа стали на стилометре фирмы Фюсса рекомендует применять пары линий, приведенные в табл. 28.

Таблица 28

Длина волны линии примеси Å	Длина волны линии основного вещества (железо) Å	Интервал концентрации в % и источник возбуждения
Хром		
Cr 5345,80	Fe 5324,20	1,5—20 искра
Cr 5345,80	Fe 5328,54	1—10 „
Cr 5206,04	Fe 5227,19	0,04—10 „
Cr 5206,04	Fe 5227,19	0,01— 8,0 дуга
Ванадий		
V 6090,25	Fe 6065,49	0,1— 9 искра
V 4379,24	Fe 4404,75	1,2— 7,8 „
Никель		
Ni 5476,91	Fe 5455,61	0,2—10
Молибден		
Mo 6030,66	Fe 6065,49	0,5— 4,9
Марганец		
Mn 4823,52	Fe 4859,75	0,3—10

Таблица 27

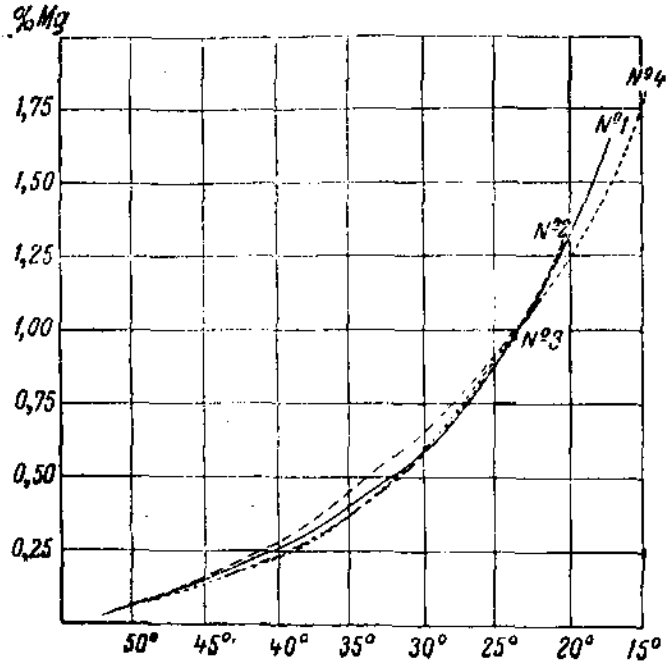
Результаты сопоставления спектрального анализа сталей визуальным методом с химическим по эталонам в лаборатории ВИАМ

№ стали	Получено в %													
	V		Cr		Mo		Cu		Ti		Al		Si	
	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.
1	1,75 1,84	1,54	0,14	0,14	0,24 0,24	0,20	1,22	1,31	0,19	0,16	9,56	9,69	1,00	0,96
2	1,10 1,27	1,17	0,70 0,62	0,66	0,94	0,95	1,90	1,76	0,20	0,16	9,18	9,69	1,78	1,75
3	0,34 0,39	0,39	0,80	0,70	0,34 0,35	0,37	0,81	0,89	0,21	0,29	5,46	5,24	0,29 0,27	0,35
4	0,89 0,89	0,96	0,84 0,86	0,72	0,42 0,41 0,39	0,41	0,83	0,89	0,63	0,57	5,84	5,24	1,69	1,75
5	1,24	1,41	0,94	0,86	0,34 0,33	0,34	0,46	0,50	0,64	0,57	6,14	5,60	0,22 0,18	0,17
6	0,37	0,40	0,94 0,90 0,90	0,93	1,04 1,05	1,27	0,43	0,50	0,52	0,53	5,70	5,60	0,66	0,54
7	1,28 1,24	1,30	0,96	0,86	0,59 0,61	0,59	0,89	0,89	0,55	0,53	6,06	5,95	1,75	1,71
8	0,90 0,92	0,97	0,97 1,05	1,05	0,14 0,16 0,15	0,18	0,93	0,89	0,79	0,70	5,98	6,00	1,03	1,10
9	1,06	0,90	1,03 1,03 1,18	1,00	0,38 0,37	0,37	0,50	0,50	1,12	0,99	5,70	6,00	1,12	0,93
10	0,11	0,11	1,04 1,13	1,17	0,20	0,20	1,74	1,76	0,93	0,99	6,08	0,83	1,01	1,10
11	2,13	2,06	1,18	1,21	0,15	0,14	2,40	2,42	0,64	0,62	5,92	6,83	1,02	1,10
12			1,68 1,70	1,80	0,45	0,41	0,40	0,36	0,65	0,62	6,10	6,27	0,94	1,10
13			1,80 1,75	1,76			0,52	0,50	0,25	0,29			0,93	0,97
14			1,78	1,88			0,50	0,50	0,50 0,50	0,53			0,35	0,35
15			5,70 5,75	5,70			0,47	0,50	0,83	0,99			1,69	1,75
16			10,35	9,90			1,85	1,31	0,34	0,41			1,01 1,02	1,02
17			17,35	16,90			1,38	1,31	0,60	0,53			1,30 1,28	1,25
18			23,10	23,10					0,78	0,70			0,60	0,56
19			22,0	30,0					0,79	0,70				
20			28,40	30,0					0,26	0,29				
21			27,70	30,0					0,23	0,29				
22									0,22	0,18				
23									0,19 0,16 0,19	0,16 0,16 0,16				

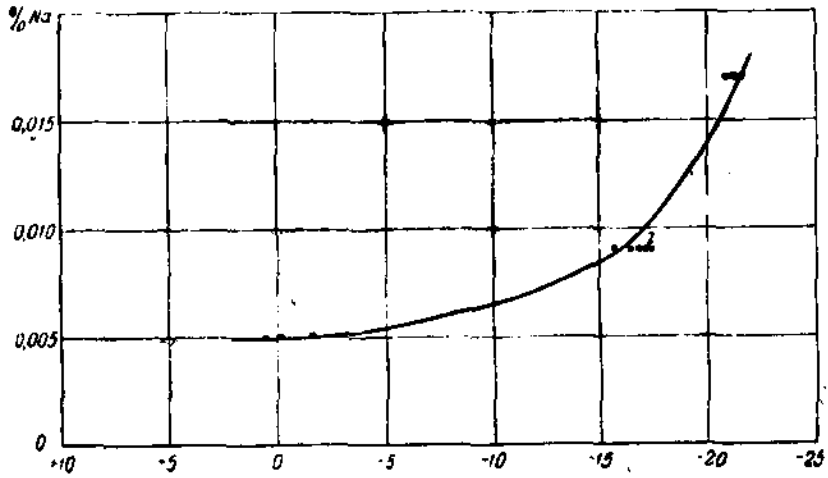
Часть приведенных в табл. 28 линий была использована при работе оптической лабораторией НИИФ I МГУ.

а) Визуальный метод анализа алюминиевых сплавов при помощи стилометра

Учитывая дефицитность аппаратуры с кварцевой оптикой и необходимость быстрых определений элементов в сплавах, ВИАМ разработан



Фиг. 135. График для определения магния в алюминиевых сплавах различных марок визуальным методом № 1 — Al-Si-Cu-Mn-Mg; № 2 — Al-Si-Mg; № 3 — Al-Si-Cu-Mg; № 4 — Al-Cu-Mn-Mg.



Фиг. 136. График для определения натрия в магниевых сплавах визуальным методом.

метод анализа алюминиевых сплавов на магний, марганец, железо, кремний, хром, медь и натрий [68, 69, 70, 71] при помощи стилометра. В качестве источника возбуждения применялась искра обычного типа.

Данные схемы следующие: трансформатор мощностью 0,5 kW на 12 000 V, конденсатор емкостью 0,01 μ F, катушка самоиндукции диаметром 100 *мм* из 24 витков голого медного провода, искровой промежуток 3 *мм*, сила тока 4 А, обжиг для анализа всех элементов в алюминиевых сплавах — 1,5 мин.; для натрия — 6 мин.

В качестве постоянного электрода при анализе электрона и алюминиевых сплавов на хром, медь, марганец, кремний, натрий необходимо применять железо Армко или углеродистую сталь, а для последовательного определения магния и железа — электролитную медь. В этом случае продолжительность анализа значительно сокращается. Затачивать образцы и постоянные электроды нужно специальными напильниками.

Установка образцов и фотометрирование производятся, как при анализе стали. Образцы для анализа можно брать как произвольной формы (анализ деталей), так и в виде электродов диаметром 7—9 *мм* (контроль литья). Постоянный электрод должен быть заточен на площадку размером 3 × 7 *мм*, а испытуемый образец — на плоскость.

На фиг. 135 и 136 приведены кривые для определения магния в алюминиевых сплавах и натрия в магниевых сплавах.

В табл. 29 приведены выбранные нами пары линий, а также данные точности метода и продолжительности анализа по сравнению с химическим.

Таблица 29

Исследуемый сплав	Постоянный электрод	Определяемый элемент	Пары линий Å	Средняя арифметическая ошибка %	Продолжительность одного определения в мин.		Предел концентрации %
					химическим методом	спектр. методом	
АЛ4, АЛ5 АЛ9 Дуралюмин	Электролитическая медь	Магний	Mg λ 5183,6 Cu λ 5153,2	±6,2	5	360	0,04—1,5
То же	То же	Железо	Fe λ 5269,5 Cu λ 5292,5	±7,0	5	60	0,25—2,0
»	Железо Армко	Марганец	Mn λ 4323,5 Fe λ 4803,07	±5,6	5	30	0,2—1,0
»	То же	Кремний	Si λ 6371,36 Fe λ 6400	±2,0	5	360	4—9,0
»	» »	Натрий	Na λ 5889,9 Fe λ 5914	±4,0	15	720	0,05—0,20
»	» »	Медь	Cu λ 5105,5 Fe λ 5110,4	±4,0	5	60	0,2—2,5
»	» »	Хром	Cr λ 5208,4 Fe λ 5227,2	±5,0	5	—	0,1—1,5

В табл. 30 приведена часть полученных по этому методу результатов и сопоставление их с результатами химических анализов.

Некоторые расхождения между двумя методами в результатах определения натрия объясняются затруднениями при химическом анализе этого элемента.

Метод позволяет производить количественный анализ алюминиевых сплавов во много раз быстрее химических методов непосредственно на образцах произвольной формы и деталях без их повреждения и широко применяется на заводах НКАП. Шейбе и Шонтаг также применили подобный метод для анализа алюминиевых сплавов [72].

Таблица 30

Сопоставление результатов спектрального анализа алюминиевых сплавов, *полученных визуальным методом, с результатами химического анализа* тех же сплавов

№ образца	Получено в %											
	Mg		Fe		Si		Mn		Na		Cr	
	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.
1	0,48	0,44	0,30	0,30	5,62	5,60	0,35	0,38	0,032	0,028	0,77	0,71
I	0,48	0,51	1,83	1,53	6,61	6,48	0,30	0,37	0,020	0,030	0,77	0,71
1	*0,48*	*0,52*	*0,25*	*0,26*	*6,61*	*6,80*	*0,35*	*0,39*	*0,032*	*0,030*	*0,77*	*0,68*
2	0,80	0,78	0,25	0,28	9,18	9,24	0,35	0,35	0,050	0,030	0,77	0,87
4	0,24	0,25	0,25	0,30	9,87	9,56	0,35	0,35	0,043	0,031	0,32	0,30
5	0,26	0,29	0,89	0,71	9,87	10,10	0,35	0,33	0,042	0,034	0,50	0,53
6	0,33	0,33	0,19	0,15	11,40	11,00	0,20	0,18	0,051	0,034	0,50	0,42
7	0,33	0,34	0,19	0,20	8,97	8,50	0,30	0,29	0,040	0,030	0,23	0,25
8	0,33	0,35	0,44	0,40	8,97	8,63	0,30	0,32	0,046	0,033	0,28	0,23
9	0,33	0,37	0,50	0,42	8,97	8,80	0,40	0,45	0,038	0,030	0,44	0,47
10	0,24	0,22	0,50	0,51	8,97	9,08	0,60	0,53	0,030	0,030	0,28	0,20
11	0,58	0,64	0,74	0,75	5,30	5,56	0,34	0,41	0,028	0,033	0,96	0,93
12	0,62	0,62	1,00	0,95	5,52	5,46	0,36	0,33	0,022	0,027	0,96	0,84
13	0,73	0,78	0,27	0,21	5,05	5,38	0,38	0,36	0,057	0,056	0,96	0,94
14	0,72	0,80	0,09	0,11	5,11	5,41	0,38	0,38	0,054	0,052	0,77	0,76
15	0,38	0,36	1,51	1,52	5,35	5,43	0,70	0,70	0,063	0,053	0,77	0,75
16	0,37	0,35	1,51	1,53	5,39	5,70	0,70	0,68	0,061	0,052	0,50	0,49
											0,23	0,20
											1,20	1,08

б) Анализ магниевых сплавов визуальным методом [1]

Метод дает возможность производить количественный анализ магниевых сплавов на цинк, марганец и натрий на образцах произвольной формы и деталях.

Условия возбуждения, применяемые при работе, такие же, как при анализе алюминиевых сплавов. Обжиг образцов более продолжителен и равен 3 мин., сила тока 5 А. В качестве постоянного электрода может применяться железо Армко или углеродистая сталь. Исследуемые образцы произвольной формы; постоянный электрод заточен на площадку 2×7 *мм*. Подобранные условия работы и пары линий приведены в табл. 31.

Таблица 31

Условия работы, пары линий и продолжительность визуального метода анализа электрона

Исследуемый сплав	Определяемый элемент	*Пара линий* Å	*Постоянный электрод*	Предел концентрации %	Средняя *арифметическая* ошибка %	Продолжительность одного определения мин.	
						спектр.	хим.
Электрон	*Цинк*	*Zn* λ 4810—Fe λ 4809	*Железо* Армко	0,05–1,5	± 9	10	90
То же	Натр й	Na λ 5889—Fe λ 5914	То же	0,005–0,02	—	20	180
„ „	Марганец	Mn λ 4823—Fe λ 4859,8	„ „	0,2–0,8	±7,9	10	20

[1] При разработке метода была использована работа Л. Е. Введенского и С. Л. Мандельштама [30].

В табл. 32 приведены некоторые сравнительные данные спектрального и химического анализов по анализу электрона визуальным методом.

Таблица 32

Сопоставление результатов спектрального анализа с химическим

№ образца	Получено в %					
	Zn		Mn		Na	
	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.
1	0,63	0,53	0,43	0,42	0,009	0,009
2	0,60	0,53	0,43	0,42	0,009	0,009
3	0,60	0,53	0,31	0,30	0,0088	0,009
4	0,62	0,53	0,28	0,30	0,0085	0,009
5	0,94	0,96	0,29	0,30	0,0086	0,009
6	0,99	0,96	0,27	0,30	0,0085	0,009
7	0,99	0,96	0,40	0,43	0,013	0,015
8	0,97	0,96	0,38	0,43	0,0135	0,015
9	1,50	1,43	0,30	0,37	0,015	0,015
10	1,77	1,43	0,30	0,37	0,015	0,015
11	1,47	1,43	0,22	0,29	0,015	0,015
12	1,75	1,43	0,24	0,29	0,017	0,015
13	1,41	1,43	0,38	0,38		
14	1,88	2,0	0,37	0,38		
15	1,98	2,0	0,10	0,14		
16	2,0	2,0	0,13	0,12		
17	1,80	2,0	0,10	0,12		
18	0,88	0,80	0,15	0,16		
19	0,79	0,80	0,16	0,10		
20	0,10	0,10				
21	0,10					

Метод весьма удобен и позволяет провести анализ в очень короткий срок с достаточной точностью.

Метод фотометрического интерполирования

Перед щелью спектрографа помещают ступенчатый ослабитель, вследствие чего каждая линия на спектрограмме получается разбитой на ряд отрезков (ступенек) с различной степенью почернения. Обозначим через x_1, x_2, x_3 почернения соответствующих ступенек линии примеси и через a_1, a_2, a_3 почернения ступенек линии сравнения. Рассматривая спектрограмму на проекторе, находят для ступеньки x_1 такую ступеньку, например a_1, которая совпадает по почернению со ступенькой x_1, и записывают полученную оценку: $x_1 = a_1$.

Если точное совпадение почернений отсутствует и ступенька x_1 попадает в интервал между ступеньками a_1 и a_2, то производят соответствующее интерполирование по десятибалльной шкале. Так, например, если x_1 находится по почернению между ступеньками a_1 и a_2 на равном расстоянии от них, то полученная оценка должна быть записана так: $a_1 \cdot 5x_1 \cdot 5a_2$.

Если ступенька x_1 далека по интенсивности от a_1 и почти равна a_2, то оценка должна быть записана так: $a_1 9 x_1 1 a_2$.

Если в фотометрируемой спектрограмме почернение ступеньки x_1 очень велико (для фотометрирования необходимо выбирать ступеньки с нормальным серым почернением), то фотометрируют ступеньки x_2, x_3 и т. д.

Для получения правильных результатов фотометрирования необходимо просматривать почернения крайних контрольных ступенек со 100%-ной пропускаемостью. Почернения этих ступенек должны быть одинаковы.

Отсутствие равенства указывает на неправильную установку электродов относительно оптической оси. В этом случае повторяют анализ заново. Если при повторной тщательной установке образцов равенство контрольных ступенек все же нарушено, проверяют, не произошло ли каких-либо смещений в установке аппаратуры.

а) Метод построений градуировочных кривых

Для производства анализов необходимо предварительно построить градуировочные кривые. Для этой цели фотографируют эталоны, соответствующие по своему составу анализируемым образцам. Каждый эталон снимают 4—5 раз, по одному разу на каждой пластинке. Полученные спектрограммы фотометрируют вышеописанным способом для каждого элемента и для каждой выбранной ступеньки в отдельности. Если в параллельных оценках для одной концентрации наблюдаются резкие отклонения, фотометрирование повторяют заново или снова фотографируют эталон. Из полученных оценок вычисляют среднюю. Для построения графика откладывают по оси абсцисс логарифмы концентраций, а по оси ординат — результаты средних оценок, переведенные в логарифмы интенсивности.

Для построения логарифмического графика необходимо иметь градуировку ослабителя. Обычно градуировка ослабителя в качестве паспорта прикладывается к каждому ослабителю. Так, например, ослабитель *К* имеет следующую градуировку:

$a_1 = 3{,}00$	$a_5 = 2{,}51$
$a_2 = 2{,}86$	$a_6 = 2{,}35$
$a_3 = 2{,}75$	$a_7 = 2{,}19$
$a_4 = 2{,}65$	$a_8 = 2{,}07$

Разность между почернениями соседних ступенек

$a_1 - a_2 = 0{,}14$	$a_5 - a_6 = 0{,}16$
$a_2 - a_3 = 0{,}11$	$a_6 - a_7 = 0{,}16$
$a_3 - a_4 = 0{,}10$	$a_7 - a_8 = 0{,}17$
$a_4 - a_5 = 0{,}14$	

Полученные оценки переводят в логарифмы интенсивности, пользуясь паспортом ослабителя. Например, получена оценка для ступеньки x_7, равная $a_6 \cdot 5\, x_7 \cdot 5a_7$. Расчет ведут по формуле

$$\lg I = x_i = a_k + \frac{n}{10}(a_{k-1} - a_k) + (a_1 - a_i),$$

где $\lg I$ — логарифм интенсивности (фотометрируется ступенька Xi);

a_k — интенсивность взятой нами ступеньки a_7, из паспорта ослабителя равная 2,19;

n — величина, полученная от интерполирования (сравнения интенсивности ступеньки X_7 относительно интенсивности ступенек основного вещества a_6 и a_7); $n = 5$;

a_{k-1} — логарифм интенсивности ступеньки a_6, из паспорта ослабителя равный 2,35;

a_1 — логарифм интенсивности нулевой ступеньки из паспорта ослабителя, равный 3,00;

a_i — почернение ступеньки, соответствующей испытуемой по номеру, в нашем случае a_7, равное 2,19.

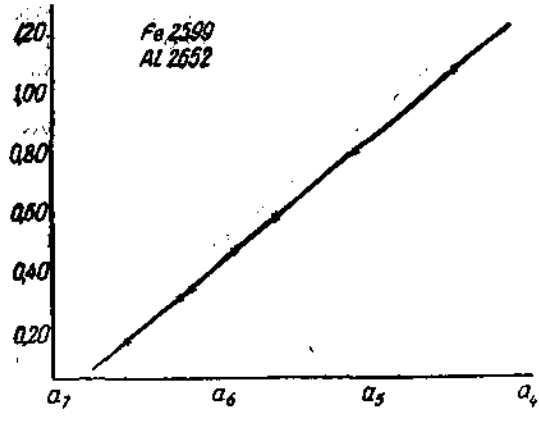
Вставляя все значения, получаем оценку ступеньки X_7, переведенную в логарифм интенсивности:

$$\lg I = X_1 = 2{,}19 + 0{,}5\,(2{,}35^{0{,}16} - 2{,}19) + (3{,}00^{0{,}81} - 2{,}19) = 3{,}08.$$

Если некоторые точки не лежат на прямой, то проверяют их фотометрические оценки и химический анализ. Получив прямолинейный график, строят рабочую кривую, откладывая по оси ординат логарифмы интенсивности, а по оси абсцисс — концентрации.

Для сокращения продолжительности анализов в условиях заводских лабораторий, чтобы исключить нахождение логарифмов при каждом определении, следует составить таблицы для всех определяемых элементов, причем для каждой оценки с графика должна быть снята соответствующая концентрация.

Анализ производственных образцов при помощи таких таблиц производится очень быстро следующим образом. Оценивают соотношение интенсивностей двух ступенек линий данной пары и определяют по таблице, какая концентрация соответствует полученной оценке. Может быть применен более простой способ построения графиков без учета *градуировки ослабителя. Но этот* метод имеет ряд существенных недостатков, и его можно применять только при невозможности проградуировать ослабитель. Такой метод заключается в следующем: при построении графика откладывают по оси ординат концентрации примеси в эталонах в процентах, а по оси абсцисс откладывают n равных отрезков по числу ступенек ослабителя (фиг. 137); каждый из n отрезков условно представляет интервал почернений между ступеньками линии сравнения. Полученные точки соединяют кривой.



Фиг. 137. График для определения железа в дуралюмине, построенный по методу фотометрического интерполирования без регулировки ослабителя.

Описанный способ построения графика, при его достаточном обосновании, позволяет получать правильные анализы, но не дает возможности проверить правильность химического анализа эталонов. Основной недостаток этого способа заключается в том, что практически при напылении ослабителя нельзя получить для всех ступенек одинаковое уменьшение плотности.

Оба метода были использованы для контрольных анализов, и установлено, что метод с построением логарифмического графика, вследствие его возможности контролировать правильность эталонов, является более правильным.

При работе этим методом могут быть использованы кварцевые спектрографы фирмы Бауш и Ломб и Хильгер (средняя модель), спектрографы Цейсса с кассетой 13 × 18 и Qu-24, а также спектрограф ГОИ. Большие аутоколлимационные спектрографы, ввиду большой дисперсии, для работы этим методом неудобны.

На щель спектрографа в специальной насадке вставляют ослабитель так, чтобы центр отверстий диафрагмы приходился против щели аппарата.

В качестве источника возбуждения можно использовать искру обычного типа, схему Фейсснера и схему Вольбанка. Метод применялся для определения магния, марганца, железа, меди, кремния, кальция, бериллия и титана в различных алюминиевых сплавах и цинка, бериллия, марганца, алюминия, меди, кремния и железа в магниевых сплавах. Работа проводилась на образцах произвольной формы, деталях и литых электродах диаметром от 6 до 9 *мм*.

При анализе деталей в качестве постоянного электрода применялся чистый алюминий. Постоянный электрод при работе в искре обычного типа затачивается на площадку 2 × 7 *мм*, на схеме Вольбанка — на шаровую поверхность, на схеме Фейсснера — на круглую площадку диаметром 2—3 *мм* с закругленными краями или на шаровую поверхность (при заточке на шаровую поверхность получаются более постоянные результаты).

Исследуемый образец во всех схемах затачивался на плоскость.

При контроле литья применяют оба электрода, отлитые из исследуемого сплава в маленький кокиль (см. фиг. 126). Затачивать оба электрода при работе в искре обычного типа надо на площадку 2 × 7 *мм* или на площадку с закругленными краями, диаметр которой равен диаметру электродов. При работе с литыми электродами по схемам Вольбанка и Фейсснера надо затачивать электроды на шаровую поверхность. Искровой промежуток при работе на схемах Фейсснера и Вольбанка должен быть равен 2 *мм*, а при работе в искре обычного типа — 3 *мм*. Наиболее удобны диапозитивные пластинки с чувствительностью 2—3° по Х и Д.

Таблица 33

Условия работы и точность анализа магниевых сплавов методом фотометрического интерполирования

Схема	Исследуемый сплав	Элемент	Пара линий Å	Постоянный электрод	Пределы концентраций %	Средняя арифметическая ошибка, %	Продолжительность *мин.*
Обычная	Электрон	Медь	Cu λ 3247 — Mg λ 3330	Магний	0,05—0,5	±5,2	15—20
.	.	Кремний	Si λ 2516 — Cu λ 2492	Медь	0,03—0,2	±6,5	15—20
.	.	Железо	Fe λ 2382 — Cu λ 2403	Медь	0,01—0,10	±5,0	15—20
.	.	Бериллий	Be λ 3130 — Mg λ 3074	Магний	0,01—0,08	±9,0	15—20
.	.	Кальций	Ca λ 3933 — Fe λ 3930	Железо	0,01—0,2	—	15—20
.	.	Цинк	Zn λ 3345 — Mg λ 3330	Магний	0,10—4,0	±5,3	15—20
.	.	Цинк	Zn λ 3282 — Mg λ 3330	.	2,0—6,0	—	—
.	.	Марганец	Mn λ 2949 — Mg λ 2915	.	0,10—1,0	±4,0	15—20
.	.	Алюминий	Al λ 3082 — Mg λ 3074	.	0,10—6,0	±9,1	15—20
.	.	Алюминий	Al λ 3082 — Mg λ 2915	.	1,0—7,0	±4,0	15—20
Вольбанка	.	Алюминий	Al λ 3082 — Mg λ 2915	.	1,0—10,0	±5,0	15—20
.	.	Цинк	Zn λ 3345 — Mg λ 3332	.	0,2—4,0	±3,1	15—20
.	.	Марганец	Mn λ 2949 — Mg λ 2915	.	0,1—1,0	±5,0	15—20

Примечание. Определение кальция в электронах проводится в видимой области спектра фотографическим путем на стилометре. Постоянный электрод железо Армко.

Таблица 34

Результаты определений элементов в магниевых сплавах методом фотометрического интерполирования с применением искры обычного типа и сопоставление их с химическим анализом

№ образца	Получено в %											
	Zn		Al		Mn		Si		Cu		Ca	
	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.
1	0,53	0,53	9,20 9,40	9,41	0,16 0,17	0,16	0,050	0,058	0,14	0,14	0,009	0,009
2	0,53 0,53	0,53	2,88 3,00	2,99	0,15	0,16	0,060	0,058	0,12	0,14	0,009	0,009
3	0,50 0,53	0,53	3,30 2,70	2,99	0,18	0,16	0,050	0,058	0,16	0,14	0,009	0,009
4	0,50 0,53	0,53	9,00	9,34	0,15	0,16	0,050	0,058	0,13	0,14	0,009	0,009
5	0,96 0,86	0,96	9,40	9,34	0,15	0,16	0,050	0,058	0,14	0,14	0,009	0,009
6	0,90 0,96	0,96	8,40	9,34	0,20	0,16	0,055	0,058	0,11	0,11	0,13	0,15
7	0,98 0,98	0,96	8,40	9,34	1,00	1,00	0,06	0,06	0,10	0,11	0,13	0,15
8	1,36 1,30	1,43	6,00	6,38	1,00	1,00	0,06	0,06	0,12	0,11	0,15	0,15
9	1,56	1,43	6,00	6,38	1,00	1,00	0,062	0,06	0,10	0,11	0,15	0,15
10	1,35	1,43	6,80	6,38	0,46	0,42	0,12	0,13	0,11	0,11		
11	1,60	1,43	6,40	6,38	0,42	0,42	0,12	0,13	0,09	0,11		
12	2,00	1,95	9,40	9,64	0,40	0,42	0,12	0,13	0,23	0,24		
13	2,00	1,95	9,40	9,64	0,42	0,42	0,065	0,07	0,23	0,24		
14	1,82	1,95	8,80	9,64	0,38	0,37	0,07	0,07	0,24	0,24		
15	2,00	1,95	8,80	9,64	0,36	0,37	0,07	0,07	0,27	0,24		
16	3,00	3,10	3,20	3,74	0,31	0,37	0,035	0,03	0,25	0,24		
17	3,20 3,10	3,10	3,50	3,74	0,31	0,37	0,035	0,03	0,23	0,24		
18	3,20	3,10	1,07 1,00	1,07	0,36	0,37	0,035	0,03	0,15	0,14		
19	3,00 3,20	3,10	1,07 1,22	1,07	0,17	0,19	0,030	0,03	0,15	0,14		

Таблица 35

Условия работы при анализе алюминиевых сплавов методом фотометрического интерполирования в различных источниках возбуждения

Исследуемые сплавы	Элемент	Пара линий Å	Предел концентрации %	Обжиг в секундах			Заточка электродов		
				Искр. схемы			Искр. схемы		
				обычная	Вольбанка	Фейсснера	обычная	Вольбанка	Фейсснера
АЛ4, АЛ5 АЛ9, АЛ10	Магний	Mg 2852—Al 2652	0,1—2,0	90	90	90	Площадка 2×7 *мм* или плоскость с закругленными краями	Шаровая	Шаговая или усеченный конус ∅ 3 *мм* с закругленными краями
»	»	Mg 2790—Al 2652	0,01—0,15	240	90	90			
АЛ11	Кремний	Si 2516—Al 2652	0,1—2,0	90	90	90			
Дуралюмин	»	Si 2528—Al 2652 или	3,0—10,5	90	90	90			
		Si 2528—Al 2568	3,0—10,5	90	90	90			
То же	Марганец	Mn 2593—Al 2652 или	0,1—1,5	90	90	90			
»	»	Mn 2949—Al 3050	0,1—1,5	90	90	90			
»	Медь	Cu 3247—Al 3050	0,1—3,0	90	90	90			
Сплав 220[1]	Бериллий	Be 2551—Al 2652[1]	0,005—0,06	90	90	90			
То же	Железо	Fe 2739—Al 2652	0,1—2,0	90	90	90			
»	»	Fe 2599—Al 2652	0,1—2,0	90	90	90			

Примечания. 1. При работе по схеме Вольбанка постоянный электрод из чистого алюминия затачивается на шаровую поверхность, а испытуемый образец на плоскость. На схеме Фейсснера постоянный электрод затачивается на шаровую поверхность, исследуемый образец — на плоскость.

2. Условия искровозбудителя Фейсснера: ступень трансформатора—4; *L*— закорочена; *C*—$^3/_5$; искровой промежуток—3 *мм*; экспозиция—40 сек.

В табл. 33, 34 и 35 приведены [19, 21, 73, 74, 75] подобранные нами пары линий и условия работы для анализа магниевых и алюминиевых сплавов с применением различных источников возбуждения. Необходимо отметить, что в результате обширной работы, проведенной спектральной лабораторией ВИАМ на заводах, были исследованы все возможные для анализа линии в ультрафиолетовой области спектра.

Для наглядного представления о точности метода в табл. 36 и 37 приведена часть результатов, полученных при анализе алюминиевых и магниевых сплавов, в различных источниках возбуждения.

б) Экспресс-анализ алюминиевых сплавов по ходу плавки

Для экспресс-анализов алюминиевых сплавов с успехом были использованы кварцевый спектрограф Цейсса Qu-24, спектрограф Цейсса с кассетой 13 × 18 и спектрограф ГОИ, причем на щели спектрографов были вставлены в специальной оправе-пластине градуированные кварцевые ступенчатые ослабители.

При работе на спектрографе Qu-24 имеющаяся на щели кварцевая линза с $f = 227$ была снята и заменена насадкой с ослабителем.

[1] Метод определения бериллия в сплаве 220 разработан инженером И. В. Розенберг.

Таблица 36

Сравнение результатов спектрального анализа методом фотометрического интерполирования производственных образцов из сплавов АЛ1 и АЛ5 с результатами химического анализа

№ по пор.	№ образца	Химический состав в %											
		Cr		Mg		Fe		Mn		Si		Cu	
		Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр.	Хим.	Спектр	Хим.
1	8—21—15			0,20	0,23	0,33 0,33	0,30 0,30 0,31	0,39	0,33 0,37	9,78	9,40 9,41		
2	9—17—00			0,24	0,29 0,27	0,29	0,22	0,37	0,33 0,33	8,98	9,11 9,16		
3	12—20—50			0,23 0,23	0,22	0,35 0,35	0,41 0,40 0,40 0,32	0,35 0,35	0,32	9,60 9,60	9,79 9,81 9,72		
4	12—17—15			0,25	0,21 0,25	0,34	0,33 0,35	0,37	0,31 0,31	9,22	9,08 9,00		
5	10—19—20			0,25	0,20	0,33	0,28	0,35	0,31 0,32	9,22	9,05 9,09		
6	9—21—30			0,21	0,21	0,32	0,34	0,37	0,31 0,34	9,78	9,54		
	То же по сплаву АЛ5												
1	1	0,18	0,25	0,76	0,73	0,50	0,53			4,88	4,85	1,50	1,44
2	2			0,57	0,57	0,66	0,62			4,90	4,66	1,28 1,28	1,46
3	3	0,26	0,21	0,56	0,66	0,61	0,60			4,53	4,58		
4				0,44	0,44	0,63	0,52			5,50	5,80		
5				0,53	0,55	0,62	0,55			4,60	4,62		
6				0,42	0,48	0,35	0,39			4,75	5,04		
7				0,46	0,48	0,50	0,46			5,25	5,38	1,40	1,10

Чтобы получить возможность работать с меньшей затратой времени на экспозицию и обжиг, были подобраны следующие наиболее благоприятные режимы работы искровозбудителя Фейсснера: ступень трансформатора 4, самоиндукция L закорочена, конденсатор $C = 3/5$, искровой промежуток 3 *мм*. При работе в искре обычного типа режим электрических условий аналогичен режиму работы при анализе алюминиевых сплавов. Электроды отливались в кокиль конструкции ВИАМ (см. фиг. 127) и затачивались на плоскую площадку диаметром 3 *мм* с закругленными краями.

В зависимости от светосилы спектрографа работу можно вести с применением двух электродов из исследуемого сплава, а также с применением постоянного электрода из чистого алюминия. При работе на спектрографе Qu-24 обжиг образцов составлял 1 мин. 30 сек., а экс-

Таблица 37

Результаты (частичные) определения цинка, алюминия и марганца в электронах *методом фотометрического интерполирования в схемах Фейсснера и Вольбанка* и сопоставление их с данными химического анализа

№ образца	Получено цинка, %			Получено марганца, %			Получено алюминия, %		
	Схема Фейсснера	Схема Вольбанка	Хим. анализ	Схема Фейсснера	Схема Вольбанка	Хим. анализ	Схема Фейсснера	Схема Вольбанка	Хим. анализ
1		1,05 1,06	1,04						
2		0,55 0,55	0,60		0,30 0,30	0,28			
3		*0,53*	0,51					1,20	1,10
4	0,90	1,00 1,15	1,18		0,2	0,16		3,00	3,05
5		0,65	0,63	0,26	0,27	0,29		2,90	3,05
6		0,58	0,63	0,26	0,27 0,27	0,28		2,90	3,05
7	2,45	2,50 2,50	2,81	0,30	0,27 0,27	0,28		2,90	3,05
8		0,48 0,48	0,52	0,30	0,27 0,27	0,30			
9	3,15	3,00 2,90		0,17	0,18 0,18	0,17			
10	3,00	3,00 3,00		0,16	0,18 0,18	0,18			
11	2,65	2,78 2,78		0,20	0,25 0,25	0,25			
12		3,00 3,00	3,05 3,03					6,20	6,40
13		0,48 0,55	0,53 0,53					6,00	6,40
14	0,48	0,55							
15	2,40	2,80		0,22	0,28	0,28	6,15	5,80	5,60
16	*1,80*	*1,87*		0,22		0,21	*5,15*	5,80	5,51
17	2,40	2,78		0,21		0,22	5,50	5,80	5,77

позиция — 30 сек. Проявитель и фиксаж применялись по рецепту В. А. Костецкого. Линзы конденсоров расположены по инструкции Цейсса: линза с $f = 80$ *мм* расположена на 93 *см* от искры, линза с $f = 160$ *мм* на расстоянии 294 *см* от конденсора с $f = 80$ *мм* и на таком же расстоянии от щели аппарата.

Для анализа рекомендуется использовать метод фотометрического интерполирования с построением градуировочных кривых в логарифмических координатах ($\lg I$, $\lg c$). Пластинки после проявления необходимо тщательно промыть и надписать на обратной стороне. Фотометрировать мокрые пластинки следует на проекторе.

Для получения точных результатов анализа необходимо: 1) строго соблюдать состав проявителя и каждый раз проверять его температуру, которая должна быть от 18 до 20°; 2) ежедневно в начале и в конце рабочей смены проверять постоянство рабочих графиков по эталону. Эталон фотографируется два раза, и по полученной спектрограмме производится анализ магния, марганца, железа, кремния и меди. Совпадение результатов анализа эталона с химическим анализом характеризует нормальную работу лаборатории и возможность проводить производственные анализы.

В случае отклонения результатов анализа эталона более чем на 10% результаты производственных анализов задерживаются до выяснения причин отклонения. Химический состав эталона для ежедневной проверки работы лаборатории должен соответствовать нормальному составу анализируемого сплава.

Экспресс-анализ применяется, главным образом, для контроля плавки сплавов АЛ7, дуралюмина, АЛ9, АЛ4 и АЛ5. В табл. 38 приведены пары линий, применяемые при экспресс-анализе, и пределы определяемых концентраций.

Таблица 38

Пары линий для экспресс-анализа сплавов АЛ4, АЛ5, дуралюмина, АЛ9 и АЛ7 методом фотометрического интерполирования

Исследуемый сплав	Определяемый элемент	Предел концентраций %	Пара линий
АЛ4, АЛ5, АЛ9	Кремний	3—11	Si 2528—Al 2652 или Si 2528—Al 2568[1]
Дуралюмин	»	0,1—2	Si 2516—Al 2652
АЛ4, АЛ5, АЛ9, АЛ7,	Магний	0,02—2,00	Mg 2852—Al 2652 Mg 2790—Al 2652[1]
АЛ4, дуралюмин	Марганец	0,2—1,6	Mn 2593—Al 2652 или Mn 2949—Al 3050
АЛ4, АЛ5, А9, АЛ7, дуралюмин	Железо	0,15—1,5	Fe 2599—Al 2652 или Fe 2739—Al 2652
АЛ4	Медь	0,05—0,3	Cu 3274—Al 3050
АЛ7, дуралюмин, АЛ9, АЛ5	»	0,8—5,8	Cu 3247—Al 3050

Примечания. 1. На линию алюминия 3050 накладываются линии Ni 3050,8; Cr 3050,1; на линию магния 2790 — линия Sb 2790.

2. Когда линия магния 2790 очень интенсивна и нет возможности работать по линии 2852, в сплавах с содержанием железа менее 0,5% можно пользоваться линией магния 2779,3, работая по наиболее слабым ступенькам, так как на эту линию накладывается линия железа Fe 2779,3 Å.

[1] В тех случаях, когда линии не видны одновременно в поле зрения.

Продолжительность анализа одного образца на пять элементов составляет 15—20 мин. Для сокращения времени транспортировки образцов спектральная экспресс-лаборатория должна быть расположена в помещении литейного цеха, поблизости от коллеманов. В лаборатории должен быть телефон для передачи результатов анализа на шихтовой двор или сменному инженеру-металлургу.

Большое значение имеет правильное распределение работы между сотрудниками. При круглосуточной работе литейных цехов в каждой смене в спектральной лаборатории должна быть бригада из двух человек, нагрузка между которыми распределяется следующим образом.

Поступающие на экспресс-анализ образцы, на которых в цехе обязательно должен быть выбит номер, младший работник бригады немедленно записывает их в журнал с указанием времени их поступления, затачивает их в тисках напильником, устанавливает в штатив, фотографирует, проявляет и тщательно промывает пластинку в струе проточной воды. На мокрой пластинке со стороны эмульсии остро отточенным карандашом записываются номера пластинки и образцов. Отмытая сырая пластинка передается старшему сотруднику бригады, который производит фотометрирование и определяет процент содержания элементов по таблицам.

Фотометрические оценки и результаты анализа должны быть записаны в специальном журнале. Для экономии времени на записи журналы должны быть отпечатаны заранее. Образец такого журнала приводится ниже.

Пластинка № 2. Дата 2 октября 1941 г.

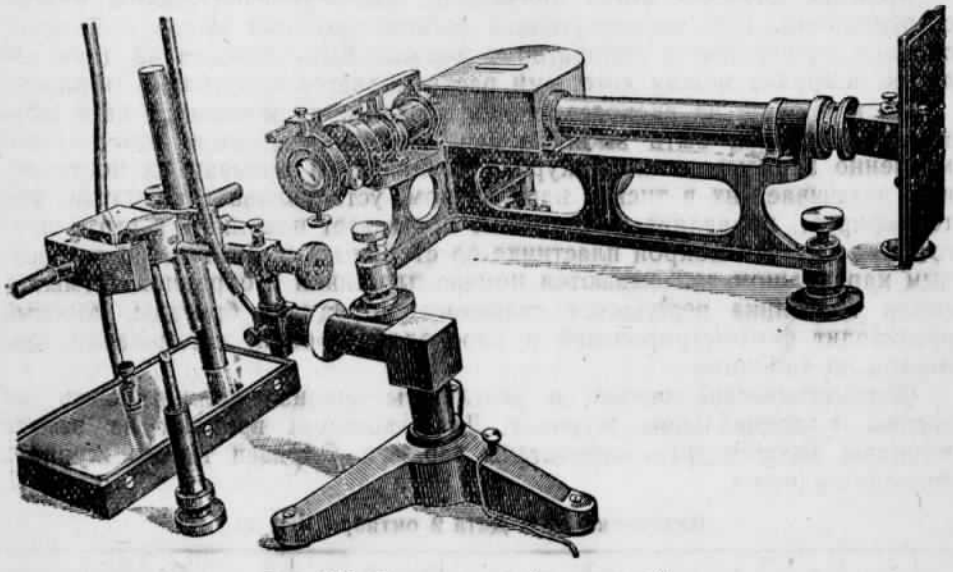
№ отдела	Сплав	№ по пор.	№ образцов	Магний		Медь		Марганец		Кремний		Железо	
				оценка	%	оценка	%	оценка	%	оценка	%	оценка	%
	АЛ4	1	13	$a \times a$		$a \times a$		$a \times a$		$a \times a$		$a \times a$	
		2	14	$a \times a$		$a \times a$		$a \times a$		$a \times a$		$a \times a$	
		3	15	$a \times a$		$a \times a$		$a \times a$		$a \times a$		$a \times a$	

Полученные результаты немедленно передаются в цех по телефону или с нарочным. При круглосуточной работе можно сделать за один месяц до 30 000 определений. Применение метода фотометрического интерполирования является для экспресс-анализа наиболее простым, удобным и экономичным. Проверка ряда экспресс-лабораторий аналогичного типа показала вполне удовлетворительные результаты их работы.

в) Анализ алюминиевых сплавов фотографическим путем методом фотометрического интерполирования в видимой области спектра [76]

Успешное применение аппаратов со стеклянной оптикой (стилометров) для анализа алюминиевых сплавов визуальными методами побудило исследовать возможность количественного анализа этих сплавов фотографическим путем в видимой области спектра. Для работы был использован стилометр конструкции НИИФ 1 МГУ с фотокамерой (фиг. 138).

Ввиду большой дисперсии аппарата и незначительного количества пригодных для работы линий, расположенных в различных областях спектра, оказалось невозможным провести анализ по одной спектрограмме. Весь видимый спектр от 3900 до 6400 Å может быть сфотографирован на пяти снимках. Наилучшие результаты (отсутствие фона, большая чувствительность) для фотографирования области от 3928 до



Фиг. 138. Стилометр с фотокамерой.

5000 Å дают ортохроматические пластинки чувствительностью 120—200° по X и Д (определение кальция, железа). Для фотографирования красной области (определение лития) необходимо применять панхроматические пластинки (пластинки обладают сильным фоном, понижающим точность фотометрирования). Для определения магния (зеленая область) применялись пленки изопанхром чувствительностью 800° по X и Д. Работа проводилась с конденсором, укрепленным непосредственно на оси аппарата. Образцы алюминиевых сплавов были произвольной формы. Для определения кальция и лития применялся постоянный электрод из чистого железа, а для определения магния и железа — из чистой меди. Искра обычного типа. Проявитель метолгидрохиноновый согласно первому рецепту. Ввиду высокой чувствительности фотопластинок все фотооперации производились в темноте. Условия работы, пары линий и полученная нами точность метода приведены в табл. 39.

Таблица 39

Исследуемый сплав	Элемент	Пара линий Å	Пределы концентраций %	Средняя арифметическая ошибка %	Обжиг сек.	Экспозиция сек.
Дуралюмин	Магний	Mg 5183—Cu5292	0,05—1,5	±8,4	30	15
Алюминиевые сплавы разных марок	Кальций	Ca 3933—Fe3930	0,001—0,20	±5,3		120
	Литий	Li 6708—Fe6100	0,01—0,07	±6,8		
	Железо	Fe 4383—04366,9	0,20—1,5	±10,6	60	120

Объективный метод

Анализ с применением микрофотометра имеет значительные преимущества перед другими методами спектрального анализа, так как позволяет устранить субъективный момент исследования. При работе объективным методом применяется несколько приемов работы: метод трех эталонов, метод работы по постоянному графику с учетом свойств пластинки и метод усредненной кривой.

Метод трех эталонов

Сущность метода заключается в том, что на одной пластинке с контрольными образцами фотографируют три-четыре эталона, по которым строят градуировочный график. Эталоны подбирают так, чтобы концентрации определяемых элементов в эталонах были выше и ниже пределов концентраций в испытуемых образцах. Полученную пластинку после тщательного проявления и высушивания обрабатывают на микрофотометре. Например, необходимо определить содержание магния в алюминиевом сплаве. Из имеющихся эталонов выбирают три-четыре эталона с содержанием, приблизительно соответствующим исследуемой пробе (0,50—0,60% Mg), так, например, эталон *a* с содержанием 0,25%, эталон *b* с 0,37%, эталон *c* с 0,85% Mg. Спектры эталонов и испытуемого образца снимают на спектрографе на одну фотографическую пластинку так, чтобы одна спектрограмма помещалась под другой. Устанавливают положение светового указателя на нулевое деление шкалы микрофотометра, промеряют спектрограмму на микрофотометре и для каждого из полученных трех спектров определяют отклонение гальванометра для одной линии магния, например Mg λ 2852, и для одной вблизи лежащей линии алюминия, например Al λ 2652. Делением полученных величин отклонения для линий Al и Mg получают относительные числа.

Каждому данному содержанию магния соответствует определенное относительное число. Полученные относительные числа, а также концентрации определяемых элементов в эталонах логарифмируют и полученные значения наносят на обычную миллиметровую бумагу.

Если имеется градуировка шкалы микрофотометра в плотностях почернения, то вычисления значительно сокращаются. В этом случае градуированный график строится в координатах: разность почернений—логарифм концентрации (ΔS, $\lg c$). Для нормальных почернений этот график должен быть прямолинейным, так как аналитическая зависимость между ΔS и $\lg c$ выражается уравнением прямой

$$\Delta S = \gamma b \lg c + \gamma \lg a,$$

где γ — фактор контрастности фотографической пластинки;
a и b — константы, зависящие от сорта сплава и природы данной спектральной линии.

При этом расчет соответственно изменяется (табл. 40).

Таблица 40

Эталон	S Mg	S Al	ΔS Mg—Al	$\lg c$
a	1,50	1,02	1,50—1,02=0,48	0,290
b	1,35	1,06	1,35—1,06=0,29	$\bar{1}$,9930
c	1,19	1,25	1,19—1,25=—0,06	$\bar{1}$,175
x	1,46	1,24	1,46—1,24=0,22	$\bar{1}$,77

По графику находят значение lg c (логарифма концентрации), соответствующее данному значению ΔS.

В приведенном примере ΔS неизвестного образца, равная 0,22 соответствует lg c = 1,770. По логарифму концентрации при помощи счетной линейки или таблицы находят содержание магния, в данном случае 0,59%.

В качестве источников возбуждения, дающих хорошо воспроизводимые результаты, рекомендуется применять две схемы: схему Фейсснера и схему Вольбанка (см. фиг. 86 и 88). Ниже приведены условия работы на обеих схемах [77].

Анализ алюминиевых сплавов

На схеме Фейсснера	На схеме Вольбанка
1. Ширина щели спектрографа 0,035 *мм*	1. Ширина щели спектрографа 0,035 *мм*
2. Условия возбуждения: ступень трансформатора 4, $\frac{1}{1}$ C; $^1/_{10}$ L	2. C_1 = 3000—8000 *см*, C_2 = 20000 *см*
3. Обжиг для кремнистых сплавов—1 мин. 30 сек., для дуралюминов—2 мин.	3. Катушки самоиндукции: $L_1 = 0{,}01 \cdot 10^6$ *см*, L_2 — катушка ∅ 80 *мм* из 3—8 витков медной проволоки ⌀ 1 *мм*
4. Экспозиция 40 сек.[1]	4. Трансформатор мощностью 0,5—1 kW с напряжением во вторичной обмотке 12000—20000 V
5. Заточка электродов: усеченный конус с площадкой ∅ 3 *мм* или шаровая поверхность	5. Сила тока в первичном контуре 3—4 A, напряжение до 100 V
	6. Искровой промежуток 2 *мм*
	7. Заточка электродов[2] на сферу
	8. Обжиг 1 мин. 30 сек.
	9. Экспозиция 1 мин. 40 сек.

[1] Продолжительность экспозиции выбирают так, чтобы почернение S применяемых спектральных линий находилось в пределах от 0,5 до S 1,8.

Экспозиция не должна быть меньше 30 сек., для того чтобы было достаточно времени для испарения и можно было получить средние величины анализа. Если почернение спектральных линий все же очень велико, можно применить пластинки меньшей чувствительности. При работе на спектрографе Qu-24 можно уменьшить высоту промежуточной диафрагмы или поместить перед щелью спектрографа трехступенчатый фильтр.

Для ослабления ярких спектральных линий Цейсс рекомендует фильтр с тремя узкими ступенями, который помещается у линзы, находящейся непосредственно перед щелью; средняя ступень пропускает неослабленный свет.

[2] Для контроля литья оба электрода отливают из исследуемого сплава в металлический кокиль ∅ 6—7 *мм*.

Для анализа готовых деталей одним электродом служит испытуемый материал, вторым—чистый алюминий (анализ алюминиевых сплавов) или чистый магний (анализ магниевых сплавов).

На схеме Фейсснера	На схеме Вольбанка
1. Ширина щели спектрографа 0,035 *мм*	1. Ширина щели спектрографа 0,035 *мм*
2. Условия возбуждения: ступень трансформатора 4, $\frac{1}{1}C$; $^1/_{10}$ L	2. C_1=3000—8000 *см*, C_2=20 000 *см*
3. Обжиг 1 мин.	3. Катушки самоиндукции L_1= =0,01·10^6 *см*, L_2—катушка ∅80 *мм* из 3—8 витков медной проволоки
4. Экспозиция 15 сек.	4. Трансформатор мощностью 0,5—1 kW с напряжением во вторичной обмотке 12000—20 000 V
5. Заточка электродов: усеченный конус с площадкой ⦰3 *мм*. При анализе готовых деталей постоянный электрод—усеченный конус ⦰3 *мм* или шаровая поверхность	5. Сила тока в первичном контуре 3—4 А, напряжение 90—100 V
	6. Искровой промежуток 3 *мм*
	7. Заточка электрода на сферу
	8. Обжиг 30 сек.
	9. Экспозиция 15—20 сек.

В табл. 41 приведены полученные пределы концентрации элементов, точность метода трех эталонов и условия работы при работе на спектрографе Qu-24. Необходимо отметить, что при работе в искре обычного типа получается значительно больший разброс точек. Схема Фейсснера дает возможность получать весьма постоянные условия разряда. На фиг. 139 приведены для сопоставления графики по определению кремния в искре обычного типа и схеме Фейсснера.



Фиг. 139. Графики для определения кремния в сплаве дуралюмин, построенные объективным методом в искре обычного типа и схеме Фейсснера (по средним точкам).

На фиг. 140 приведен совмещенный график для определения кремния в сплавах 6340 и АС12, а на фиг. 141 и 142 — для определения бериллия в сплаве 220 и олова в алюминиевом сплаве.

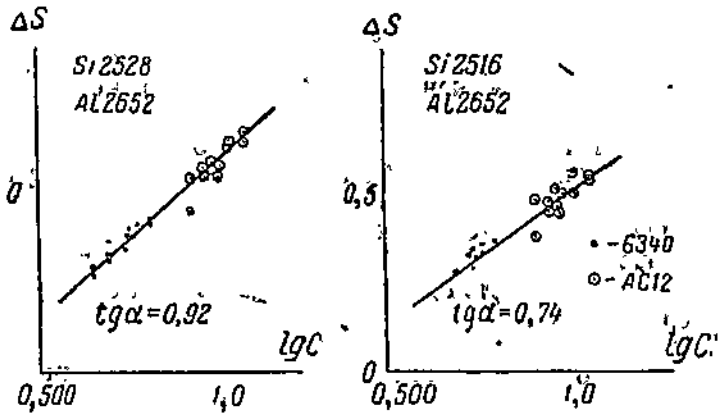
Таблица 41

Условия работы и точность метода анализа алюминиевых и магниевых сплавов способом объективного фотометрирования

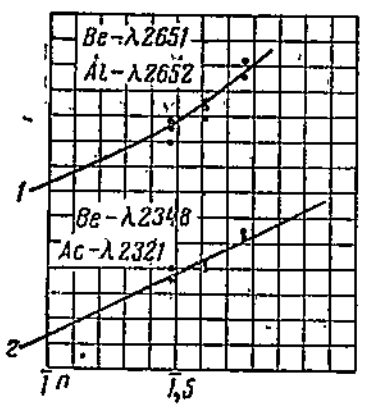
Исследуемый сплав	Электрическая схема	Элемент	Пара линий Å	Пределы концентрации %	Средняя арифметическая ошибка, %	Заточка постоянного электрода	Обжиг, сек.
АЛ4 АЛ5, АЛ10 АЛ7, АЛ9 Дуралюмин	Обычная	Магний	Mg λ 2790 Al λ 2652 Mg λ 2852 Al λ 2652	0,01—1,0 0,15—2,0	±6,1	Электрод заточен на площадку ∅ 3 *мм* с закругленными краями	Дуралюмин 120
АЛ4 Дуралюмин	Обычная	Марганец	Mn λ 2949 Al λ 3050	0,1—1,5	±3,0	∅ 3 *мм*	Силумин 90
АЛ5 Дуралюмин	Обычная	Медь	Cu λ 3247 Al λ 3050	0,5—2,0	±0,3	С закругленными краями	90
АЛ4, АЛ5, АЛ7 АЛ9, дуралюмин	Обычная	Железо	Fe λ 2755 Al λ 2652	0,1—1,5	±3,8	То же	90
Алюминиевый сплав	Фейсснера	Магний	Mg λ 2852 Al λ 2652	0,1—2,0	±3,3	„	90
АЛ4, АЛ5, АЛ9 АЛ7, АЛ10, дуралюмин	Фейсснера	Железо	Fe λ 2755 Al λ 2652	0,1—1,5	±4,2		90
Дуралюмин, АЛ7	Фейсснера	Кремний	Si λ 2516 Al λ 2652	0,15—1,5	±4,4		90
Дуралюмин, АЛ4	Фейсснера	Марганец	Mn λ 2593 Al λ 2652	0,1—1,5	±3,4	∅ 3 *мм* с закругленными краями	90
Сплавы АЛ4, АЛ5	Фейсснера	Кремний	Si λ 2528 Al λ 2652	4,0—11,0		То же	90
Электрон	Фейсснера	Цинк	Zn λ 3345 Mg λ 3330	0,4—4,0	±3,5	То же	90
Электрон	Фейсснера	Марганец	Mn λ 2949 Mg λ 3074	0,10—1,0	±3,3	То же	60
Электрон	Фейсснера	Алюминий	Al λ 3082 Mg λ 3074	1,0—10,0	±2,8	То же	60
Электрон	Фейсснера	Кремний	Si λ 2516 Mg λ 3074	0,005—0,05	±4,4	То же	60
Сплав 220	Фейсснера	Бериллий	Be λ 2651 Al λ 2652 Be λ 2348 Al λ 2321				60
Алюминиевый сплав	Фейсснера	Кобальт	Co λ 2307[1] Al λ 2321	0,2—1,0	±2,3		
Алюминиевый сплав	Фейсснера	Олово	Sn λ 8175[2] Al λ 2669	0,01—0,1			

[1] Метод определения кобальта разработан инженером И. В. Розенберг.
[2] Метод определения олова в алюминиевых сплавах разработан инженером ВИАМ П. П. Галоновым.

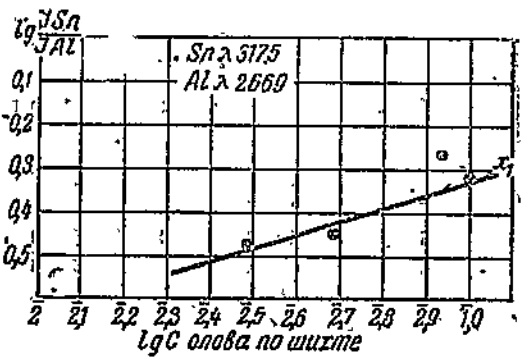
На спектрографе со ступенчатым ослабителем при вышеуказанных электрических условиях фотографируется серия эталонов алюминиевого сплава. Пластинка после проявления и высушивания обрабатывается на микрофотометре следующим образом. Для работы выбирают ступеньку линии магния, почернение которой измеряется на микрофото-



Фиг. 140. Совмещенные графики для определения кремния в сплавах 6340 и АС12 по двум парам линий.
• — 6340
⊙ — АС-24



Фиг. 141. График для определения бериллия в сплаве 220.



Фиг. 142. График для определения олова в алюминиевых сплавах.

метре; одновременно измеряют две ступени линии основного вещества (алюминия), между которыми по почернению лежит линия магния и прозрачное место пластинки [1]. Например, для образца № 170 с 1% Mg получены следующие измерения.

№	% магния	Отклонение гальванометра для линии Mg 2852	Отклонение гальванометра для ступеньки A_1 линии Al 2652	Отклонение гальванометра для ступеньки A_2 линии Al 2652
170	1,00	24 (154)	19 (153)	31 (153)

[1] При работе с логарифмической шкалой микрофотометра измерять прозрачные места пластинки не нужно.

Расчет ведут следующим образом:

$$31-24=7;\quad 31-19=12;\quad \frac{7}{12}=0{,}58.$$

Умножаем результат на 10, получаем 5,8, т. е. что ступенька линии магния x_1 находится по интенсивности между ступеньками a_1 и a_2, так как

$$a_1 4{,}1 x_1 5{,}8 a_2.$$

Измерив таким образом все эталоны и получив ряд оценок для каждой концентрации примеси, строят градуировочную кривую, где на оси ординат отложены концентрации магния в эталонах, а по оси абсцисс — полученные оценки [1].

Для определения магния, марганца, железа и кремния применяются те же пары линий, что и в методе трех эталонов. Преимущества этого метода перед методом трех эталонов и обычными методами спектрального анализа заключаются в следующем:

1) исключает субъективную оценку интенсивности линий, получаемую при визуальном фотометрировании пластинок по методу фотометрического интерполирования;

2) позволяет работать по одной заранее построенной кривой по нескольким хорошо обоснованным эталонам, так как применение ступенчатого ослабителя исключает необходимость построения кривых для каждой пластинки, в то время как при методе трех эталонов кривая строится для каждой пластинки; этот метод, как и визуальный метод фотометрического интерполирования, дает правильные результаты при наличии правильно градуированного для ультрафиолетовой области спектра ослабителя;

3) позволяет работать с линиями различной интенсивности, так как для работы с очень сильными линиями можно использовать более слабые ступеньки, а для работы со слабыми линиями — более интенсивные.

Объективный метод с учетом свойств пластинки при помощи переводного множителя

Фотографирование эталонов на каждой пластинке при методе трех эталонов значительно удлиняет анализ и в случае разброса отдельных точек не позволяет построить достаточно обоснованный график, чем понижается точность определения. Фишман [78] предложил следующий способ, позволяющий применять постоянные графики при объективном методе анализа.

На спектрографе со ступенчатым ослабителем (спектрограф Qu-24 с двух-трехступенчатым фильтром) фотографируют эталоны, причем каждый эталон снимают 3—4 раза. Полученную пластинку после проявления и высушивания обрабатывают на микрофотометре, определяют разность почернений ΔS аналитических пар линий и строят логарифмические графики для каждого элемента.

Одновременно определяют почернения произвольной линии на всех спектрах, измеряя неослабленную (100%) и какую-либо, всегда одну и ту же, ослабленную ступеньки. Из полученных значений находят ΔS для каждого спектра эталонной пластинки. Спектры должны быть сняты с нормальной экспозицией. Из полученных значений ΔS всей пластинки определяют среднее арифметическое ΔS. Полученное среднее значение ΔS эталонной пластинки записывают на каждый график. За-

[1] Строго говоря, градуировочный график здесь следует строить в координатах $\lg I$ $\lg c$, так как этот метод обеспечивает более точное интерполирование, чем визуальный метод.

тем при тех же условиях фотографируют производственные образцы и определяют среднее арифметическое ΔS пластинки с производственными образцами. Разделив величину ΔS основной пластинки на величину $\Delta S'$ пластинки с производственными образцами, получают множитель K, на который умножают все полученные значения ΔS аналитических пар линий производственных образцов. По полученным величинам $K\Delta S$ снимают значения $\lg c$.

При выборе линий для определения K необходимо учесть зависимость контраста пластинки от длины волны. Для нахождения более правильных значений K желательно определять ΔS и $\Delta S'$ каждой пластинки не по одной линии, а по двум-трем линиям, расположенным в различных участках спектра в интервале 2500—3200 Å.

При анализе алюминиевых сплавов удобно пользоваться для определения K измерением почернений S_{100}, S_{20}, линий алюминия 2652 и 3050 и из полученных для всех спектров данных взять среднее.

При практическом использовании метода необходимо выполнять следующие условия.

1. Построить по эталонам с учетом ΔS эталонной пластинки хорошо обоснованные графики.

2. Строго соблюдать установленные при фотографировании эталонов режимы работы, условия фотографирования, заточку образцов, состав и температуру проявителя.

3. Фотографировать производственные образцы на пластинках той же чувствительности и тем же номером эмульсии, что у пластинок, по которым строились графики.

4. Малоконтрастные, недостаточно проявленные пластинки для анализа не использовать.

5. Использовать при работе линии, почернение которых не менее 0,5 и не более 1,8.

6. Производить на каждой пластинке фотографирование и проверку одного эталона (соответствующего нормальному составу сплава). При отклонении результатов для эталона более чем на 10% от истинных значений все анализы необходимо задержать и тщательно проверить эталонные графики путем двух-трехкратного фотографирования и измерения каждого эталона.

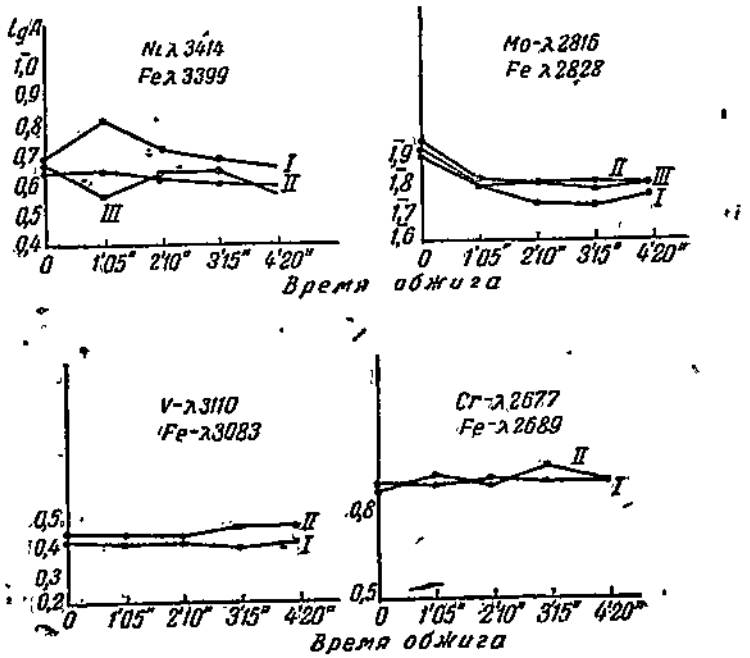
Экспериментальная проверка метода при условии строгого режима всех условий работы дала удовлетворительные результаты. Метод значительно сокращает продолжительность анализа.

8. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ФОТОГРАФИЧЕСКИМ ПУТЕМ

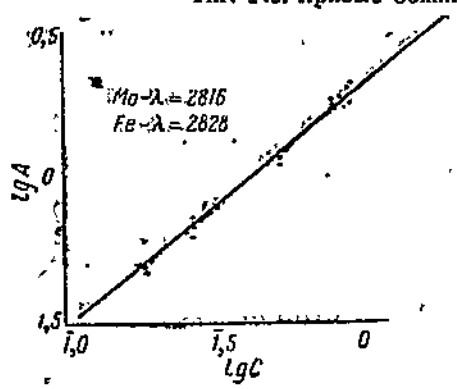
На наших заводах применяется, главным образом, визуальный метод анализа стали. Продолжительность одного определения этим методом 5—10 мин. с достаточной точностью, поэтому метод очень удобен для отдельных определений при контроле плавки и т. д., но для полного анализа стали на ряд элементов более удобны фотографические методы, позволяющие определить несколько элементов по одной спектрограмме.

Фирмой Цейсс опубликованы данные по фотографическому методу анализа [79], которые дают возможность произвести определение с достаточной точностью, но недостаточно быстро, так как в случае применения схемы Фейсснера предварительный обжиг образцов длится около 4 мин. Нами разработан метод, позволяющий сократить предварительный обжиг до одной минуты. Работа производилась на кварцевом спектрографе Цейсса по методу объективного фотометрирования с при-

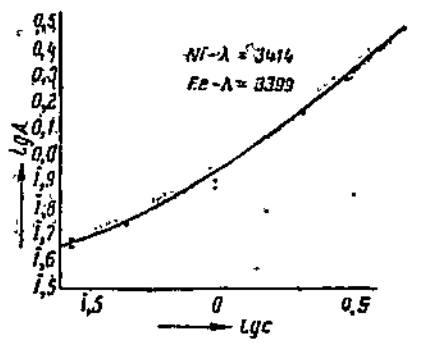
менением схемы Фейсснера. В качестве постоянного электрода применялась металлическая медь. Ширина щели спектрографа — 0,25 *мм*, ширина щели микрофотометра 0,5 *мм*, искровой промежуток 2 *мм*, экспозиция 1 мин., обжиг 1 мин.



Фиг. 143. Кривые обжига для анализа сталей.



Фиг. 144. График для определения молибдена в стали.



Фиг. 145. График для определения никеля в стали.

Данные схемы следующие: емкость 1/1, самоиндукция 1/1, ступень трансформатора 4; испытуемый образец произвольной формы; постоянный электрод из металлической меди диаметром 9 *мм* затачивался на площадку с закругленными краями диаметром 3 *мм*. При работе были использованы пары линий, рекомендованные фирмой Цейсса:

Ni λ 3414 — Fe λ 3399
Si λ 2516 — Fe λ 2518
Mo λ 2816 — Fe λ 2828,6
Cr λ 2677 — Fe λ 2689
Mn λ 2939 — Fe λ 2926,6
V λ 3110 — Fe λ 3083

На фиг. 143, 144 и 145 показаны кривые обжига и градуировочный график для определения никеля и молибдена. Метод очень быстр и удобен при серийных анализах и дает возможность испытывать детали различной формы без их повреждения.

9. АНАЛИЗ СТЕЛЛИТОВ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ

Учитывая сложность химического анализа стеллита и невозможность испытания стеллита, наплавленного на клапан мотора химическим путем, был разработан спектральный метод анализа этого сплава.

Работа проводилась на стилометре визуальным и фотографическим методами. В качестве постоянного электрода применялось железо Армко. Метод дает возможность производить анализ с достаточной точностью и в 20 раз скорее, чем химический анализ.

В табл. 42 и 43 приведены подобранные условия работы и точность метода и сопоставление результатов анализа с химическим анализом.

Таблица 42

Метод анализа	Определяемый элемент	Пары линий Å	Экспозиция	Предел концентрации %	Фотопластинки	Точность метода, %
Фотометрическое интерполирование	Алюминий	Al λ 8961 — Fe λ 8930	4 мин.	0,03—1,0	Ортохром по Х и Д 300	—
То же	Ванадий	V λ 4379 — Fe λ 4376	20 сек.	0,1—1,5		±5,7
То же	Вольфрам	W λ 4008 — Fe λ 4015	5 мин.	2—5,5		±6,7
Визуальный						
Для анализа клапанов	Кремний	Si λ 6346 — Fe λ 6303		1,0—6,0		±4,5
Для анализа прутков	Кремний	Si λ 6370 — Fe λ 6400		—		—
Визуальный	Никель	Ni λ 4714 — Fe λ 4728		1,5—10,0		±6,4
Фотометрическое интерполирование	Никель	Ni λ 4714 — Fe λ 4710	1	1,5—10,0		±14,4

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ХРОМЕ[1]

Для определения алюминия в металлическом хроме разработаны два метода определения. Кристаллическое строение металла и возможное неравномерное распределение алюминия приводят к значительному разбросу точек. Для получения достаточно воспроизводимых результатов были исследованы различные условия работы, различные пары линий, эффект обжига и т. д. Работа велась методом фотометрического интерполирования и объективного фотометрирования.

Метод объективного фотометрирования

В качестве аппарата использован спектрограф Qu-24, схема Фейсснера, искровой промежуток 2 *мм*, постоянный электрод — железо Армко, щель спектрографа 0,01 *мм*.

[1] Работу выполняли инж. И. В. Розенберг и П. П. Галонов.

Таблица 43

Результаты определений ванадия, кремния, никеля, алюминия и вольфрама в стеллитах и сопоставление их с данными химического анализа

№ стеллита	Получено в %						№ стеллита	Получено в %					
	V		W		Ni			V		W		Ni	
	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.		Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.	Спектр.	Химич.
1	0,18 0,24	0,23	1,6 1,7	1,40	2,10 2,00	1,85	9	0,35 0,33	0,34	2,8	2,60	2,70	3,40
	0,21						10	0,33 0,35	0,34	4,8 4,6	3,75	2,70	3,40
2	0,26 0,26	0,23	1,4 1,4	1,40	2,10 2,30	1,85	11	0,69 0,72	0,75	4,84 4,84	3,75	2,60	3,40
3	0,19 0,18	0,19	2,5 2,5	2,50	2,20 2,40	1,85	12	0,79 0,76	0,75	3,94 3,94	3,75	4,90 3,90 3,60	4,00
4	0,18 0,18	0,19	2,88 2,88	2,50	2,20 2,20	2,15	13	0,79 0,79	0,75	5,3 5,05	5,32	4,10 4,00	4,00
5	0,24 0,20	0,22	2,65 3,00	2,50	2,20 2,00	2,15	14	0,83 0,76	0,77	5,4 5,4	5,32	6,90 5,30 6,50	6,08
6	0,20 0,23	0,22	1,95 2,26	2,60	2,10 2,00	2,15	15	0,78	0,77	5,5 5,5	5,32	6,00 6,10 6,30	6,08
7	0,37 0,33	0,34	2,02	2,60	2,50 2,50	2,79							
8	0,39 0,33	0,34	2,2	2,60	2,20 2,20	2,79	16	0,36	0,34	5,3	5,32	10,30 10,30 9,20	10,30

Исследованные линии алюминия и линий сравнения (железо, хром) следующие:

Alλ 3944 — Crλ 3943
Alλ 3944 — Feλ 3805
Alλ 3082 — Crλ 3941
Alλ 3082 — Feλ 3805
Alλ 3092 — Feλ 3075
Alλ 3082 — Feλ 3075
Alλ 3092 — Crλ 3984
Alλ 3962 — Crλ 3984
Alλ 3944 — Crλ 3928
Alλ 3944 — Feλ 3930

Разброс наблюдался при различных режимах работы, которые были использованы:

1) $L = 1/10$, обжиг 1 мин., экспозиция 40 сек.

2) $L = 1/1$, обжиг 2 мин., экспозиция 1,5 мин.

Изменение самоиндукции произведено для увеличения интенсивности линий алюминия, так как при малых содержаниях алюминия линии его видны очень слабо с самоиндукцией 1/10

По всем парам были построены градуировочные графики и исследован эффект обжига (фиг. 146). Наиболее благоприятные результаты получены при следующих условиях работы: пара линий Alλ 3944 Å — Crλ 3928 Å; L = 1/1; обжиг 2 мин., экспозиция 1,5 мин.

Полученная средняя арифметическая ошибка составляла $\pm$ 9,8%. На фиг. 147 приведены графики для определения алюминия по различным парам линий.

Метод фотометрического интерполирования

В качестве аппарата использован стилометр конструкции НИИФ 1 МГУ с фотокамерой. На щель спектрографа насажен стеклянный сту-

пенчатый ослабитель. Работа велась в искре обычного типа при следующих условиях: обжиг — 2 мин.; экспозиция — 3 мин.; постоянный электрод — железо Армко, заточенный на площадку 3 × 7 *мм*. При работе использованы пары линий:

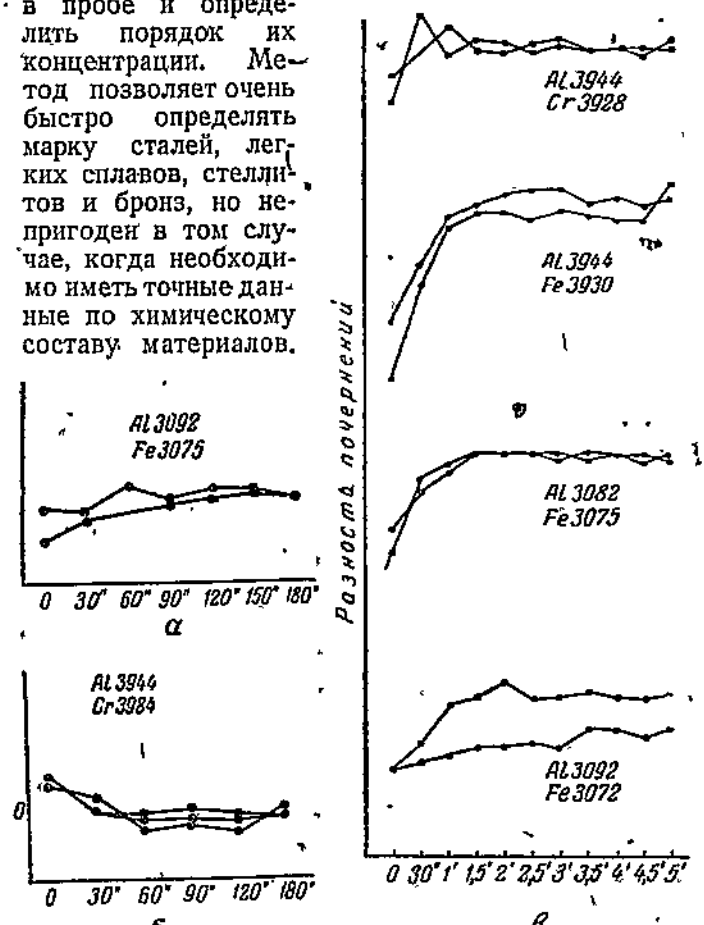
$$\text{Al}\lambda\,3944\ \text{Å} - \text{Al}\lambda\,3961\ \text{Å};\quad \text{Fe}\lambda\,3930\ \text{Å} - \text{Fe}\lambda\,3930\ \text{Å}.$$

Средняя арифметическая ошибка определения составила $\pm 9{,}6\%$. Ввиду значительного разброса точек при обоих методах и недостаточной точности необходимо производить четырехкратное фотографирование каждого образца.

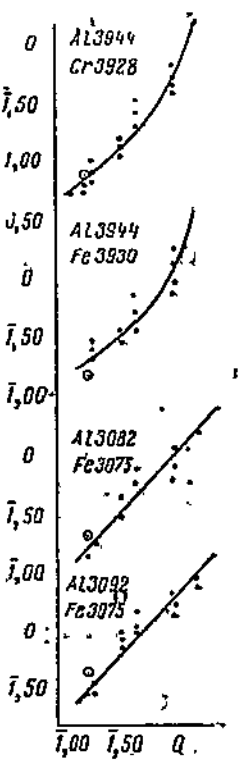
11. СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Метод сортировки различных материалов

Может быть использован для грубых полуколичественных определений, когда необходимо установить присутствие или отсутствие элементов в пробе и определить порядок их концентрации. Метод позволяет очень быстро определять марку сталей, легких сплавов, стеллитов и бронз, но непригоден в том случае, когда необходимо иметь точные данные по химическому составу материалов.



Фиг. 146. Кривые обжига в металлическом хроме по различным парам линий (метод объективного фотометрирования).



Фиг. 147. Графики для определения алюминия в металлическом хроме по различным парам линий.

Визуальный метод при помощи стилометра

Позволяет получать более точные результаты, очень прост и экономичен, так как не требует фотографирования спектра. Результат одного

двух определений можно получить за 5—10 мин. Недостатки метода: 1) субъективность получаемых оценок; 2) сильная утомляемость зрения в процессе фотометрирования, влекущая иногда значительные ошибки; 3) ввиду того, что наиболее чувствительные линии большинства элементов лежат в ультрафиолетовой области; анализ низких концентраций ряда элементов невозможен (определения $< 1{,}5\%$ Co; $< 1{,}0\%$ Ni; $< 1\%$ Al и т. д.).

Метод фотометрического интерполирования

Преимущества метода заключаются в быстроте проведения анализа и простоте выполнения, что делает его весьма доступным при широком заводском контроле. Большое преимущество метода заключается в том, что работа ведется по постоянным графикам, что экономит расход эталонов и рабочую силу. Недостатком метода является субъективность получаемых оценок, особенно при анализе высоких концентраций элементов (9—11% Si в силумине).

Объективный метод трех эталонов

Метод обладает значительными преимуществами перед описанными методами, так как позволяет исключить субъективность получаемых результатов и повысить точность определения. Недостаток метода заключается в необходимости фотографировать эталоны на каждую фотографическую пластинку, что удлиняет анализ и вызывает большой расход эталонов. Кроме того, недостаточно тщательное построение графиков (особенно в заводской лаборатории) может служить источником ошибок.

Объективный метод с применением поправочного коэфициента K, предложенный Фишманом

Метод обладает всеми достоинствами объективного метода. Кроме того, он позволяет значительно сократить анализ (постоянные графики). Недостатком метода является необходимость строгого режима всех процессов фотографирования и стандартности фотопластинок.

Иногда наблюдаются случаи расхождения графиков для отдельных пластинок. Поэтому при пользовании методом необходимо на каждой пластинке фотографировать один эталон, химический состав которого соответствует среднему химическому составу исследуемых сплавов, и считать правильными результаты определений лишь в том случае, если отклонение результатов определений элементов в эталоне не отличается более чем на $\pm 10\%$ от истинных значений.

Объективный метод с применением усредненной кривой [80]

Метод имеет все преимущества объективного метода, но совершенно не учитывает разницу в свойствах фотопластинки. Поэтому при пользовании таким методом необходимо иметь тщательно обоснованный график, применять при анализе производственных образцов фотопластинки того номера эмульсии и той чувствительности, что у пластинок, по которым строились рабочие графики. Строго соблюдать режим фотографических процессов и проверять правильность графиков, фотографируя на каждую пластинку два эталона, соответствующие верхним и нижним пределам концентраций определяемых элементов.

Метод фотометрического интерполирования с применением микрофотометра

Этот метод обладает достоинствами объективного метода, но имеет то преимущество, что анализ может быть выполнен по заранее построенному и хорошо обоснованному графику.

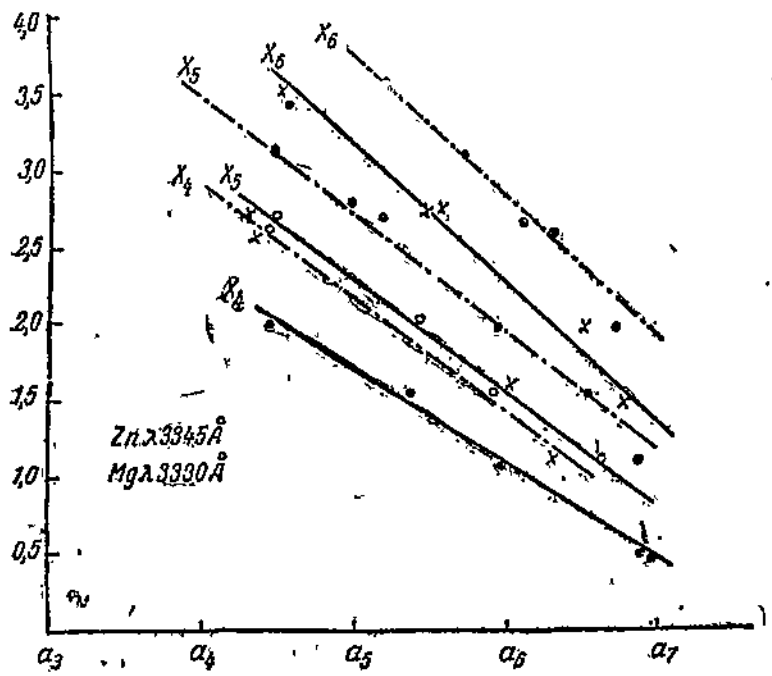
Для выполнения анализа могут быть использованы линии разной интенсивности, так как для очень сильных линий можно использовать ступеньки ослабителя высокой плотности, а для слабых линий — ступеньки, пропускаемость которых близка к 100%. Недостатком метода является его продолжительность по сравнению с обычным методом фотометрического интерполирования.

12. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ТОЧНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

К числу факторов, влияющих на точности анализа, относятся: форма образца, влияние третьих компонентов, эффект отжига и структура сплавов.

Влияние формы образцов

В литературе неоднократно высказывались опасения [74, 81]), что при анализе проб произвольной формы точность анализа несколько меньше, чем при работе с электродами заданной формы. Возможные причины



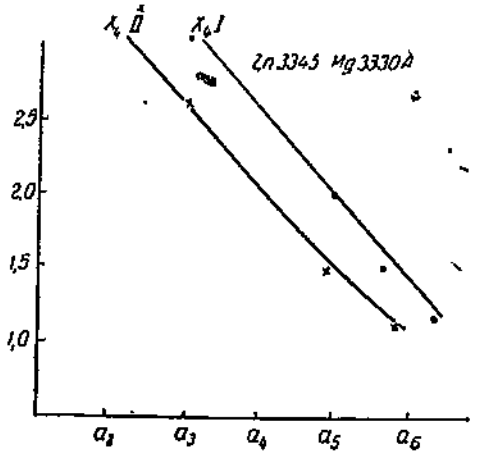
Фиг. 148. Графики для определения цинка в магниевых сплавах, построенные по эталонам различной формы методом фотометрического интерполирования.

Сплошные кривые построены с образцами эталонами произвольной формы; пунктирные кривые построены по эталонам-электродам (каждая точка — среднее из 10 измерений).

этого явления в основном следующие: точность установки нестандартных проб несколько меньшая, чем в случае стандартных электродов, условия обегания искрой рабочей площади и условия теплоотдачи также

нестандартны[1]. Сравнивая точность анализа проб произвольной формы и электродов, отлитых в виде тонких цилиндров, можно указать еще на одну весьма существенную причину понижения точности анализа проб произвольной формы — на бо́льшую однородность тонких электродов. Ввиду этого рекомендуется для контроля плавки легких сплавов отливать в кокиль электроды диаметром 6—7 *мм*.

Для исследования влияния формы образцов были отобраны 10 эталонов электрона с различным содержанием цинка и выточены из этих образцов 10 электродов диаметром 9,5 *мм*. Для каждой формы образца в одних и тех же условиях были построены градуировочные графики на цинк методом фотометрического интерполирования для трех различных ступенек. Полученные графики приведены на фиг. 148. В качестве постоянного электрода в обоих случаях применялся электрод из чистого магния. Графики для образцов различной формы значительно отличаются от графика, построенного для цилиндрических электродов.



Фиг. 149. Графики для определения цинка в электронах, построенные по эталонам различной формы объективным методом. *I* — электроды; *II* — образцы произвольной формы (каждая кривая построена по пяти пластинкам).

Чтобы исследовать, какое практическое значение имеет полученное расхождение графиков для точности анализа, по каждой группе графиков был проведен ряд анализов: по графикам, построенным по эталонам-электродам, был произведен анализ 123 образцов электродов; по графикам, построенным по эталонам различной формы, произведено испытание 153 образцов различной формы.

Средняя арифметическая ошибка, высчитанная по полученным результатам, для образцов произвольной формы, равна $\pm 4{,}3\%$, для электродов $\pm 4{,}2\%$.

Аналогичная работа была проведена по образцам алюминиевых сплавов на определение магния также методом фотометрического интерполирования. Для работы были использованы 10 образцов произвольной формы и 10 выточенных из этих образцов электродов. По построенным графикам (отдельно для каждой формы образцов) произведены анализы, причем по графикам, построенным по эталонам, производился анализ эталонов, а по графикам образцов различной формы испытывались образцы, имеющие также различную форму. Средняя арифметическая ошибка для образцов произвольной формы составила $\pm 8{,}8\%$, а для электродов $\pm 8{,}6\%$.

Для подтверждения полученных данных о значительном смещении графиков для образцов различной формы произведено дополнительное исследование объективным методом. Для этого были отобраны пять образцов электрона произвольной формы и пять выточенных из них электродов. Каждый образец фотографировался на пяти пластинках. Полученные пластинки обработаны на микрофотометре и результаты сведены в графики, которые также значительно расходятся (фиг. 149).

На основании проведенной работы можно заключить, что графики для образцов произвольной формы и цилиндрических электродов, име-

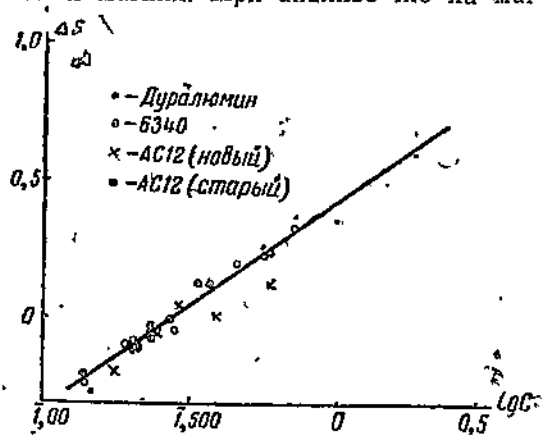
[1] Кроме того, нестандартная форма образцов, особенно значительных размеров, может изменить электрические параметры колебательного контура искры.

ющих тот же химический состав, не совпадают. Поэтому во избежание грубых ошибок необходимо определения делать по графику, построенному для соответствующей формы образцов.

Влияние третьих компонентов

Предпосылка количественного спектрального анализа сплавов заключается в том, что другие компоненты сплава при анализе не оказывают влияния (или же влияют очень незначительно) на соотношение интенсивностей определяемых элементов. Однако в ряде работ имеются указания на влияние посторонних элементов. Значительное влияние цинка на соотношение интенсивностей линий алюминий — магний было обнаружено Бальцем при анализе технических сплавов алюминия [82].

При определении магния в интервале концентраций от 0,1 до 10% Бальцем были получены вполне удовлетворительные результаты с ошибкой не более ± 10% от содержания магния. При анализе же на магний алюминиевого сплава с содержанием 10% Zn по эталонам сплавов, не содержащих цинка, были получены значительно завышенные результаты: 0,8% вместо 0,4—0,45%. Анализ на магний образцов, содержащих цинк, по эталонам с цинком дал правильные результаты. Таким образом влияние цинка сказывается в повышении интенсивности линии магния.



Фиг. 150. График для определения магния в сплавах АЛ4, АЛ5 и дуралюмина, полученный объективным методом в искре обычного типа.

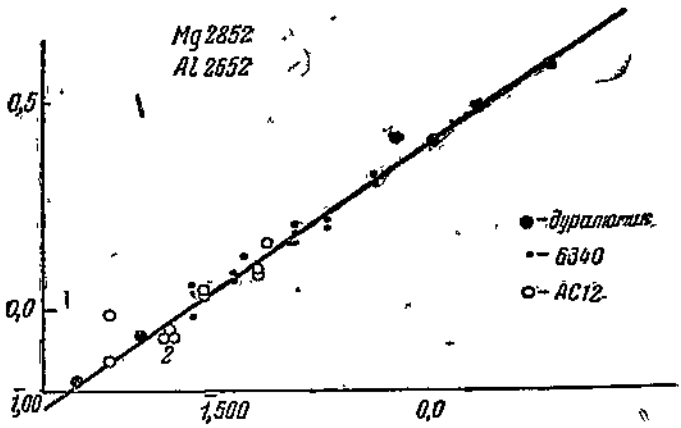
В связи с большим разнообразием поступающих на спектральный анализ сплавов был проведен ряд исследований по выяснению влияния третьих компонентов. Для выяснения возможности определять магний в сплавах различных марок по одному графику было исследовано влияние кобальта, хрома, марганца и кремния на определение магния. Для работы были подобраны эталоны сплавов: Al-Si-Cu-Mn-Mg; Al-Si-Mg; Al-Si-Co-Mg; Al-Cu-Mn-Mg.

Эталоны были использованы для построения графика на магний визуальным методом. Работа была проведена на стилометре конструкции НИИФ в искре обычного типа (постоянный электрод — металлическая медь диаметром 9 *мм*, заточенный на площадку 2 × 7 *мм*). Испытуемые эталоны — произвольной формы. Все графики, полученные по эталонам различного химического состава, совместились. Полученные результаты были подтверждены дальнейшей работой с применением в качестве источников возбуждения схемы Фейсснера и Вольбанка и другим методом анализа.

На фиг. 150 приведены построенные объективным методом графики по эталонам дуралюмина, АЛ4 и АЛ5 для определения магния. При построении графика в качестве источника возбуждения применялась искра обычного типа, а при построении графика, показанного на фиг. 151, — схема Фейсснера[1].

[1] Работа была проведена инженером ВИАМ И. В. Розенберг.

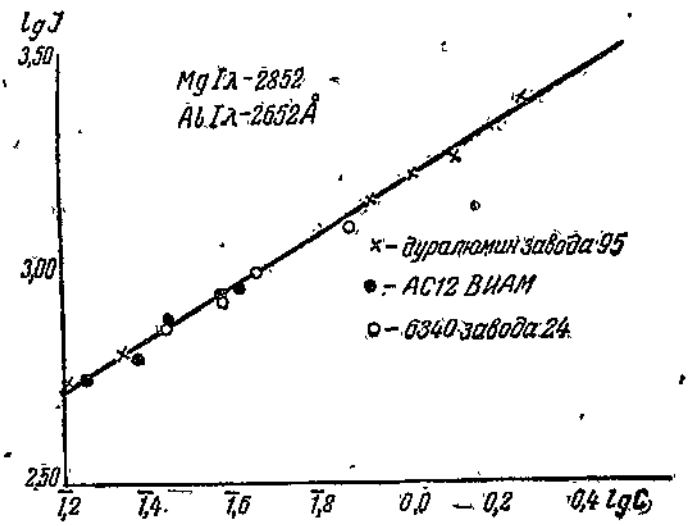
Те же эталоны были использованы для выяснения влияния сорта сплава на определение магния в схеме Вольбанка. Работа проводилась методом фотометрического интерполирования. На фиг. 152 приведен совмещенный график.



Фиг. 151. График для определения магния в сплавах АЛ4, АЛ5 и дуралюмина, полученный объективным методом в схеме Фейсснера.

На основании полученного материала по сопоставлению графиков для определения магния в трех различных источниках возбуждения можно сделать следующие выводы.

1. Кобальт, хром, марганец и кремний, присутствующие в сплавах, не влияют на определение магния.



Фиг. 152. График для определения магния в сплавах АЛ4, АЛ5 и дуралюмина, полученный объективным методом в схеме Фейсснера (обжиг 1,5 мин.).

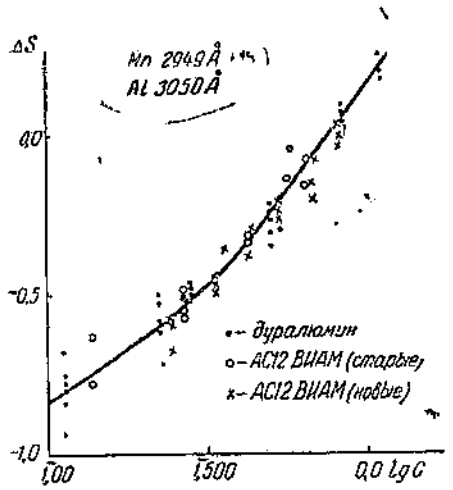
2. Графики во всех схемах совпадают.

3. В сплавах АЛ4, АЛ5 и в дуралюмине можно пользоваться для определения магния общим графиком.

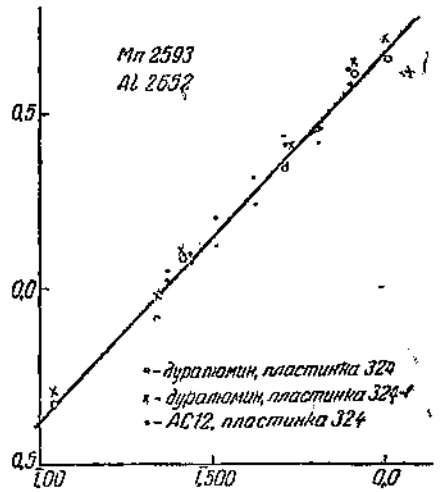
Подобная же работа была проведена для исследования влияния

компонентов сплавов АЛ4, АЛ5 и дуралюмина на определение марганца и железа и по сплавам АЛ4 и АЛ5 — на определение кремния.

На фиг. 153 приведен совмещенный график эталонов АЛ4, АЛ5 и дуралюмина для определения марганца в искре обычного типа, на фиг. 154—на схеме Фейсснера, на фиг. 155—совмещенный график для определения железа на схеме Фейсснера и на фиг. 156 — совмещенные графики для определения железа с применением схемы Вольбанка.

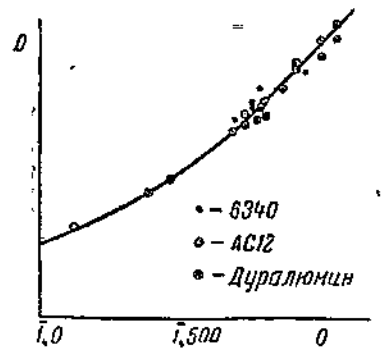


Фиг. 153. Совмещенный график на марганец эталонов АЛ4 и дуралюмина в искре обычного типа.

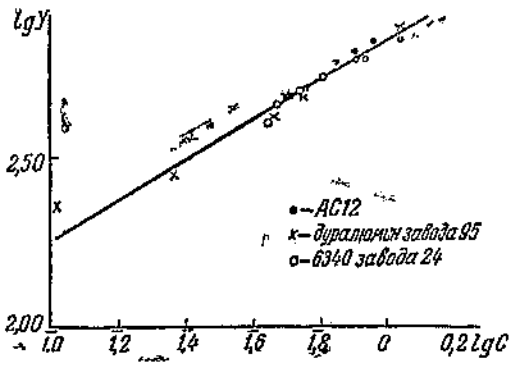


Фиг. 154. Совмещенный график на марганец, построенный по эталонам АЛ4 и дуралюмина в схеме Фейсснера.

Все графики совмещаются без значительного выпадения точек. Градуировочные графики для определения кремния в сплавах АЛ5 (6340) с содержанием 4,0—6,5% Si и АЛ4 (АС12) с содержанием 8—11% Si (фиг. 157) также совмещаются и дают одну прямую без выпада точек. Полученные данные позволяют сделать вывод, что медь, присутствующая в сплаве АЛ5 (0,8—1,5% Cu), не влияет на определение кремния в указанных марках сплавов.



Фиг. 155. Совмещенный график эталонов АЛ4 и дуралюмина для определения железа в схеме Фейсснера.

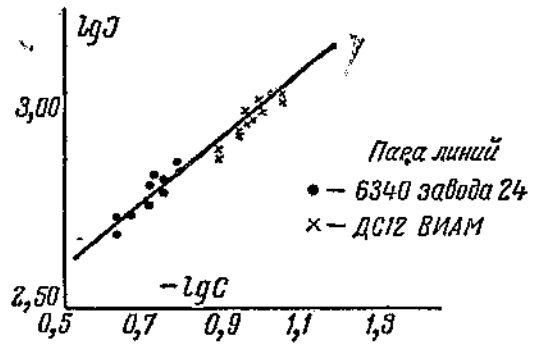


Фиг. 156. Совмещенный график эталонов АЛ4 и дуралюмина для определения железа в схеме Вольбанка.

Таким образом в ряде случаев можно с достаточной точностью производить анализ одного сорта сплава по эталонам другого сорта сплава.

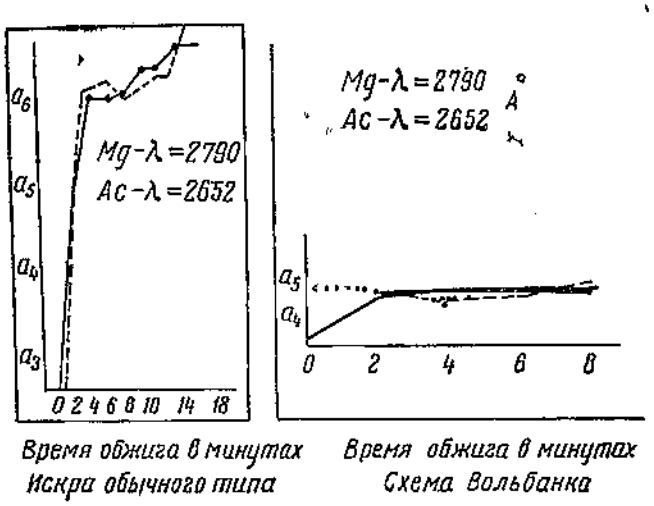
Влияние обжига

Эффектом обжига называют изменение интенсивностей линий при непрерывном горении искры и дуги. Влияние обжига на различные линии в одном и том же источнике возбуждения различно. Вопрос влияния и величины обжига на различные пары линий был исследован рядом авторов [52, 83]. Для изучения этого явления и нахождения наиболее благоприятных режимов работы при анализе легких сплавов было исследовано влияние обжига на отдельные линии и пары линий, применяемые для анализа легких сплавов. Исследования проводились в искре обычного типа, в схеме Фейсснера и Вольбанка и в дуге переменного тока.



Фиг. 157. Совмещенный график для определения кремния в сплавах АЛ4 и АЛ5 методом фотометрического интерполирования в схеме Вольбанка.

Решающее значение для уменьшения влияния обжига имеет мощность применяемого источника возбуждения. Работа проводилась фотографическими методами на спектрографах Qu-24 и на спектрографе Цейсса с кассетой 13 × 18 *см*. На фиг. 158 приведены кривые обжига для пары Mg λ 2790—Alλ 2652 в искре обычного типа и схеме Вольбанка.

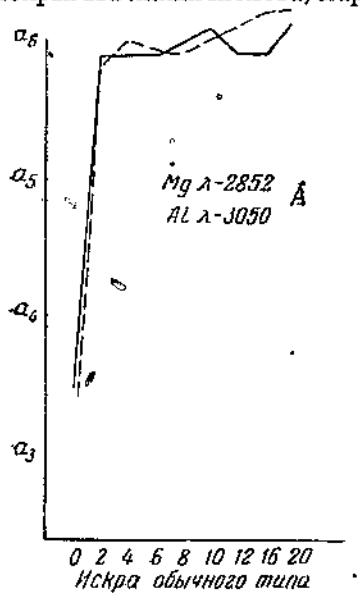


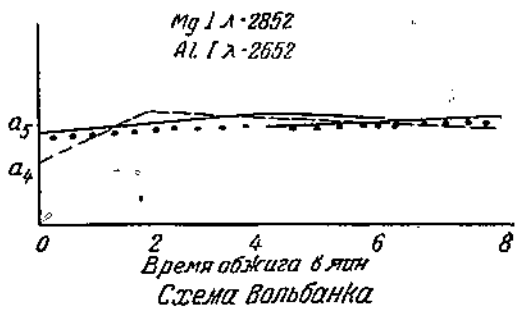
Фиг. 158. Кривые обжига сплава АС12 для магния по паре Mgλ 2790—Alλ 2652 в искре обычного типа и схеме Вольбанка.

При проведении работы был использован метод фотометрического интерполирования (постоянный электрод — чистый алюминий). На оси ординат отложены оценки интенсивностей, а на оси абсцисс — время обжига в минутах. По сравнению с искрой обычного типа схема Вольбанка сокращает продолжительность обжига в два раза.

На фиг. 159 приведены кривые обжига для пары Mgλ 2852—Alλ 2652 в искре обычного типа и при схеме Вольбанка. В искре обыч-

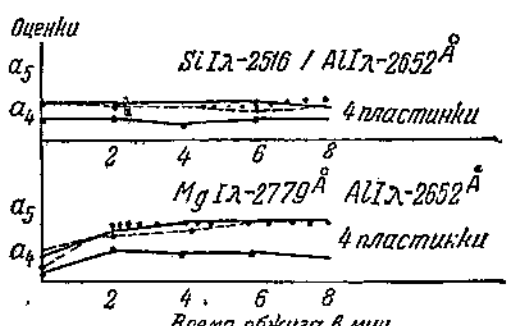
ного типа изменение соотношения интенсивностей продолжается 2 мин.; в схеме Вольбанка равновесие наступает после 1 мин. 30 сек. горения искры. На линии железа, марганца и кремния обжиг сказывается менее значительно. На фиг. 160, 161 приведены кривые обжига для различных пар линий легких сплавов, полученные на схеме Вольбанка методом фотометрического интерполирования. На фиг. 162 приведены кривые обжига, полученные на схеме Фейсснера объективным методом. Здесь по оси ординат отложена разность почернений ΔS, а по оси абсцисс — время обжига в секундах.





Фиг. 159. Кривые обжига сплава АС12 для магния по паре Mg λ2852 — Al λ 2652 в искре обычного типа и схеме Вольбанка.

Постоянство значений ΔS для магния в дуралюмине устанавливается спустя 120 сек. после начала горения искры. Для той же пары в сплавах АЛ5 и АЛ4 постоянство устанавливается уже через 90 сек. Из исследований этих графиков можно сделать вывод: для сплава дуралюмина при работе на схеме Фейсснера следует принять обжиг 2 мин.; для оплавов АЛ4 и АЛ5 достаточен обжиг 90 сек.; при схеме Вольбанка для всех алюминиевых сплавов достаточен обжиг 1 мин. 30 сек.



Фиг. 160. Кривые обжига для различных пар линий алюминиевых сплавов, полученные по схеме Вольбанка методом фотометрического интерполирования.

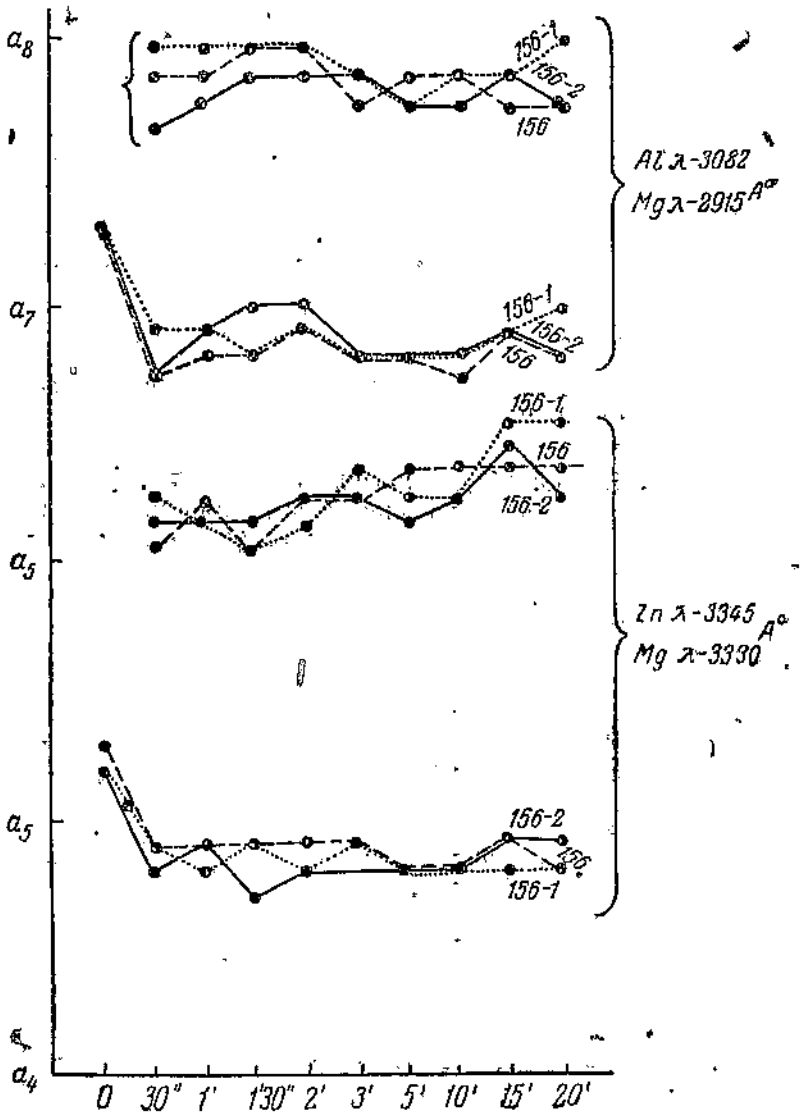
Эффект обжига по различным парам линий был исследован также для анализа электрона, сталей и металлического хрома в искре обычного типа и в схемах Фейсснера и Вольбанка. На основании полученных трафиков установлены продолжительности обжига, приведенные в табл. 44.

Металлографическое исследование влияния обжига на структуру сплавов

Для изучения влияния обжига на структуру сплавов металлографическим путем два образца из сплава АЛ4 с содержанием 8 и 11,5% Si и один образец из сплава 195 были разрезаны на несколько

Таблица 44

Исследуемый сплав	Определяемый элемент	Источник возбуждения	Установленный режим обжига сек.
Электрон	Zn, Mn, Al, Si	Схема Фейсснера	60
»		Обычная искра	30
»		Схема Вольбанка	30
Сталь	Si, Cr, Mo, V, Mn	Схема Фейсснера	60
Металлический хром	Al	Схема Фейсснера	120
» »	Al	Обычная искра	120

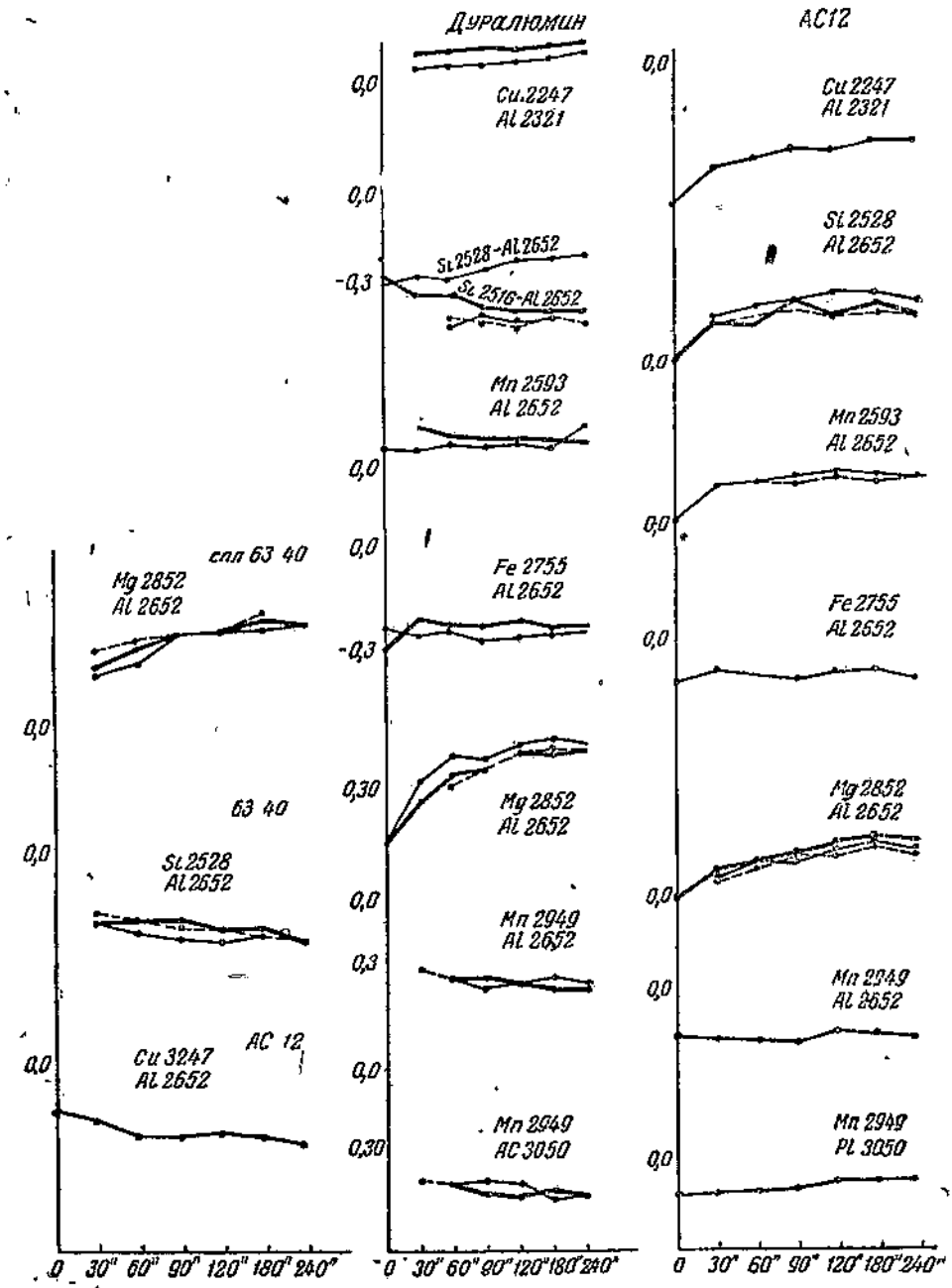


Фиг. 161. Кривые обжига для различных пар линий алюминиевых сплавов, полученные в искре обычного типа методом фотометрического интерполирования.

частей и подвергнуты различному обжигу в схеме Фейсснера, обычной искровой схеме, схеме Вольбанка и в дуге переменного тока. Шлифы были подвергнуты металлографическому исследованию. При этом было

установлено, что очень заметное изменение структуры сплавов происходит после обжига дугой.

На фиг. 163 приведен снимок шлифа сплава АЛ4 без обжига и пос-



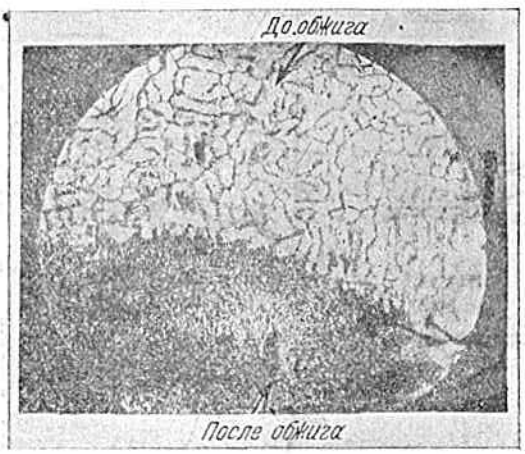
Фиг. 162. Кривые обжига для различных пар линий в алюминиевых сплавах, полученные объективным методом в схеме Фейсснера.

ле обжига в дуге в течение 1 мин. 30 сек. У места обжига видно сильное измельчение структуры; подобная же картина наблюдается также в сплаве 195.

Увеличение времени обжига до 4 мин. на схемах Фейсснера, Вольбанка и в искре обычного типа не дало возможности обнаружить сколько-нибудь значительных изменений структуры.

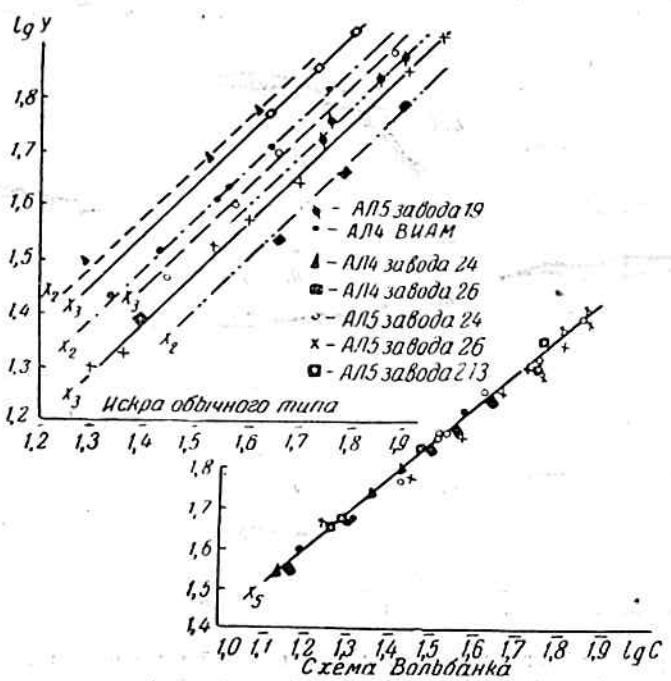
Влияние структуры сплавов на точность анализа

Для проведения этой работы были получены эталоны сплавов АЛ4 и АЛ5 с пяти заводов. Эталоны были отлиты в металлические кокили, причем часть из них в виде прутков диаметром 8—9 *мм*, остальные в виде кусков произвольной формы. Каждый эталон был сфотографирован по пять раз в искре обычного типа и схеме Вольбанка. Полученные спектрограммы профотометрированы по магнию и результаты сведены в графики[1], приведенные на фиг. 164. При использовании схемы Вольбанка все прямые совместились, несмотря на различную форму и структуру образцов. Искра обычного типа дает резко различающиеся результаты.



Фиг. 163. Шлиф сплава АЛ4 до и после обжига.

Таким образом проведенные исследования показывают



Фиг. 164. Сопоставленные графики различных заводов по магнию в сплавах АЛ4 и АЛ5 на схеме Вольбанка и искре обычного типа.

[1] В экспериментальной части работы по сопоставлению эталонов заводов принимала участие инженер ВИАМ Д. К. Тихомирова.

значительные преимущества схемы Вольбанка по сравнению со схемой искры обычного типа.

Выводы

Для повышения точности анализа при исследовании различных материалов необходимо учитывать следующее.

1. Форма и размер испытуемых образцов должны соответствовать форме и размеру эталонов.
2. Химический состав исследуемых образцов (в отношении «третьих» компонентов в том случае, если не проведено специальных исследований) должен соответствовать химическому составу эталонов, по которым строятся градуировочные графики.
3. При анализе каждого материала предварительно должна быть исследована и установлена продолжительность обжига.
4. Для исключения влияния структуры сплавов технология изготовления производственных образцов должна соответствовать технологии изготовления эталонов.

13. НЕКОТОРЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ И ПРОМЫШЛЕННОЙ САНИТАРИИ В ЛАБОРАТОРИЯХ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Настоящие правила распространяются на спектральные лаборатории, в которых производится сортировка различных металлов, контроль литья, количественный анализ легких сплавов, цветных черных сплавов и сталей, а также выполняются различные исследования в дуге постоянного и переменного тока и в искре.

Производственное помещение спектральной лаборатории

1. Помещение для спектральной установки должно быть сухое, пол в помещении должен быть деревянный, около аппаратов покрыт резиновыми ковриками размером 150 × 200 *см*.
2. Площадь, приходящаяся на одну спектральную установку, должна быть не меньше 6 *м*^{2}.
3. Число установок, находящихся в одном помещении, не должно превышать трех.
4. Площадь фотокомнаты не должна быть меньше 2 *м*^{2}.

Вентиляция

5. Помещения, в которых производятся возбуждение и съемка или наблюдение спектра, должны быть снабжены дополнительной приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей содержание вредных примесей в воздухе не выше следующих количеств: озон 0,0001 *мг/л*; окись азота в пересчете на N_2O_5 — 0,005 *мг/л*; свинец и его соединения — 0,00001 *мг/л*.

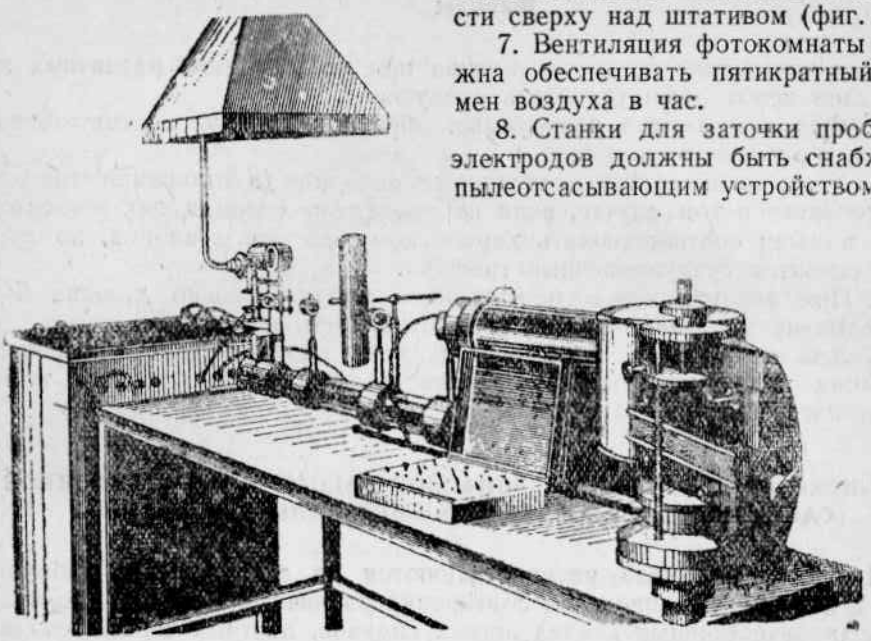
Примечание. Анализ воздуха должен производиться не реже трех раз в год.

6. Усиленная вентиляция должна быть подведена непосредственно к месту расположения источника возбуждения спектра. При работе с искрой отсасывающее устройство должно быть вделано в глушитель.

При работе с дугой, а также с искрой, когда установка глушителей невозможна (при испытании деталей большого размера и при сортировке материалов в цехах и складах, на заводах и т. д.), необходимо отсос вытяжной вентиляции подвести сверху над штативом (фиг. 165).

7. Вентиляция фотокомнаты должна обеспечивать пятикратный обмен воздуха в час.

8. Станки для заточки проб и электродов должны быть снабжены пылеотсасывающим устройством.



Фиг. 165. Отсос вытяжной вентиляции.

Борьба с шумом

9. При работе с конденсированной искрой, для ослабления шума искры, штативы электродов должны быть установлены в специальных глушителях.

10. Глушители должны снижать шум искры в помещении до значения не более 60 децибелл.

Примечание. Конструкция глушителей должна обеспечить удобный доступ к электродам для быстрой смены и установки их. В качестве материалов, поглощающих шум, могут быть использованы резина и войлок с воздушной прослойкой между ними. Внутренняя сторона глушителя должна быть обложена для электробезопасности изоляционными материалами (текстолит, асбестированная фанера).

11. Общий уровень шума в помещениях, в которых производится фотометрирование, расшифровка спектров, а также обработка результатов измерений, не должен превышать 65 децибелл.

Расположение производственного оборудования и рабочих мест

12. Организация работы и размещение производственного оборудования должны предотвращать встречные потоки материалов.

13. Приспособления для заточки образцов должны находиться в отдельном изолированном помещении. По отношению к другим помещениям лаборатории оно должно быть расположено так, чтобы образцы для испытания поступали на спектральные аппараты для анализа по наикратчайшему расстоянию.

Примечание. Заточка изделий из электрона в обычных лабораторных помещениях запрещается. Производственные помещения для механической заточки электрона должны быть специально оборудованы.

Электробезопасность

14. Спектральная установка и ее части должны быть выполнены таким образом, чтобы при обслуживании установки невозможно было прикосновение к неизолированным частям проводки высокого и низкого напряжения.

15. Глушители аппаратов, в которых устанавливаются штативы, должны быть снабжены блокировкой, автоматически выключающей ток при открывании дверок глушителя. При испытании деталей большого размера в цехах заводов, где установка глушителей невозможна, блокировка должна быть сделана в полу около штативов аппарата.

16. Все токоведущие части как низкого, так и высокого напряжения должны быть изолированы. Провода высокого напряжения должны быть удалены от стен и металлических частей приборов на расстояние не менее 1 *см*. Проводки высокого и низкого напряжения должны регулярно очищаться от пыли.

17. Электрические части спектральных установок должны присоединяться к соответствующей сети тока через щиток, содержащий главный рубильник и предохранители.

18. Приведение установки в действие должно осуществляться с помощью специального рабочего рубильника или выключателя, смонтированного на пульте управления. Включение установки должно отмечаться сигнальной лампой.

19. Для установки с комбинированной электрической схемой, включающей элементы низкого и высокого напряжения, должно быть предусмотрено наличие двух рабочих рубильников или выключателей, один из которых отключает от сети низковольтную часть схемы, второй — высоковольтную, причем последний должен быть включен в низковольтную цепь повышающего устройства. Включение каждого рубильника должно отмечаться особой сигнальной лампой, сигнализирующей включение данного рубильника, независимо от положения второго рубильника.

20. Для установок, использующих высокое напряжение, над рубильниками должны быть вывешены надписи, напоминающие о необходимой осторожности при работе.

21. Рубильники и выключатели должны быть сконструированы и установлены так, чтобы самопроизвольное и случайное включение их было невозможно, а также была исключена возможность прикосновения к находящимся под током клеммам.

22. Корпусы трансформаторов и моторов, нулевые точки трансформаторов в случае выведения их наружу, а также все металлические части вблизи их, могущие оказаться под напряжением, должны быть заземлены.

Правила проведения работ

23. Включать и выключать спектральные аппараты могут только лица, допущенные к этому начальником спектральной лаборатории.

Ключ от электрических пультов должен находиться у лица, допущенного к управлению аппаратом.

24. Лица, допущенные к работе на спектральных установках, должны быть предварительно ознакомлены с устройством и схемой электрической части установки.

25. Ввиду того что ультрафиолетовое излучение вредно отражается на зрении, при визуальных методах работы необходимо ставить для защиты зрения работающего соответствующие экраны, а работники,

устанавливающие образцы в штативы, должны работать в защитных очках.

26. Ввиду сильной утомляемости зрения при визуальном фотометрировании необходимо через каждый час давать сотрудникам, непосредственно производящим измерения, 10-минутный перерыв.

27. При серийных анализах необходимо иметь двух сотрудников, выполняющих анализ, причем один работник затачивает и устанавливает образцы, а второй производит измерения.

Через 4 часа необходимо производить чередование сотрудников. Этого правила необходимо придерживаться при всех методах анализа, а особенно в ночных и вечерних сменах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

15. Г. С. Ландсберг, Доклад на совещании по спектроскопии и ее применению. Москва, 9—14/XII 1940 г.

16. С. Л. Мандельштам, Об источниках возбуждения спектра для спектрального анализа, „Заводская лаборатория", № 6, 1941.

17. Доклад Н. С. Свентицкого. Труды конференции по спектроскопии, „Известия Академии Наук", 1941.

18. Н. С. Свентицкий, Дуга с прерывателем, „Заводская лаборатория" за 1937—1939 гг.

19. Л. Е. Введенский, С. Л. Мандельштам, С. М. Райский, В. Ф. Смирнов, А. Ф. Стриганов, К. А. Сухенко, Методы спектрального анализа металлов, 1940.

20. Каталог фирмы Цейсс 277/II.

21. К. А. Сухенко, Применение новых источников возбуждения для спектрального анализа легких сплавов, „Заводская лаборатория", № 6, 1941.

22. Owens, Количественный спектрохимический анализ, „Industrial and Engineering Chemistry". Analytical Edition № 2, 1938.

23. Müller, Аппаратура в химическом анализе, „Industrial and Engineering Chemistry", Analytical Edition, октябрь 1941.

24. Шейбе и Лиммер, „Metallwirtschaft", Bd. 9, 1932, S. 107.

25. Каталог фирмы Цейсс 266/III.

26. Каталог фирмы Цейсс 682 д. Спектрально-линейный фотометр.

27. В. К. Прокофьев, Градуировка шкалы микрофотометра, „Заводская лаборатория", № 1, 1941.

28. Экспресс-микрофотометр фирмы Цейсс. Каталог фирмы Цейсс № 288.

29. Инструкция к стилоскопу, выпущенная заводом ЛОМЗ.

30. С. Л. Мандельштам и Л. Е. Введенский, „Заводская лаборатория" № 8, 1936.

31. Отчет о работе спектральной лаборатории завода № 16.

32. К. А. Сухенко и Б. С. Красильщиков (ВИАМ). Отчет о работе по изготовлению и исследованию эталонов для спектрального анализа сплавов дуралюмин и АЛ4, Москва, 1942.

33. Scheibe u. Rivas, „Ztschr. für Electrochemie und Angewandte physikalische Chemie", Bd. 45., № 11, 1939.

34. Таблицы спектральных линий под редакцией Райского и Мандельштама, 1938.

35. Löwe, Атлас последних линий важнейших элементов.

36. Eder und Valenta. Atlas typischen Spektren, Wien, 1924.

37. Кайзер, Таблицы спектральных линий всех элементов.

38. Шейбе, Химический спектральный анализ, ОНТИ, 1938.

39. Owens a. Hess, „Metal Industry", № 10, 1936.

40. Вандей, Light Metals Research, № 23, 1937.

41. Carter, The Routine Spectrographie Analysis of Magnesium Alloys, The Metal Industry № 8, и 9, 1942.

42. Кайзер Н., Metallwirtschaft. № 43, 1937 г, 1095—1101.

43. Gustave Thanheiser u. Josef Heges, Kaiser Wilhelm Institut für Eisenforschung, Bd. XXI, 1939.

44. Balz Günter, „Aluminium", № 7, 1940.

45. П. А. Бажулин, А. А. Баскаков и А. Ф. Стриганов, Определение Mg, Mn, Fe, Si в дуралюмине методом гомологических пар с подстановкой вспомогательного спектра меди, „Журнал технической физики", т. IV, вып. 3, 1934.

46. А. Ф. Стриганов, Определение Cu, Mg, Mn, Fe, Si, Zn в чистом алюминии методом гомологических пар, Источник возбуждения искры, „Журнал технической физики", т. V, вып. 7, 1935.

47. А. Ф. Стриганов, Определение Mg, Fe, Co в силумине методом гомологических пар и методом логарифмического сектора, „Заводская лаборатория", № с, 1936.

48. А. Ф. Стриганов, Рассортировка 14 алюминиевых и магниевых сплавов методом спектрального анализа, „Заводская лаборатория," № 9, 1937.

49. А. Ф. Стриганов, Сводная статья по разработанным методам количественного спектрального анализа для определения Cu, Mg, Mn, Fe, Si, Zn, Co и Ti в алюминиевых сплавах, „Заводская лаборатория", № 7, 1937.

50. А. Ф. Стриганов и А. П. Крупнова, Определение загрязнений никеля в алюминиевых сплавах методом гомологических пар, „Заводская лаборатория", № 4, 1938.

51. А. Ф. Стриганов, Спектральный количественный анализ алюминиевых сплавов с применением объективного фотометрирования, „Заводская лаборатория" № 2, 1940.

52. А. Ф. Стриганов и Б. И. Симаковский, Спектральный количественный анализ с применением объективного фотометрирования, „Заводская лаборатория", № 6, 1941.

53. А. Ф. Стриганов, Доклад на конференции по спектроскопии, „Известия Академии Наук СССР", 1941.

54. Л. Е. Введенский, Определение Si, Fe, Cu в сплаве Al-Si. Определение Al, Cu, Fe и Si в техническом алюминии методом фотометрического интерполирования, „Заводская лаборатория", № 11, 1936.

55. Л. Е. Введенский, „Известия Академии Наук", серия физическая, т. IV, № 1.

56. Отчеты и инструкции оптической лаборатории ФИАН.

57. Л. Н. Иванцов и С. Л. Мандельштам, „Заводская лаборатория", № 1, 1937.

58. Я. П. Абрамсон, „Заводская лаборатория", № 2, 1934.

59. В. Ф. Смирнов, Переносный стилоскоп, „Заводская лаборатория", № 11—12, 1940.

60. В. Ф. Смирнов К вопросу о сортировке легированных сталей при помощи стилоскопа, „Заводская лаборатория", № 11—12, 1940.

61. И. С. Кирин и Н. С. Свентицкий, „Заводская лаборатория", №11—12. 1940.

62. Г. С. Ландсберг, С. Л. Мандельштам, В. В. Цейден и С. В Тулянкин, „Заводская лаборатория", № 10, 19 5.

63. С. Л. Мандельштам, В. Ф. Смирнов и В. В. Цейден, „Заводская лаборатория", № 4, 1936.

64. Г. С. Ландсберг, Стандартные методы анализа черных металлов.

65. З. А. Александрова и С. М. Раиский, „Заводская лаборатория", № 6, 1936.

66. В. К. Прокофьев, Построение прямолинейных графиков на стилометре, „Заводская лаборатория" № 11—12, 1940.

67. К. А. Сухенко, „Заводская лаборатория", № 4, 1936.

68. К. А. Сухенко, Спектральный анализ алюминиевых сплавов визуальным методом, „Заводская лаборатория", № 6, 1936.

69. К. А. Сухенко, „Заводская лаборатория", № 11, 1936.

70. К. А. Сухенко, „Заводская лаборатория", № 1, 1938.

71. К. А. Сухенко, „Техника воздушного флота", № 6, 1937.

72. Schelbe u. Schöntag, Metallwirtschaft, № 6, 1936 г. стр. 139—141.

73. К. А. Сухенко и Л. А. Алифанова, Анализ магниевых сплавов на Zn, Mn, Al, Ca, Na, Fe, Be спектральным методом, „Заводская лаборатория", № 11.

74. К. А. Сухенко и Л. А. Алифанова, „Известия Академии Наук", 1940.

75. К. А. Сухенко, Спектральный анализ магниевых сплавов, Сборник по магниевым сплавам ВИАМ.

76. К. А. Сухенко, Метод спектрального анализа силуминов в видимой области спектра, „Заводская лаборатория", № 10—11, 1939.

77. И. В. Розенберг, Анализ алюминиевых сплавов по методу трех эталонов. „Заводская лаборатория", № 6, 1941.

78. И. С. Фишман, Количественный спектральный анализ методом переводного множителя, „Заводская лаборатория", № 6, 1941.

79. Каталог фирмы Цейсс, Mess. 266/III.

80. И. А. Соколова, Спектральный анализ алюминиевых сплавов на Si, Fe, Mg, „Заводская лаборатория", № 11—12, 1940.

81. Тангейзер, K. W. Institut, Bd. 20, 1938, Влияние величины пробы на ошибки при спектральном анализе.

82. Balz Günter, Влияние третьего компонента сплава на соотношение интенсивности Al Mg при анализе легких сплавов, Ztrschr. für Metallkunde, 1938.

83. А. Ф. Стриганов, Спектральный анализ алюминия и его сплавов, Оборонгиз, 1940.

XII. ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

0,1 *N* раствор бихромата калия

4,903 *г* перекристаллизованного и высушенного при 150—200° двухромовокислого калия растворяют в мерной колбе емкостью 1 *л*, доливают до метки и хорошо перемешивают. Приготовленный таким образом раствор точно децинормален.

0,05 *N* раствор бихромата калия

2,451 *г* перекристаллизованного и высушенного двухромовокислого калия растворяют в воде в мерной колбе емкостью 1 *л*. Приготовленный таким образом раствор точно 0,05 нормален. Титр его по железу равен 0,002792.

0,5 *N* раствор бромат-бромида калия

14 *г* бромноватокислого калия и 50 *г* бромистого калия растворяют в горячей воде, если нужно, фильтруют и разбавляют водой до объема 1 *л*. Титр раствора устанавливают по 0,1 *N* раствору гипосульфита следующим образом: 5 *мл* раствора бромат-бромида, отмеренного калиброванной пипеткой, помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*, разбавляют водой до объема 40 *мл*, приливают 10 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия и 20 *мл* соляной кислоты (1 : 1); закрыв колбу каучуковой пробкой, хорошо перемешивают и дают стоять 3 мин., после чего разбавляют водой до объема 150 *мл* и титруют 0,1 *N* раствором гипосульфита до светложелтой окраски; затем добавляют 2 *мл* 0,5%-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения синего окрашивания.

Коэфициент нормальности раствора (по отношению к точно 0,5 *N* раствору) вычисляют по формуле.

$$K_{бр} = \frac{K_т \cdot a}{5b},$$

где $K_т$ — коэфициент нормальности 0,1 *N* раствора гипосульфита;
a — количество раствора гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*;
b — количество раствора бромат-бромида, отмеренного для титрования, в *мл*.

Соотношение между растворами бромат-бромида и гипосульфита вычисляют по формуле

$$C = \frac{b}{a} = \frac{K_т}{K_{бр}5},$$

где a, b, $K_т$ и $K_{бр}$ обозначают те же величины, что в формуле вычисления коэфициента нормальности.

Титр точно 0,5 *N* раствора бромат-бромида соответствует 0,001125 *г* алюминия и 0,004085 *г* цинка.

0,1 *N* раствор бромат-бромида калия

2,8 *г* бромноватокислого калия и 10 *г* бромистого калия растворяют в горячей воде, если нужно, фильтруют и разбавляют водой до объема 1 *л*. Титр раствора устанавливают по 0,1 *N* раствору гипосульфита таким же образом, как титр 0,5 *N* бромат-бромида, беря для установки 20—25 *мл* раствора бромат-бромида.

Коэфициент нормальности раствора вычисляют по формуле

$$K_{бр} = \frac{K_т \cdot a}{b}.$$

Соотношение между раствором бромат-бромида и гипосульфита вычисляют по формуле

$$C = \frac{b}{a} = \frac{K_т}{K_{бр}},$$

где a, b, $K_т$ и $K_{бр}$ обозначают те же величины, как и в формуле вычисления для 0,5 *N* раствора бромат-бромида.

При титровании оксихинолата магния титр 0,1 *N* бромат-бромида следует устанавливать по металлическому магнию; 0,25 *г* чистого металлического магния растворяют в 100 *мл* соляной кислоты (1 : 1); раствор переводят в мерную колбу на 500 *мл*, доливают водой до метки, тщательно перемешивают и отбирают пипеткой 20—25 *мл*. Раствор нейтрализуют аммиаком, прибавляют избыток его в 5 *мл*, разбавляют горячей водой до объема 100—150 *мл* и осаждают магний 20 *мл* 2%-ного спиртового раствора ортооксихинолина. В дальнейшем поступают, как при определении магния в дуралюминах.

Титр раствора, выраженный в граммах магния, вычисляют по формуле

$$T_{Mg} = \frac{a.m}{(b - cd)\,500},$$

где a — количество раствора металлического магния, отмеренного для установки титра, в *мл*;

m — навеска металлического магния в *г*;

b — количество раствора бромат-бромида, затраченного на титрование, в *мл*;

d — количество раствора гипосульфита, затраченного на обратное титрование, в *мл*;

c — соотношение между раствором бромат-бромида и раствором гипосульфита;

500 — емкость мерной колбы в *мл*.

Титр точно 0,1 *N* раствора бромат-бромида соответствует 0,000225 *г* алюминия, 0,000817 *г* цинка, 0,00120 *г* молибдена.

0,1 *N* раствор гипосульфита

25 *г* гипосульфита натрия и 0,2 *г* углекислого натрия растворяют в 1 *л* воды, желательно прокипяченной. Перед употреблением раствор должен постоять 10—15 дней; хранить его следует в банке из темного стекла.

Титр раствора гипосульфита устанавливают по 0,1 *N* раствору бихромата калия следующим образом: 20—25 *мл* бихромата отмеривают пипеткой, помещают в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*, приливают 20—25 *мл* воды, 10—12 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и 10 *мл* 10%-ного

раствора иодистого калия. Закрыв колбу, хорошо перемешивают, дают стоять 1—2 мин., разбавляют водой до объема 200 *мл* и титруют раствором гипосульфита до светложелтой окраски; затем добавляют 2 *мл* 0,5%-ного раствора крахмала и титруют до перехода синей окраски в светлозеленую.

Коэфициент нормальности раствора вычисляют по формуле

$$K_г = \frac{K_б \cdot a}{b},$$

где $K_б$ — коэфициент нормальности 0,1 N раствора бихромата;
a — количество раствора бихромата, отмеренного для титрования, в *мл*;
b — количество раствора гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*.

0,1 N раствор перманганата

3,2 *г* марганцевокислого калия растворяют в горячей воде и доливают до объема 1 *л*. Раствор оставляют стоять дней пять-шесть, фильтруют через стеклянную вату и хранят в банке из темного стекла. Для установки титра отвешивают с точностью до четвертого знака 0,2 *г* перекристаллизованного высушенного при 240—250° щавелевокислого натрия, растворяют его в 100 *мл* воды, приливают 10 *мл* серной кислоты (1 : 3) и после нагревания до 75—85° титруют перманганатом, вначале медленно, прибавляя раствор по каплям после исчезновения окраски, затем быстрее при сильном перемешивании до неисчезающей слаборозовой окраски.

Титр раствора перманганата, выраженный в граммах железа, вычисляют по формуле

$$T_{Fe} = \frac{a \cdot 0{,}8334}{b},$$

где a — навеска щавелевокислого натрия в *г*;
b — количество перманганата, затраченного на титрование, в *мл*;
0,8334 — фактор пересчета щавелевокислого натрия на железо.

Коэфициент нормальности раствора вычисляют по формуле

$$K_{KMnO_4} = \frac{a \cdot 0{,}8334}{b \cdot 0{,}005584},$$

где a, b и 0,8334—те же величины, что и в формуле вычисления титра;
0,005584 — титр строго 0,1 N раствора перманганата, выраженный в граммах железа.

Для пересчета титра перманганата с железа на титр по другим элементам и соединениям титр, выраженный в граммах железа, умножают на следующие факторы:

для хрома 0,3107,
для марганца (по Кнорре, Гампе) 0,4919,
для марганца (по Фольгарду-Вольфу) 0,2952,
для молибдена 0,573,
для ванадия 0,913,
для кальция 0,3588,
для окиси кальция 0,5014.

0,05 *N* раствор перманганата

Этот раствор готовится так же, как и 0,1 *N* раствор. Для приготовления 1 *л* раствора берут 1,6 *г* марганцевокислого калия; для установки титра отвешивают 0,1 *г* щавелевокислого натрия.

0,1 *N* раствор соли Мора

39 *г* соли Мора растворяют в 1 *л* воды. Вместо установки титра устанавливают соотношение между полученным раствором и 0,1 *N* раствором перманганата следующим образом: 25—30 *мл* раствора соли Мора, отмеренного бюреткой, помещают в колбу Эрленмейера, приливают 10—15 *мл* серной кислоты (1 : 3), разбавляют водой до объема 100—150 *мл* и титруют раствором перманганата до неисчезающего в течение 2—3 мин. слаборозового окрашивания.

Вследствие неустойчивости раствора соли Мора установку соотношения следует производить ежедневно.

0,1 *N* раствор щавелевой кислоты

6,3 *г* щавелевой кислоты растворяют в 1 *л* воды. Вместо установки титра устанавливают соотношение между 0,1 *N* раствором перманганата и полученным раствором следующим образом: 20—25 *мл* раствора щавелевой кислоты, отмеренного бюреткой или пипеткой, помещают в колбу Эрленмейера, приливают 50 *мл* воды, 10 *мл* серной кислоты (1 : 3), нагревают до 70—80° и титруют раствором перманганата до неисчезающего слаборозового окрашивания.

0,05 *N* раствор хлорного железа (для определения титана)

13,5 *г* хлорного железа растворяют в 150—200 *мл* соляной кислоты (1 : 10), если нужно, фильтруют и доливают водой до объема 1 *л*. Титр раствора устанавливают следующим образом: навеску около 0,1 *г* прокаленной химически чистой двуокиси титана, отвешенную с точностью до четвертого знака, осторожно сплавляют в платиновом тигле, снабженном крышкой, с 3 *г* пиросульфата калия.

По окончании сплавления охлажденный тигель помещают в стакан, куда приливают 40—50 *мл* серной кислоты (1 : 4), и осторожно нагревают до полного растворения солей. Вынув и обмыв тигель, переводят содержимое стакана в колбу Эрленмейера емкостью 500 *мл*, приливают 60—70 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, затем восстанавливают металлическим цинком и титруют раствором хлорного железа в присутствии роданистого калия так же, как при определении титана в лигатурах.

Титр раствора хлорного железа, выраженный в граммах титана, вычисляют по формуле

$$T_{Ti} = \frac{m \cdot 0{,}5996}{a},$$

где m — навеска двуокиси титана в *г*;

a — количество раствора хлорного железа, затраченного на титрование, в *мл*;

0,5996 — фактор пересчета двуокиси титана на титан.

Титрованный раствор смеси мышьяковистокислого натрия и азотистокислого натрия для определения марганца

1,3 *г* мышьяковистого ангидрида растворяют в 20 *мл* 15%-ного раствора едкого натра, разбавляют водой до объема 100—150 *мл* и нейтрализуют по лакмусу разбавленной серной кислотой, вводя неболь-

шой избыток последней. Избыток серной кислоты нейтрализуют бикарбонатом натрия по лакмусу, после чего к раствору добавляют 0,8 *г* азотистокислого натрия и разбавляют дистиллированной водой до объема 1 *л*.

Титр раствора устанавливают по нормальным образцам сплавов (по стали или алюминиевому сплаву), пользуясь методами, описанными в соответствующих разделах.

Титр раствора, выраженный в граммах марганца, вычисляют по формуле

$$T_{Mn} = \frac{a \cdot m}{b \cdot 100},$$

где a — содержание марганца в нормальном образце сплава в %;
m — навеска нормального образца в *г*;
b — количество раствора, затраченного на титрование, в *мл*.

За неимением нормальных образцов титр раствора можно устанавливать по 0,05 N раствору перманганата следующим образом. Проводят холостой опыт со всеми реактивами, применяемыми при определении марганца, таким же образом, как при анализе соответствующего сплава, и перед моментом титрования (до прибавления раствора хлористого натрия) приливают пипеткой или бюреткой 15—20 *мл* 0,05 N титрованного раствора перманганата, после чего добавляют раствор хлористого натрия, перемешивают и титруют смесью арсенита и нитрита натрия.

Титр раствора вычисляют по формуле

$$T_{Mn} = \frac{a \cdot T_{Fe} \cdot 0{,}1968}{b},$$

где a — количество 0,05 N раствора перманганата, отмеренного для титрования, в *мл*;
T_{Fe} — титр 0,05 N раствора перманганата, выраженный в железе;
b — количество раствора, затраченного на титрование, в *мл*;
0,1968 — фактор пересчета железа на марганец.

Титрованный раствор едкого натра для определения фосфора

3,3 *г* очищенного с поверхности едкого натра растворяют в 200—300 *мл* воды, прибавляют 1 *г* хлористого бария, доливают водой до объема 1 *л*, хорошо перемешивают и дают отстояться для полного оседания осадка углекислого бария. Отстоявшийся раствор сливают сифоном в банку, хорошо защищенную от доступа углекислоты воздуха (с помощью хлоркальциевой трубки).

Титр раствора щелочи устанавливают:

а) по стали-нормали с известным содержанием фосфора;

б) по 0,1 N раствору кислоты, приготовленной из фиксанала (в случае отсутствия стали-нормали);

в) по щавелевой кислоте (в случае отсутствия стали-нормали и фиксанала кислоты).

Для установки титра едкого натра по стали-нормали берут навеску нормали и поступают, начиная с растворения и кончая титрованием так, как указано при определении фосфора в сталях.

Титр раствора, выраженный в граммах фосфора, вычисляют по формуле

$$T_P = \frac{a \cdot m}{(b - cd) \cdot 100},$$

где a — содержание фосфора во взятом образце нормали в %;
m — навеска нормали, в *г*;
b — количество раствора едкого натра, отмеренное для титрования, в *мл*;
d — количество раствора азотной кислоты, затраченного на обратное титрование, в *мл*;
c — соотношение между растворами едкого натра и азотной кислоты (см. ниже титрованный раствор азотной кислоты для определения фосфора).

Для установки титра едкого натра по 0,1 N раствору кислоты, приготовленному из фиксанала, поступают следующим образом: 20—25 *мл* раствора кислоты, отмеренного пипеткой, помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл*, разбавляют водой до объема 50 *мл*, прибавляют две капли раствора метилоранжа и титруют раствором едкого натра до перехода розовой окраски в чистожелтую (без оранжевого оттенка).

Титр раствора едкого натра, выраженный в граммах фосфора, вычисляют по формуле

$$T_{\text{Р}} = \frac{a \cdot 0{,}000135}{b},$$

где a — количество раствора кислоты, отмеренного для титрования, в *мл*;
b — количество раствора едкого натра, затраченного на титрование, в *мл*;
0,000135 — титр точно децинормального раствора щелочи, выраженный в фосфоре.

Для установки титра едкого натра по щавелевой кислоте поступают следующим образом: 1,575 *г* свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты растворяют в мерной колбе на 250 *мл*, разбавляют до метки, хорошо перемешивают (для растворения и разбавления применяют прокипяченную воду, охлажденную без доступа углекислоты); отбирают 20—25 *мл* раствора из мерной колбы, приливают две-три капли фенолфталеина и титруют раствором едкого натра до момента появления красной окраски.

Титр раствора едкого натра, выраженный в фосфоре, вычисляют по той же формуле, как и при установке титра по 0,1 N раствору кислоты, приготовленному из фиксанала.

Титр раствора едкого натра, приготовленного как описано выше, соответствует примерно 0,0001 *г* фосфора.

Титрованный раствор азотной кислоты для определения фосфора

5 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 разбавляют водой до объема 1 *л*. Для установки соотношения между раствором едкого натра и кислотой поступают следующим образом: 25 *мл* раствора едкого натра, отмеренного бюреткой, помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл*, прибавляют две-три капли фенолфталеина и титруют раствором кислоты до исчезновения красного окрашивания.

Соотношение между растворами вычисляют по формуле

$$c = \frac{a}{b},$$

где a — количество раствора едкого натра, отмеренного для титрования, в *мл*;
b — количество раствора азотной кислоты, затраченного на титрование, в *мл*.

Для удобства работы желательно, чтобы соотношение растворов равнялось единице. Поэтому концентрацию азотной кислоты следует изменить прибавлением воды или разбавленной азотной кислоты так, чтобы на отмеренное количество щелочи затрачивалось точно такое же количество миллилитров азотной кислоты.

0,05 *N* раствор гипосульфита (для определения меди)

12,5 *г* гипосульфита натрия и 0,1 *г* углекислого натрия растворяют в 1 *л* воды, желательно прокипяченной. Перед употреблением раствор должен постоять 10—15 дней; хранить его следует в банке из темного стекла.

Для установки титра гипосульфита по меди отвешивают с точностью до четвертого знака 0,1 *г* электролитической меди и растворяют в 10 *мл* азотной кислоты (1 : 1). Удалив кипячением окислы азота, прибавляют аммиак до образования синего комплексного соединения меди и затем кипятят для удаления избытка аммиака. Прибавляют 10 *мл* 50%-ной уксусной кислоты, 1 *г* фтористого натрия и вновь кипятят 5—10 мин.

К подготовленному таким образом раствору, объем которого должен быть около 50 *мл*, после охлаждения добавляют 20 *мл* 10%-ного раствора иодистого калия, закрывают колбу пробкой, перемешивают и дают стоять 2—3 мин., после чего титруют 0,05 *N* раствором гипосульфита до светложелтой окраски, затем добавляют 2 *мл* 0,5%-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения синего окрашивания.

Титр раствора, выраженный в граммах меди, вычисляют по формуле

$$T_{Cu} = \frac{m}{a},$$

где m — навеска меди в *г*;

a — количество раствора гипосульфита, затраченного на титрование, в *мл*.

XIII. РАБОЧИЕ РАСТВОРЫ

Большинство рабочих растворов, применяемых в анализе, готовится путем растворения веществ в дистиллированной воде. Все водные растворы готовятся по одному принципу. Если указывается, что надо приготовить 10%-ный водный раствор какой-либо соли, это значит, что каждые 100 *мл* раствора должны содержать 10 *г* соли. Следовательно, берут 100 *г* соли, растворяют в небольшом количестве воды (200—150 *мл*), если нужно, нагревают и после полного растворения доливают раствор водой до объема 1 *л*. В дальнейшем в тексте будут указаны лишь концентрации водных растворов, применяемых при анализе, а готовятся они, как указано выше.

Необходимые растворы

1. Аммоний роданистый, 10%-ный водный раствор.
2. Аммоний надсернокислый, 10%-ный водный раствор.
3. Аммоний молибденовокислый (для определения фосфора): 80 *г* молибденовокислого аммония растворяют на холоду в 640 *мл* дистиллированной воды, к которой заранее прибавлено 160 *мл* аммиака, фильтруют при помешивании и вливают тонкой струей в несколько приемов в хорошо охлажденную разбавленную азотную кислоту (960 *мл* азотной кислоты и 240 *мл* воды).

Рекомендуется перед употреблением фильтровать раствор. Раствор хранят в склянке из темного стекла и применяют после трехдневного стояния.

4. Барий хлористый, 10%-ный водный раствор.
5. Бензидин, 0,5%-ный раствор: 5 *г* соли растворяют в 150 *мл* уксусной кислоты, доводят объем до 1 *л* водой, отфильтровывают и применяют для открытия хрома.
6. Виннокаменная кислота, 25%-ный водный раствор.
7. Висмутат натрия, 40%-ный водный раствор.

Приготовление висмутата натрия. 200 *г* едкого натра кладут в железный или никелевый тигель и нагревают до красного каления. Затем осторожно присыпают в тигель небольшими порциями 100 *г* основного азотнокислого висмута $Bi(OH)_2NO_3$ до полного растворения в едком натре и прибавляют небольшими порциями 20 *г* перекиси натрия. Смесь перемешивают железной палочкой и переливают на металлическую плитку. Полученную массу дробят на мелкие кусочки в железной ступке и растворяют в стеклянной банке в 1,5 *л* дистиллированной воды, перемешивая деревянной палочкой до полного растворения. Осадок фильтруют через воронку Бюхнера и двойной фильтр и промывают холодной водой до нейтральной реакции (проба лакмусовой бумагой).

Фильтр с осадком переносят в фарфоровую чашечку таким образом, чтобы фильтр находился в чашечке сверху. Затем фильтр снимают,

оставшийся на фильтре осадок отмывают водой, содержимое чашечки выпаривают и сушат 16 час. в сушильном шкафу при 100—105°. По охлаждении чашки осадок размельчают в фарфоровой ступке в тонкий порошок и пересыпают в стеклянную банку.

При изготовлении препарата, во избежание ожога рук и глаз, следует надевать предохранительные очки и перчатки, так как при всыпании основного азотнокислого висмута в расплавленный горячий каустик получается бурная реакция, с разбрызгиванием. При всыпании перекиси натрия необходимо соблюдать осторожность и не касаться пламени горелки во избежание вспышки. Выход висмутата натрия равен 79%. Препарат имеет темнокоричневый цвет.

Окислительную способность изготовленного препарата проверяют следующим образом: 0,5 *г* реактива помещают в склянку с притертой пробкой, добавляют 4 *г* иодистого калия и небольшое количество воды, все это взбалтывают. Прилив затем 15 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19, оставляют склянку в темном месте, изредка взбалтывая ее до полного разложения висмутата. Затем добавляют раствор до 300 *мл* дестиллированной водой и титруют выделившийся иод 0,1 *N* раствором гипосульфита, пользуясь крахмалом как индикатором; 1 *мл* 0,1 *N* раствора гипосульфита соответствует 0,014 *г* $NaBiO_3$.

8. Иод (раствор для определения серы): в небольшом количестве воды растворяют 15 *г* чистого иодистого калия, прибавляют к раствору 8,0 *г* иода и взбалтывают до тех пор, пока не растворится весь иод. Затем разбавляют водой до объема 1 *л*. Сохраняют раствор в склянке из темного стекла.

9. Гипосульфит, 30%-ный водный раствор.

10. Диметилглиоксим, 1%-ный спиртовой раствор: 10 *кг* соли растворяют в 1 *л* спирта.

11. Дифенилкарбазид 1%-ный раствор: 1 *г* соли растворяют в 90 *мл* спирта и 10 *мл* ледяной уксусной кислоты.

12. Диметилглиоксим, 1%-ный аммиачный раствор (применяется вместо спиртового раствора): 1 *г* соли растворяют при нагревании в 70 мл 25%-ного раствора аммиака и доводят объем до 100 *мл* водой.

13. Железо хлорное: 13,5 *г* соли растворяют в 150 *мл* соляной кислоты (1 : 10) и доливают водой до объема 1 *л*. Раствор применяется для объемного определения титана в титановых лигатурах.

14. Кадмий уксуснокислый (для определения серы): 5 *г* уксуснокислого кадмия и 20 *г* уксуснокислого цинка растворяют в 250 *мл* уксусной кислоты и добавляют раствор до объема 1 *л* водой.

15. Калий азотнокислый, 2%-ный водный раствор (для определения фосфора).

16. Кали едкое, 30%-ный водный раствор.

17. Калий роданистый, 10%-ный водный раствор.

18. Купферрон, 6%-ный водный раствор.

19. Калий иодистый, 10%-ный водный раствор и 20%-ный водный раствор.

20. Калий марганцевокислый, 4%-ный водный раствор.

21. Хромовокалиевые квасцы (для определения молибдена): 25 *г* квасцов растворяют в 250 *мл* серной кислоты (1 : 1), пока фиолетовый цвет раствора не перейдет в зеленый. По охлаждении раствор доливают до объема 1 *л* водой; 1 *мл* раствора соответствует 0,0025 *г* хрома.

22. Кобальт азотнокислый (для определения калия): 25 *г* соли растворяют в воде, прибавляют 35%-ный раствор нитрита натрия, затем 5 *мл* уксусной кислоты и доводят объем до 500 *мл*. Все тщательно перемешивают и фильтруют перед употреблением. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла.

23. Натрий азотистокислый (нитрит натрия), 5%-ный водный раствор.

24. Натрий хлористый, 10%-ный водный раствор.

25. Натрий уксуснокислый, 10%-ный водный раствор.

26. Натрий сернистый, 5%-ный водный раствор.

27. Натрий фосфорнокислый двузамещенный, 10%-ный водный раствор.

28. Нитрозобетанафтол, 2%-ный раствор: 2 *г* реактива растворяют в 50 *мл* ледяной уксусной кислоты, фильтруют и разбавляют до объема 100 *мл* водой. Пользуются свежеприготовленным раствором.

29. Натр едкий, 30%-ный водный раствор.

30. Олово хлористое (для определения железа): 63 *г* соли $SnCl_2$ растворяют при нагревании в 50 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и добавляют водой до объема 500 *мл*.

31. Олово хлористое (для железа) из металлического олова: 33 *г* металлического олова растворяют в 50 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 при нагревании, поддерживая первоначальный объем путем доливания соляной кислоты во время растворения, затем добавляют воды до объема 500 *мл*.

32. Олово хлористое (для определения молибдена): 30 *г* хлористого олова растворяют в 150 *мл* горячей соляной кислоты уд. в. 1,19, прибавляют 150 *мл* соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой до объема 800 *мл*. Сохраняют раствор в склянке с хорошо притертой пробкой.

33. Окись цинка. Приготовляют жидкую массу консистенции сметаны, которую после перемешивания легко переливать. Окись цинка часто бывает загрязнена органическими веществами, поэтому после употребления рекомендуется ее прокаливать в муфельной печи или в горелке до 800° и промывать несколько раз горячей водой, сливая воду 6—8 раз декантацией.

34. Ортооксихинолин, спиртовой раствор 2%-ный и 3%-ный: 1) 2 *г* ортооксихинолина растворяют в 100 *мл* спирта; 2) 3 *г* ортооксихинолина растворяют в 100 *мл* спирта;

35. Ортооксихинолин уксуснокислый, 5%-ный раствор: 5 *г* ортооксихинолина растворяют в 10 *мл* уксусной кислоты и доводят объем до 100 *мл*.

36. Перекись водорода, 3%-ный раствор: 30 *мл* 30%-ного раствора перекиси водорода разбавляют водой до объема 300 *мл*.

37. Свинец уксуснокислый, 5%-ный водный раствор.

38. Сулема: 49 *г* соли хлорной ртути растворяют в 1 *л* воды при нагревании и фильтруют.

39. Смесь Рейнгардта: 335 *г* сернокислого марганца растворяют в 2,5 *л* воды при нагревании. По растворении прибавляют 690 *мл* крепкой фосфорной кислоты и 650 *мл* крепкой серной кислоты, разбавляют водой до объема 5 *л* и хорошо перемешивают.

40. Смесь кислот для марганца (по Кольтгофу) и для хрома: 1200 *мл* серной кислоты (1 : 5); 500 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,14; 250 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7. Азотную кислоту можно заменить 20%-ным раствором персульфата аммония (надсернокислый аммоний); фосфорную кислоту заменяют 200 *г* Na_2HPO_4.

41. Смесь кислот для кремния: 450 *мл* воды; 150 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84; 300 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19; 100 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4.

42. Смесь кислот для марганца: 364 *мл* воды; 120 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84; 120 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4.

43. Серебро азотнокислое для хрома: 25 *г* соли растворяют в воде и объем доводят до 1 *л*.

44. Серебро азотнокислое для определения марганца: 17 *г* $AgNO_3$ растворяют в воде и доводят объем до 1 *л*.

45. Стандартный раствор для колориметрического определения молибдена: 2 *г* молибденовой кислоты растворяют в 50 *мл* 10%-ного углекислого натрия при нагревании до 40—50°, по охлаждении раствор отфильтровывают в мерную колбу емкостью 2 *л* и доливают водой до метки. Титр раствора молибдена устанавливают по ортооксихинолиновому методу.

Для колориметрического определения молибдена в сталях стандартный раствор готовится следующим путем. Навеску в 0,422 *г* чистой соли MoO_3 или количество миллилитров молибденовой кислоты (45), соответствующее 0,422 *г* MoO_3, и 1 *г* углеродистой стали растворяют в серной кислоте (1 : 3), окисляют азотной кислотой, выпаривают до паров SO_3, растворяют соли в воде и осаждают железо и хром щелочью в мерной колбе на 500 *мл* (как при анализе сталей). Затем отфильтровывают в две сухие мерные колбы емкостью по 200 *мл* щелочной фильтрат до метки, переносят эти 400 *мл* в колбу на 1 *л*, смывают, слегка подкисляют серной кислотой и доводят водой до метки. В 1 *мл* этого раствора (I) содержится 0,0002 *г* Mo. Отбирают 100 *мл* из этого раствора и разбавляют в колбе емкостью 1 *л* до метки (раствор II); 1 *мл* раствора II содержит 0,00002 *г* Mo. Рабочим раствором II пользуются для колориметрии, раствор же I (в 1 *л*) является исходным для разбавления.

46. Стандартный раствор для колориметрического определения титана: 0,1663 *г* двуокиси титана сплавляют в платиновом тигле с 3 *г* смеси калия-натрия углекислых или же пиросернокислым калием. Сплав выщелачивают 250 *мл* серной кислоты (1 : 2) и по растворении солей доливают той же кислотой до объема 1 *л*; 1 *мл* данного раствора соответствует 0,0001 *г* титана. Проверку титра данного раствора производят аммиачным методом; осадок ортотитановой кислоты (H_4TiO_4) отфильтровывают и после промывания прокаливают и взвешивают. Фактор пересчета прокаленной двуокиси титана на титан равен 0,5995.

47. Стандартный раствор меди для колориметрического определения меди: 0,5 *г* электролитической меди растворяют в 20 *мл* азотной кислоты и переливают раствор в колбу емкостью 1 *л*; 1 *мл* раствора соответствует 0,0005 *г* Cu (можно титр проверить электролитически).

48. Сульфосалициловая кислота, 10%-ный водный раствор.

49. Стандартный раствор закисного сернокислого железа для колориметрического определения железа: 1,5 *г* $FeSO_4$ растворяют в воде, подкисленной серной кислотой, и доводят объем до 500 *мл*.

50. Типовой раствор стали для колориметрии: 16,66 *г* стали, не содержащей молибдена, растворяют в 533 *мл* серной кислоты (1 : 1). По растворении вводят 200 *мл* 4%-ного раствора перманганата и кипятят 15—20 мин. Охлажденный раствор доливают до объема 1 *л* водой.

51. Фосфорная кислота для титрования железа с $K_2Cr_2O_7$: 70 *мл* фосфорной кислоты уд. в. 1,7 разбавляют водой до объема 1 *л*.

52. Цинхонин: 12,5 *г* цинхонина растворяют в 100 *мл* соляной кислоты 1 : 1.

Стандартный раствор для колориметрического определения ванадия

0,5 *г* ванадиевого аммония (химически чистого) растворяют в 20 *мл* серной кислоты (1 : 2). Раствор переливают в мерную колбу на 1 *л* и доливают водой до метки. После перемешивания отбирают по 50 *мл* этого раствора в стаканы на 250 *мл* и осаждают ванадий на холоду 3%-ным водным раствором купферрона, приливая его до появления белого осадка избытка купферрона (5—7 *мл*). Спустя 30 мин. осадок

отфильтровывают, промывают водой, содержащей купферрон (20 *мл* осадителя на 1 *л* воды). Осадок сначала подсушивают в фарфоровом тигле и затем прокаливают до постоянного веса; получают V_2O_5. Титр стандартного раствора вычисляют по формуле

$$T_V = \frac{b \cdot 0{,}5604}{a},$$

где a — количество стандартного раствора ванадиевой соли, взятой для установки титра, в *мл*;
b — полученный вес осадка V_2O_5 в *г*;
0,5604 — фактор пересчета V_2O_5 на ванадий.

Индикаторы

1. Метилоранж: 0,5 *г* растворяют в 50 *мл* горячей воды.
2. Метилрот: 1 *г* растворяют в 250 *мл* спирта и по растворении разбавляют водой до объема 500 *мл*.
3. Фенолфталеин: 5 *г* индикатора растворяют в 400 *мл* спирта и разбавляют водой до объема 500 *мл*.
4. Дифениламин: 1 *г* соли растворяют в 100 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84. Раствор должен быть бесцветным.
5. Индигокармин: 1 *г* соли растворяют в 100 *мл* горячей воды.
6. Конгорот: 1 *г* растворяют в 20 *мл* спирта и разбавляют водой. В раствор погружают фильтровальную бумагу, затем вынимают, сушат, режут узкими полосами и применяют как индикаторную бумагу.
7. Крахмал, 0,5%-ный раствор: 1 *г* крахмала смачивают водой, хорошо перемешивают и вливают при помешивании в 200 *мл* горячей воды. Затем кипятят прозрачный раствор 2—3 мин. При долгом стоянии раствор крахмала портится.

Некоторые указания по приготовлению разбавленных кислот

Химически чистые кислоты, применяемые при анализе для растворения металлов и сплавов, а также кислоты, употребляемые для промывания осадков, готовятся разбавлением крепких кислот водой в объемных отношениях.

Пример. 1) Азотная кислота (1 : 1): берут 500 *мл* азотной кислоты уд. в. 1,4 и приливают 500 *мл* воды.
2) Серная кислота, 20%-ная: берут 20 *мл* серной кислоты уд. в. 1,84 на 100 *мл* воды.
3) Соляная кислота (1:3): берут 100 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,19 и разбавляют ее 300 *мл* воды.
4) Уксусная кислота, 70%-ная: берут 70 *мл* ледяной уксусной кислоты на 100 *мл* воды. Так же поступают при приготовлении любой разбавленной кислоты упомянутой в тексте.

Проверка кислот на примеси

1. Присутствие азотной кислоты. Берут в пробирку немного кислоты (2—3 *мл*), разбавляют водой и по стенкам пробирки осторожно приливают дифениламин. Появление синего окрашивания свидетельствует о наличии азотной кислоты.

2. Присутствие серной кислоты. Берут в пробирку 2—3 *мл* испытуемой кислоты, разбавляют водой и приливают раствор хлористого бария. Белый осадок свидетельствует о наличии серной кислоты.

3. Присутствие соляной кислоты. Берут в пробирку 2—3 *мл* испытуемой кислоты, разбавляют водой, приливая 2 *мл* разбавленной азотной кислоты и 1 *мл* азотнокислого серебра. Белый творожистый осадок AgCl свидетельствует о наличии соляной кислоты.

4. Присутствие железа. Берут 50 *мл* кислоты, разбавляют водой, прибавляют 2 капли перекиси водорода, кипятят 5 мин. и приливают

роданистого аммония. Появление красного окрашивания свидетельствует о присутствии железа.

Проверка азотной кислоты на присутствие железа: берут 50 *мл* кислоты, добавляют 100 *мл* воды и осаждают аммиаком. Бурый осадок говорит о наличии железа. Его можно определить количественно, для этого отфильтровывают осадок, промывают, растворяют в горячей соляной кислоте и колориметрируют.

Регенерация некоторых реактивов

Очистка ртути. Ртуть очищают перегонкой в обыкновенной реторте или промыванием кислотами. Температура кипения ртути 358°. Во избежание аварий во время перегонки реторту помещают в большую фарфоровую чашку и нагревают на асбестовой сетке под тягой.

В лабораторной практике массового применения ртути удобнее очищать ртуть промыванием в высоком стеклянном сосуде Оствальда высотой 70 *см* и диаметром 3—3,5 *см*, снабженном в нижней части сифоном. Перед началом промывания в сосуд наливают столько чистой ртути, чтобы сифон, через который вытекает промытая ртуть, был целиком залит ею. Затем цилиндр наполняют 5%-ной азотной кислотой (40—50 *г* закиси ртути в 1 *л* кислоты).

Загрязненную ртуть предварительно промывают несколько раз дестиллированной водой, затем вливают в очистительный сосуд через воронку с сильно оттянутым одним или несколькими концами, так что ртуть попадает в кислоту в виде мельчайших распыленных капель. Ртуть пропускают через кислоту 4—5 раз. Затем в том же сосуде промывают ртуть водой и высушивают многократным фильтрованием через сухой фильтр с узким отверстием в конце. Чтобы удлинить путь капель ртути, стенки очистительного сосуда изготовляют различных типов с выступами внутри наподобие дефлегматора.

Регенерация серебра. Все растворы после определения хрома и марганца персульфатным методом собирают в общую большую склянку объемом 15—20 *л*. По мере накопления осадка хлористого серебра жидкость сливают, а осадок промывают несколько раз водой декантацией, сливая жидкость над осадком сифоном. Затем осадок переносят на фильтр, еще 2—3 раза промывают водой на фильтре и растворяют, обливая осадок нагретым аммиаком (1 : 1).

Фильтрат собирают в стакан емкостью приблизительно 300 *мл*. Опускают в стакан полоску меди и ставят на плиту. Умеренно, не доводя до кипения, нагревают 30—40 мин., причем все серебро выделяется в виде мелкого сероватого порошка. Отфильтровывают выделившийся осадок, промывают разбавленным теплым аммиаком и сушат на фильтре в сушильном шкафу. Счищают порошок серебра стеклянной палочкой и кисточкой в бюкс и взвешивают.

По извлечении металлического серебра его растворяют в азотной кислоте уд. в. 1,2 и после фильтрования оставляют в темном месте для кристаллизации.

Приготовление асбеста. Если нет волокнистого асбеста для тиглей Гуча, то его можно приготовить в лаборатории. Для этого берут асбестовую бумагу или шнур, расщепляют его на волокна, помещают в стакан, обливают соляной кислотой (1 : 1) и кипятят 1 час, доливая соляную кислоту по мере выпаривания. Когда асбест превратится в кашицу, кислоту сливают, наливают воду, кипятят, отбрасывают на воронку Бюхнера с фильтром и промывают хорошо водой с отсасыванием водоструйным насосом. После сушки и прокаливания асбест готов к употреблению. Асбест сохраняют в стеклянной банке с пробкой.

XIV. ТАБЛИЦЫ

ТАБЛИЦА ФАКТОРОВ (ДЛЯ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА)

Взвешено	Искомое соединение	Фактор	lg фактора	Взвешено	Искомое соединение	Фактор	lg фактора
Al_2O_3	Al	0,5291	0,72357—1	CuO	S	0,4029	0,60521—1
V_2O_5	V	0,5604	0,74834—1	TiO_2	Ti	0,5995	0,77779—1
WO_3	W	0,7931	0,89933—1	CO_2	C	0,2727	0,43573—1
Fe_2O_3	Fe	0,6994	0,84472—1	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	P	0,01654	0,21854—2
Fe	FeO	1,2862	0,10942	$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	P	0,01725	0,23681—2
Co	CoO	1,2715	0,10426	$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	P_2O_5	0,03949	0,59646—2
$CoSO_4$	Co	0,3804	0,58019—1	Cr_2O_3	Cr	0,6843	0,83522—1
SiO_2	Si	0,4672	0,66950—1	ZrO_2	Zr	0,7403	0,86939—1
$Mg_2P_2O_7$	Mg	0,2184	0,33923—1	ZrP_2O_7	Zr	0,3439	0,53642—1
$Mg_2P_2O_7$	MgO	0,3621	0,55879—1	BeO	Be	0,3605	0,55692—1
MgO	Mg	0,6032	0,78044—1	ZnO	Zn	0,8034	0,90493—1
$Mn_2P_2O_7$	Mn	0,3869	0,58761—1	SnO_2	Sn	0,7877	0,89636—1
$Mn_2P_2O_7$	MnO	0,4995	0,69868—1	$CdSO_4$	Cd	0,5392	0,73176—1
Cu	CuO	1,2517	0,09750	Nb_2O_5	Nb	0,6990	0,84452—1
CuO	Cu	0,7989	0,90250—1	CaO	Ca	0,7147	0,85412—1
Cu_2S	Cu	0,7986	0,90231—1	$Zn_2P_2O_7$	Zn	0,4289	0,63236—1
MoO_3	Mo	0,6667	0,82391—1	$PbMoO_4$	Pb	0,5643	0,75151—1
MoS_3	Mo	0,4996	0,69868—1	$PbSO_4$	Pb	0,6833	0,83461—1
Ni	NiO	1,2727	0,10471	PbO_2	Pb	0,8662	0,93812—1
$NiSO_4$	Ni	0,3792	0,57886—1	$PbCrO_4$	Pb	0,6411	0,80693—1
NiO	Ni	0,7858	0,89529—1	AgCl	Ag	0,7526	0,87656—1
NiC_8O_4	Ni	0,2032	0,30786—1	AgCl	Cl	0,2474	0,39340—1
$H_{14}N_4$	NiO	0,2586	0,41258—1				

ТАБЛИЦА ФАКТОРОВ ДЛЯ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА (ПЕРМАНГАНОМЕТРИЯ)

Искомый титр $KMnO_4$ на:	Фактор	lg фактора
Хром	0,3107	0,49234—1
Хромокись	0,4540	0,65706—1
Марганец	0,2952	0,47012—1
Железо закисное	1,2865	0,10942
Железо окисное	1,4298	0,15528
Ванадий	0,913	0,96047—1
Кальций	0,3588	0,55485—1
Натрий щавелево-кислый	1,2000	0,07918

Титр марганцевокислого калия устанавливают по железу в нормальных условиях. Для нахождения титра раствора $KMnO_4$ на определяемый перманганометрическим способом элемент (соединение) необходимо титр $KMnO_4$ по железу (см. методику определения марганца по методу Фольгарда-Вольфа) умножить на соответствующий фактор.

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС И ПРОЦЕНТНОЕ СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОТ ПРИ 20° *

% по весу	Удельный вес					% по весу	Удельный вес				
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	H_3PO_4	CH_3COOH		H_2SO_4	HNO_3	HCl	H_3PO_4	CH_3COOH
1	1,0051	1,00864	1,0032	1,0038	0,9996	51	1,4049	1,3160	—	—	1,0582
2	1,0118	1,00909	1,0082	1,0092	1,0012	52	1,4148	1,3219	—	—	1,0590
3	1,0184	1,01457	—	—	1,0025	53	1,4248	1,3278	—	—	1,0597
4	1,0250	1,02008	1,0181	1,0200	1,0040	54	1,4350	1,3336	—	—	1,0604
5	1,0317	1,02563	—	—	1,0055	55	1,4453	1,3393	—	1,379	1,0611
6	1,0385	1,03122	1,0279	1,0309	1,0069	56	1,4557	1,3449	—	—	1,0618
7	1,0453	1,0369	—	—	1,0083	57	1,4662	1,3505	—	—	1,0624
8	1,0522	1,0427	1,0376	1,0420	1,0097	58	1,4768	1,3560	—	—	1,0631
9	1,0591	1,0485	—	—	1,0111	59	1,4875	1,3614	—	—	1,0637
10	1,0661	1,0543	1,0474	1,0532	1,0125	60	1,4983	1,3667	—	1,426	1,0642
11	1,0731	1,0602	—	—	1,0139	61	1,5091	1,3719	—	—	1,0648
12	1,0802	1,0661	1,0574	1,0647	1,0154	62	1,5200	1,3769	—	—	1,0653
13	1,0874	1,0721	—	—	1,0168	63	1,5310	1,3818	—	—	1,0658
14	1,0947	1,0781	1,0675	1,0764	1,0182	64	1,5421	1,3866	—	—	1,0662
15	1,1020	1,0842	—	—	1,0195	65	1,5533	1,3913	—	1,475	1,0666
16	1,1094	1,0903	1,0776	1,0884	1,0209	66	1,5645	1,3959	—	—	1,0671
17	1,1168	1,0964	—	—	1,0223	67	1,5760	1,4004	—	—	1,0675
18	1,1243	1,1025	1,0878	1,1008	1,0236	68	1,5874	1,4048	—	—	1,0678
19	1,1318	1,1088	—	—	1,0250	69	1,5989	1,4091	—	—	1,0682
20	1,1394	1,1150	1,0980	1,1134	1,0263	70	1,6105	1,4134	—	1,526	1,0685
21	1,1471	1,1213	—	—	1,0276	71	1,6221	1,4176	—	—	1,0687
22	1,1548	1,1276	1,1083	1,1263	1,0288	72	1,6338	1,4218	—	—	1,0690
23	1,1626	1,1340	—	—	1,0301	73	1,6455	1,4258	—	—	1,0693
24	1,1704	1,1404	1,1187	1,1394	1,0313	74	1,6574	1,4298	—	—	1,0694
25	1,1783	1,1469	—	—	1,0326	75	1,6692	1,4337	—	1,579	1,0696
26	1,1862	1,1534	1,1290	1,1529	1,0338	76	1,6810	1,4375	—	—	1,0698
27	1,1942	1,1600	—	—	1,0349	77	1,6927	1,4413	—	—	1,0699
28	1,2023	1,1666	1,1392	1,1665	1,0361	78	1,7043	1,4450	—	—	1,0700
29	1,2104	1,1733	—	—	1,0372	79	1,7158	1,4486	—	—	1,0700
30	1,2188	1,1800	1,1493	1,1805	1,0384	80	1,7272	1,4521	—	1,633	1,0700
31	1,2267	1,1867	—	—	1,0395	81	1,7383	1,4555	—	—	1,0699
32	1,2349	1,1934	1,1693	—	1,0406	82	1,7491	1,4589	—	—	1,0698
33	1,2432	1,2002	—	—	1,0417	83	1,7594	1,4622	—	—	1,0696
34	1,2515	1,2071	1,1691	—	1,0428	84	1,7693	1,4655	—	—	1,0693
35	1,2599	1,2140	—	1,216	1,0438	85	1,7786	1,4686	—	1,689	1,0689
36	1,2674	1,2205	1,1789	—	1,0449	86	1,7882	1,4716	—	—	1,0685
37	1,2769	1,2270	—	—	1,0459	87	1,7951	1,4745	—	—	1,0680
38	1,2855	1,2335	1,1885	—	1,0469	88	1,8022	1,4773	—	—	1,0675
39	1,2941	1,2399	—	—	1,0479	89	1,8087	1,4800	—	—	1,0668
40	1,3028	1,2468	1,1980	1,254	1,0488	90	1,8144	1,4826	—	1,746	1,0661
41	1,3116	1,2527	—	—	1,0498	91	1,8195	1,4850	—	—	1,0652
42	1,3205	1,2591	—	—	1,0507	92	1,8240	1,4873	—	1,770	1,0643
43	1,3294	1,2655	—	—	1,0516	93	1,8279	1,4892	—	—	1,0632
44	1,3384	1,2719	—	—	1,0525	94	1,8312	1,4912	—	1,794	1,0619
45	1,3476	1,2783	—	1,293	1,0534	95	1,8337	1,4932	—	—	1,0605
46	1,3569	1,2847	—	—	1,0542	96	1,8365	1,4952	—	1,819	1,0588
47	1,3663	1,2911	—	—	1,0551	97	1,8364	1,4974	—	—	1,0570
48	1,3758	1,2975	—	—	1,0559	98	1,8361	1,5008	—	1,844	1,0549
49	1,3854	1,3040	—	—	1,0567	99	1,8342	1,5056	—	—	1,0524
50	1,3951	1,3100	—	1,335	1,0575	100	1,8305	1,5129	—	1,870	1,0498

[1] Взято из „International Critical Tables", т. III, Mc. Graw — Hill Book C° Inc. (1928).

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС И ПРОЦЕНТНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ ПРИ 20°[1]

% по весу	Удельный вес			% по весу	Удельный вес		
	KOH[2]	NaOH	NH_3		KOH[2]	NaOH	NH_3
1	1,0083	1,0095	0,9939	26	1,2489	1,2848	0,9040
2	1,0175	1,0207	0,9895	27	1,2592	—	—
3	1,0267	1,0318	—	28	1,2695	1,3064	0,8980
4	1,0359	1,0428	0,9811	29	1,2800	—	—
5	1,0452	1,0538	—	30	1,2905	1,3279	0,8920
6	1,0544	1,0648	0,9730	31	1,3010	—	—
7	1,0637	1,0758	—	32	1,3117	1,3490	—
8	1,0730	1,0869	0,9651	33	1,3224	—	—
9	1,0824	1,0979	—	34	1,3331	1,3696	—
10	1,0918	1,1089	0,9575	35	1,3440	—	—
11	1,1013	—	—	36	1,3549	1,3900	—
12	1,1108	1,1009	0,9501	37	1,3659	—	—
13	1,1203	—	—	38	1,3769	1,4101	—
14	1,1299	1,1530	0,9430	39	1,3879	—	—
15	1,1396	—	—	40	1,3991	1,4300	—
16	1,1493	1,1751	0,9362	41	1,4103	—	—
17	1,1590	—	—	42	1,4215	1,4494	—
18	1,1688	1,1972	0,9295	43	1,4329	—	—
19	1,1786	—	—	44	1,4443	1,4685	—
20	1,1884	1,2191	0,9229	45	1,4558	—	—
21	1,1984	—	—	46	1,4673	1,4873	—
22	1,2083	1,2411	0,9164	47	1,4790	—	—
23	1,2184	—	—	48	1,4907	1,5065	—
24	1,2285	1,2629	0,9101	49	1,5025	—	—
25	1,2387	—	—	50	1,5143	—	—

НОРМАЛЬНЫЕ ВЕСА НАИБОЛЕЕ УПОТРЕБИТЕЛЬНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Вещество	Число окислительных эквивалентов	M	N	Вещество	Число окислительных эквивалентов	M	N
Cl_2	2	70,92	35,46	CrO_3	3	100,01	33,33
Br_2	2	159,84	79,92	H_2CrO_4	3	118,01	39,33
J_2	2	253,84	126,92	K_2CrO_4	3	194,17	64,72
NaClO	2	74,46	37,23	$K_2Cr_2O_7$	6	294,20	49,03
KClO	2	90,56	45,28	$K_2S_2O_8$	2	270,24	135,12
$Ca(OCl)_2$	4	143,00	35,75	$(NH_4)_2S_2O_8$	2	228,22	114,11
NaBrO	2	118,90	59,45	H_2O_2	2	34,02	17,01
KBrO	2	135,02	67,51	O_3	2	48,00	24,00
$KClO_3$	6	122,56	20,44	Fe_2O_3	2	159,68	79,84
$KBrO_3$	6	167,00	27,83	$FeCl_3$	1	162,24	162,22
KJO_3	6	214,00	35,671	Sb_2O_5	4	323,52	80,88
HJO_3	6	175,93	29,31	$K_3Fe(CN)_6$	1	329,08	329,08
$KMnO_4$	5	158,01	31,60	Pb_3O_4	2	685,69	342,84
$KMnO_4$	3	158,01	52,68	PbO_2	2	239,20	119,60
MnO_2	2	86,93	43,47				

[1] Взято из „International Critical Tables", т. III, Mc.Graw — Hill Book C°, Inc. New York (1928).

[2] Уд. в. $\frac{15°}{4°}$.

НОРМАЛЬНЫЕ ВЕСА НАИБОЛЕЕ УПОТРЕБИТЕЛЬНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Вещество	Число окислительных эквивалентов	M	N	Вещество	Число окислительных эквивалентов	M	N
KJ	1	166,02	166,02	$C_2H_2O_4$	2	90,02	45,01
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	1	248,22	248,22	H_2O_2	2	34,02	17,01
H_2SO_3	2	82,06	41,03	HNO_2	2	47,02	23,51
Na_2SO_3	2	126,07	63,03	$NaNO_2$	2	69,00	34,50
$NaHSO_3$	2	104,08	52,04	KNO_2	2	85,07	42,53
H_2S	2	34,06	17,03	Cu_2O	2	143,14	71,57
As_2O_3	4	197,82	49,46	CuCl	1	99,03	99,03
Fe	1	55,84	55,84	Sb_2O_3	4	291,56	72,89
FeO	1	71,84	71,84	$SbCl_3$	2	228,14	114,07
$FeSO_4$	1	151,91	151,91	SnO	2	134,70	67,35
$O_4 \cdot 7H_2O$	1	277,91	277,91	$SnCl_2$	2	189,62	94,81
$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	1	391,98	391,98	$K_4Fe(CN)_6$	1	368,24	368,24
$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	2	126,05	63,02				

НОРМАЛЬНЫЕ ВЕСА ВЕЩЕСТВ, НАИБОЛЕЕ УПОТРЕБЛЯЕМЫХ ПРИ АЦИДИМЕТРИИ

Вещество	Количество эквивалентов в молекуле	M	N
HCl	1	36,46	36,46
H_2SO_4	2	98,06	49,03
HNO_3	1	63,01	63,01
Щавелевая кислота $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	2	126,05	63,02
$C_2H_2O_4$	2	90,02	45,01
Янтарная кислота $C_4O_4H_6$	2	118,05	59,02
Уксусная кислота	1	60,03	60,03
Фосфорная кислота:			
в присутствии метилоранжа	1	98,06	98,02
в присутствии фенолфталеина	2	98,02	49,01
B_2O_3 в присутствии фенолфталеина	2	69,64	34,82
Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в присутствии метилоранжа	2	381,44	190,72
KOH	1	56,11	56,11
NaOH	1	40,01	40,01
NH_4OH	1	35,05	35,05
NH_3	1	17,03	17,03
Na_2CO_3 в присутствии фенолфталеина	1	106,00	106,00
Na_2CO_3 в присутствии метилоранжа	2	106,00	53,00
$NaHCO_3$	1	84,00	84,00
K_2CO_3 в присутствии фенолфталеина	1	138,20	138,20
K_2CO_3 в присутствии метилоранжа	2	138,20	69,10

3. ТАБЛИЦА ФАКТОРОВ ДЛЯ РАСЧЕТА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ШЛАКОВ

№ по пор.	Найдено	Ищут	Фактор	lg фактора
1	2	3	4	5
1	Fe_2O_3	Fe	0,6994	0,84472—1
2	Fe_2O_3	FeO	0,8998	0,95415—1
3	P	P_2O_5	2,29	0,35984
4	V	V_2O_5	1,79	0,25285
5	V_2O_5	V	0,5604	0,74850—1
6	Cr	Cr_2O_3	1,4616	0,16478
7	Ti	TiO_2	1,67	0,22221
8	TiO_2	Ti	0,5995	0,77779—1
9	$Ti_2P_2O_9$	TiO_2	0,5294	0,72378—1
10	TiO_2	$Ti_2P_2O_9$	1,889	0,27623
11	Cu	CuO	1,2517	0,09750
12	CuO	Cu	0,7989	0,90250—1
13	CuO	S	0,4030	0,60521—1
14	Mo	MoO_3	1,50	0,17609
15	MoO_3	Mo	0,6667	0,82391—1
16	$PbMoO_4$	Mo	0,2614	0,41736—1
17	$PbMoO_4$	MoO_3	0,3921	0,59340—1
18	Co	Co_3O_4	1,3619	0,13414
19	Co	CoO	1,2713	0,10426
20	Co SO_4	CoO	0,4836	0,68449—1
21	Co_3O_4	Co	0,7344	0,86598—1
22	Ni	NiO	1,2727	0,10471
23	CaO	Ca	0,7146	0,85409—1
24	Ca	CaO	1,3992	0,14588
25	CaO	CaF_2	1,3923	0,14373
26	CaF_2	F	0,4867	0,68730—1
27	$Mg_2P_2O_7$	Mg	0,2184	0,33928—1
28	MgO	Mg	0,6032	0,78044—1
29	$Mg_2P_2O_7$	MgO	0,3621	0,056879—1
30	Mg	MgO	1,67	0,22272
31	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	0,6379	0,80475—1
32	WO_3	W	0,7931	0,89933—1
33	CO_2	C	0,2727	0,43569—1
34	CO_2	$CaCO_3$	2,2745	0,35689
35	C	CaC_2	2,6700	0,42651
36	$Mn_3P_2O_7$	Mn	0,3869	0,58768—1
37	$Mn_2P_2O_7$	MnO	0,4996	0,69808—1
38	Mn	Mn_3O_4	1,3883	0,14251
39	Mn	MnO	1,29	0,11059
44	$AlPO_4$	Al_2O_3	0,4178	0,62099—1
45	Al	Al_2O_3	1,89	0,27646
46	Al_2O_3	Al	0,5291	0,72354—1
47	ZrP_2O_7	ZrO_2	0,464	0,66652—1
48	ZrP_2O_7	Zr	0,3439	0,53643—1
49	ZrO_2	Zr	0,7403	0,86941—1
50	Zr	ZrO_2	1,3508	0,13059—1
51	S	SO_3	2,50	0,39794
52	$BaSO_4$	SO_3	0,3429	0,53518—1
53	$BaSO_4$	S	0,1373	0,13767—1
54	Nb	Nb_2O_5	1,4305	0,15548
55	SiO_2	Si	0,4672	0,66950—1
56	Si	SiO_2	2,1404	0 33053
57	Cr_2O_3	Cr	0,6843	0,83522—1
58	Cr_2O_3	CrO_3	1,3157	0,11917

Атомные веса на 1939 г. (по данным Международный комиссии)

Название	Символ	Атомный вес	Название	Символ	Атомный вес
Азот	N	14,008	Неодим	Nd	144,27
Актиний	Ac	227,00	Неон	Ne	20,183
Алюминий	Al	26,97	Никель	Ni	58,69
Аргон	Ar	89,944	Ниобий	Nb	92,91
Барий	Ba	137,36	Олово	Sn	118,70
Бериллий	Be	9,02	Осмий	Os	191,50
Бор	B	10,82	Палладий	Pd	106,70
Бром	Br	79,916	Платина	Pt	195,23
Ванадий	V	50,95	Празеодим	Pr	140,92
Висмут	Bi	209,00	Протактиний	Pa	231,00
Водород	H	1,0078	Радий	Ra	226,05
Вольфрам	W	184,00	Радон	Rn	222,00
Гадолиний	d	157,30	Рений	Re	186,31
Галлий	Ga	69,72	Родий	Rh	102,91
Гафний	Hf	178,60	Рутений	Ru	101,70
Гелий	He	4,002	Ртуть	Hg	200,61
Германий	Ge	72,60	Рубидий	Rb	85,44
Гольмий	Ho	163,50	Свинец	Pb	207,21
Диспрозий	Dy	162,46	Самарий	Sm	150,43
Европий	Eu	152,00	Селен	Se	78,96
Железо	Fe	55,84	Серебро	Ag	107,88
Золото	Au	197,20	Сера	S	32,06
Индий	In	114,76	Скандий	Sc	45,10
Иридий	Ir	193,10	Стронций	Sr	87,63
Иод	I	126,92	Сурьма	Sb	121,76
Иттербий	Ib	173,50	Таллий	Tl	204,39
Иттрий	Y	88,92	Теллур	Te	127,61
Кадмий	Cd	112,41	Туллий	Tu	169,40
Калий	K	39,096	Торий	Th	232,12
Кальций	Ca	40,08	Титан	Ti	47,90
Кислород	O	16,00	Тантал	Ta	180,88
Кобальт	Co	58,94	Тербий	Tb	159,20
Кремний	Si	28,06	Углерод	C	12,01
Криптон	Kr	83,70	Уран	U	238,07
Ксенон	Xe	131,30	Фосфор	P	31,02
Лантан	La	138,92	Фтор	F	19,00
Литий	Li	6,94	Хлор	Cl	35,457
Лютеций	Lu	175,00	Хром	Cr	52,01
Магний	Mg	24,32	Цезий	Cs	132,91
Марганец	Mn	54,93	Церий	Ce	140,13
Медь	Cu	63,57	Цинк	Zn	65,38
Молибден	Mo	96,00	Цирконий	Zr	91,22
Мышьяк	As	74,93	Эрбий	Er	167,64
Натрий	Na	22,997			

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

I. Анализ легких сплавов 5

1. Анализ металлического алюминия . . . . . —
2. Анализ сплавов типа дуралюмин 11
3. Анализ алюминиевых сплавов типа 220 25
4. Анализ сплавов типа силумин 28
5. Анализ магниевых сплавов 39

II. Анализ бронз 51

1. Анализ бронзы БАЖН . . . . . —
2. Анализ бронзы БАЖМ 55
3. Анализ бронзы БАЖ 56
4. Анализ свинцовистой бронзы 58
5. Анализ латуни 61

III. Анализ лигатур 68

1. Анализ алюминиево-титановых лигатур . . . . . —
2. Анализ алюминиево-медных лигатур 70
3. Анализ алюминиево-марганцевых лигатур 72
4. Анализ алюминиево-железных лигатур 73
5. Анализ алюминиево-бериллиевых лигатур 74
6. Анализ алюминиево-кремнистых лигатур . . . . . —

IV. Анализ сталей и чугунов 75

1. Взятие пробы . . . . . —
2. Качественные реакции для определения наличия легирующих элементов в сталях 77
3. Определение кремния 80
4. Определение углерода 83
5. Определение марганца 89
6. Определение фосфора 97
7. Определение серы 104
8. Определение хрома 109
9. Определение никеля 115
10. Определение вольфрама 120
11. Определение ванадия 126
12. Определение меди 130
13. Определение титана 135
14. Определение кобальта 140
15. Определение молибдена 143
16. Определение алюминия 150
17. Определение бериллия 156
18. Определение циркония 159
19. Определение ниобия 161
20. Определение мышьяка 165
21. Применение хлорной кислоты в анализе сталей 169
22. Анализ чугуна 174

585

Стр.

V. Анализ ферросплавов и шлаков 179

А. Анализ специальных сплавов . . . . . —

1. Анализ стеллитов . . . . . —
2. Анализ сплава видна-победит 191
3. Анализ нихрома 195
4. Анализ фехраля 200

Б Анализ ферросплавов . . . . . —

1. Взятие пробы . . . . . —
2. Анализ ферросилиция и металлического кремния 202
3. Анализ феррохрома и металлического хрома 210
4. Анализ ферромолибдена и металлического молибдена 219
5. Анализ ферротитана 226
6. Анализ ферромарганца и металлического марганца 233
7. Анализ феррованадия 240
8. Анализ ферровольфрама и металлического вольфрама 247
9. Анализ ферроалюминия 252
10. Анализ металлического кобальта 255
11. Анализ металлического никеля 261

В. Анализ шлаков 263

1. Анализ обыкновенных шлаков 264
2. Анализ специальных шлаков 282

VI. Анализ электролитных ванн 288

1. Определение натрия, хлора и pH в никелевых электролитных ваннах . —
2. Определение меди, углекислого натрия и свободного цианида в медно-щелочной цианистой ванне 291
3. Анализ меднокислой ванны на содержание меди и свободной серной кислоты 295
4. Определение свободного цианa, едкого калия и карбоната калия в серебряной ванне 300
5. Определение глицерина в ванне анодного окисления 303
6. Определение карбонатов и цианидов в химически чистом цианистом калии 305
7. Определение общего цианa, едкой щелочи, цинка, меди и железа в цинковой цианистой ванне блестящего цинкования 307
8. Определение цинка, борной кислоты, железа, меди и ионов SO_4'' в кислой цинковой ванне 315
9. Анализ ванны анодного окисления на содержание алюминия, магния, железа, меди и свободной серной кислоты 323
10. Определение железа, меди, никеля, борной кислоты и ионов SO_4 в растворе никелевой ванны 327
11. Определение шестивалентного хрома, трехвалентного хрома, железа и серной кислоты в хромовой электролитной ванне 330
12. Определение едкого натра, нитрита и нитрата в ванне воронения . . . 332
13. Определение серебра, свинца и свободного цианa в серебряно-свинцовой ванне, потенциометрическим методом 336

VII. Микрохимический анализ легких и цветных металлов и сплавов 340

А. Качественный микрохимический анализ легких металлов и сплавов 341

1. Общая часть . . . . . —
Техника работы . . . . . —
Аппаратура 342
Реактивы и их приготовление 343

2. Анализ металлического алюминия, магния и их сплавов 346

Открытие меди . . . . . —
Открытие магния 348
Открытие железа 350
Открытие цинка 351
Открытие марганца 352
Открытие кадмия . . . . . —
Открытие никеля 354
Открытие титана . . . . . —
Открытие алюминия 355
Открытие фосфора 356

Стр.

Открытие калия 357
Открытие кальция 358
Открытие натрия . . . . . —
Открытие олова 359

3. Анализ цветных сплавов: бронз, латуней, баббитов, литатур и др. . . . 360

Открытие меди . . . . . —
Открытие олова . . . . . —
Открытие сурьмы . . . . . —
Открытие висмута 361
Открытие железа . . . . . —
Открытие цинка . . . . . —
Открытие никеля 362
Открытие титана . . . . . —
Открытие свинца 363
Открытие марганца . . . . . —
Открытие алюминия . . . . . —

Б. Количественный микрохимический анализ легких металлов и сплавов . . . 364

1. Общая часть . . . . . —
Методы работы . . . . . —
Отбор средней пробы 367
Реактивы и их приготовление . . . . . —
2. Алюминиевые сплавы 371
Определение меди . . . . . —
Определение железа 372
Определение марганца 374
Определение цинка 375
Определение кадмия 376
Определение натрия . . . . . —
Определение калия 377
Определение кальция 379
Определение хлора 380
3. Магниевые сплавы 381
Определение меди . . . . . —
Определение железа . . . . . —
Определение цинка . . . . . —
Определение марганца 382
Определение алюминия . . . . . —
Определение калия 383
Определение натрия . . . . . —
Определение кальция 384
Определение хлора 385
Определение кадмия . . . . . —

В. Методы сортировки металлов и сплавов на деталях при помощи капельных реакций 385

VIII. Потенциометрия 390

1. Общие принципы потенциометрического титрования . . . . . —
2. Электроды 391
Электроды, применяемые при реакциях осаждения и комплексообразования . . . . . —
Электроды, применяемые при реакциях нейтрализации 396
Электроды, применяемые при реакциях окисления-восстановления . . . 400
Электроды сравнения 402
Биметаллические системы электродов 403
3. Техника потенциометрического титрования 404
Компенсационный метод Поггендорфа . . . . . —
Некомпенсационный метод 407
4. Инструкции 408
Потенциометрическое определение железа в алюминиевых сплавах типа дуралюмин . . . . . —
Потенциометрическое определение железа и меди в алюминиевых сплавах типа дуралюмин 408
Потенциометрическое определение алюминия в магниевых сплавах (типа электрон) 409
Быстрый потенциометрический метод определения алюминия в электронах 413
415

Стр.

Потенциометрическое определение хрома в сталях 417
Потенциометрическое определение хрома в присутствии ванадия 419
Потенциометрическое определение ванадия 420
Потенциометрическое определение марганца в сталях 421
Потенциометрическое определение молибдена в сталях 423

IX. Внутренний электролиз 426

1. Общая часть . . . . . —
2. Инструкции 427
Определение меди в алюминиевых сплавах типа дуралюмин . . . . . —
Определение меди в силуминах . . . . . —
Определение меди в магниевых сплавах 428
Определение меди в металлическом кобальте . . . . . —
Определение меди в сталях и чугунах 429

X. Полярография 431

1. Сущность и особенности полярографического метода и применение его в анализе металлов . . . . . —
2. Анализ сталей 447
Определение хрома в сталях 449
Определение молибдена в сталях 450
Определение свинца в сталях 452
3. Анализ магниевых сплавов . . . . . —
Определение меди и цинка в электроне . . . . . —
Определение меди и цинка в металлическом магнии 453
Определение железа в металлическом магнии 454
Определение алюминия в магниевых сплавах 455
4. Анализ алюминиевых сплавов 456
Анализ алюминиевых сплавов на содержание цинка . . . . . —
Определение малых количеств цинка в сплавах типа дуралюмин . . . 457
Определение цинка в алюминиевых сплавах . . . . . —
Определение меди в алюминиевых сплавах 458
Определение примесей в металлическом алюминии 458
Определение свинца в алюминиевых сплавах 459
Определение свинца в металлическом кобальте или никеле . . . . . —
Определение свинца в металлическом кобальте при содержании его в тысячных долях процента . . . . . —
5. Анализ бронз и латуней 460
Определение цинка в бронзах БАЖМ и БАЖ 460
Определение свинца и железа . . . . . —

XI. Спектральный анализ металлов и сплавов 462

1. Спектральный метод, его сущность и применение . . . . . —
2. Источники возбуждения . . . . . —
3. Спектральные приборы 472
4. Эталоны и образцы 503
5. Размещение спектральных приборов и оборудования в лаборатории . . . 506
6. Качественный спектральный анализ 508
7. Количественный спектральный анализ 510
Полуколичественный метод сортировки материалов 512
Количественный анализ сталей визуальным методом на стилометре . . 519
Метод фотометрического интерполирования 528
Объективный метод 539
8. Спектральный анализ легированных сталей фотографическим путем . . 545
9. Анализ стеллитов на железной основе 547
10. Определение алюминия в металлическом хроме . . . . . —
11. Сравнение различных методов спектрального анализа 549
12. Влияние различных факторов на точность спектрального анализа . . . 551
13. Некоторые правила безопасной работы и промышленной санитарии в лабораториях спектрального анализа 561

XII. Титрованные растворы 566

XIII. Рабочие растворы 573

XIV. Таблицы 579

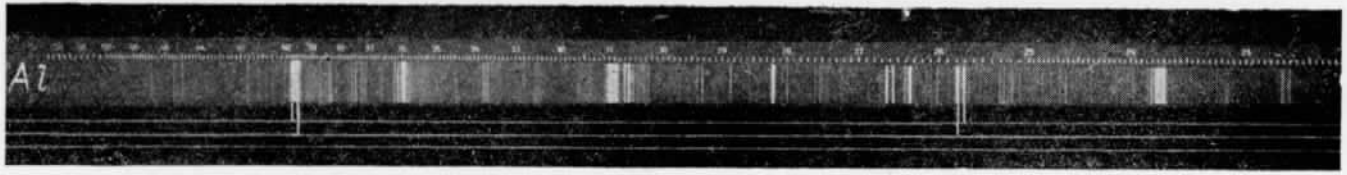
Приложения. Спектрограммы (вкладка в конце книги)

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

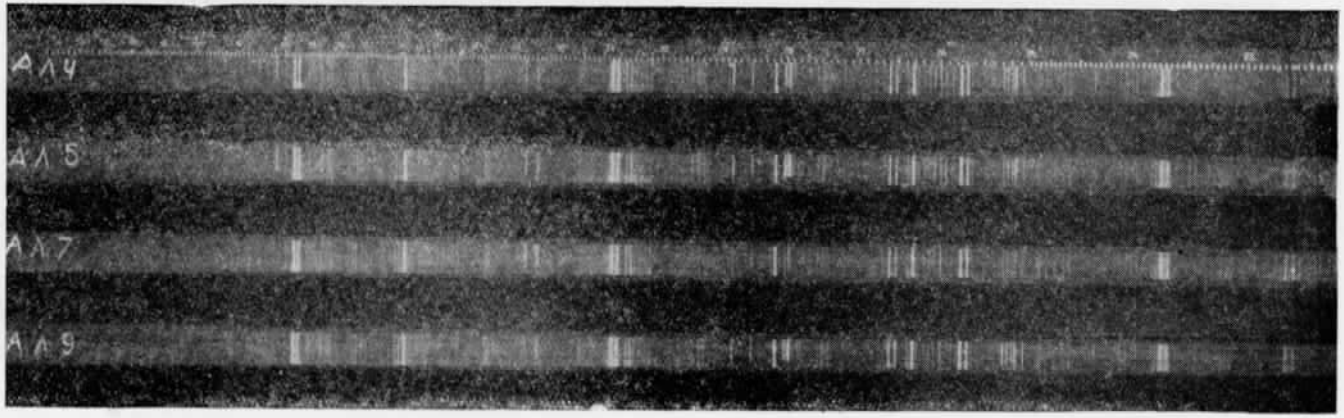
Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
12	2 снизу	$\%\,Cu = \frac{a}{b}$	$T_{Cu} = \frac{a}{b}$	авт.
86	2 графа	0,966	0,965	тип.
	табл. 6, 7, 8 строки сверху	0,965 0,950	0,960 0,956	
97	13 снизу (в части тиража)	$MgPO_7$	$Mg_2P_2O_7$	"
232	19 сверху	К фильтру приливают	К фильтрату приливают	корр.
245	20 снизу	N_2SO_3	Na_2SO_3	"
258	13 сверху	в печи Мора	в печи Марса	тип.
316	7 сверху	0,2 г $K_3Ee(CN)_6$	0,2 г $K_3Fe(CN)_6$	корр.
323	24 и 25 снизу	b — количество раствора роданистого калия и азотнокислого серебра	b — количество раствора роданистого калия	авт.
360	12 снизу	$Sb^V + 2J' = Sb'' + J_2$	$Sb^V + 2J' = Sb''' + J_2$	тип.
377	14 сверху	$NaZn(UO_2)_3(CH_3 \cdot COO)_9H_2O$	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 6H_2O$	авт.
377	1 снизу	$K_3Na\,[Co(NO_2)_6]\,6H_2O$	$K_2Na\,[Co(NO_2)_6]\,H_2O$	авт.
401	табл. 13 2 сверху	$PbO_2^{++} + 4H^+ \ldots$	$PbO_2^{++} + 4H^+ \ldots$	тип.
402	15 снизу	Cl·	Cl′	тип.
403	7 сверху	$Hg\,[Hg_2SO_4]\,2N \cdot H_2SO_4$	$Hg\,[Hg_2SO_4]\,2NH_2SO_4$	авт.
412	24 сверху	F··· в F··	Fe··· в Fe··	тип.
414	9 сверху	Fe′′′ и Fe″	Fe··· и Fe··	тип.
421	1 снизу	$4HMnO_4 + 10H_3AsO_4 \ldots$	$4HMnO_4 + 10H_3AsO_3 \ldots$	авт.
417	22 "	$FeSO_4(NH_4)\,SO_4 \cdot 6H_2O$	$FeSO_4(NH_4)_2\,SO_4 \cdot 6H_2O$	"
423	15 "	раствор хлористого натрия до гидроокиси	раствор едкого натра до воды	"
444	1 сверху			"
445	16 "	В схеме прибора (фиг. 79)	В схеме прибора (фиг. 68)	"
447	6 "	0,10—0,34 V	0,10—0,54 V	"
461	12 снизу	Hogn	Hohn	тип.
510	24 25 сн зу	в исследующем спектре	в исследуемом спектре	корр.
510	табл. 19 3 колонка 3 строка снизу	+	—	авт.
515	18 снизу	никеля, железа и кремния, а в магниевых сплавах — алюминия и марганца	никеля и кремния, а в магниевых сплавах — алюминия, марганца и цинка	"
517	24 и 25 сверху	Исключить две строки		"
517	28 снизу	~0,8—1,0	~1,0	"
518	Табл. 25 графа Al 4 снизу	+	++	"
519	1, 2 сверху	Для определения железа постоянным электродом служит электролитическая медь	Исключить эти слова	"
522	25 снизу	10—12% C	10—12% C	корр.
534	Табл. 36 6 графа 2 с низу	0,8	0,38	тип.
542	Табл. 41 4 графа 4, 6 18 сверху	A	Al	тип.
574	27 свер у	10 кг соли	10 г соли	корр.
582	1 графа 11 строка сверху	$\cdot 7H_2O$	$FeSO_4 \cdot H_2O$	тип.
583	26 снизу 5 графа	0,055879—1	0,53879—1	авт.
584	13 сверху 2 графа	d	Gd	тип.

СПЕКТРОГРАММЫ

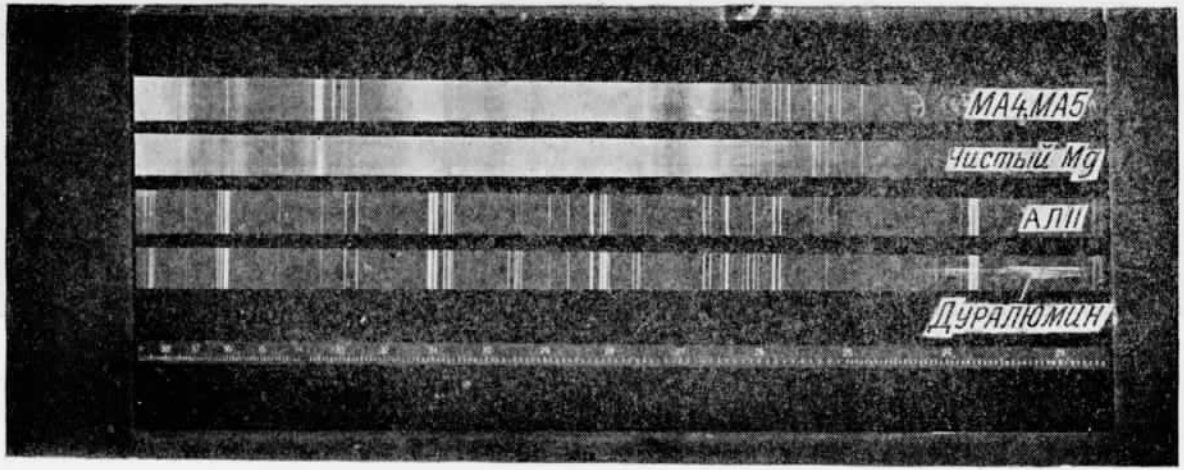
Инв. №



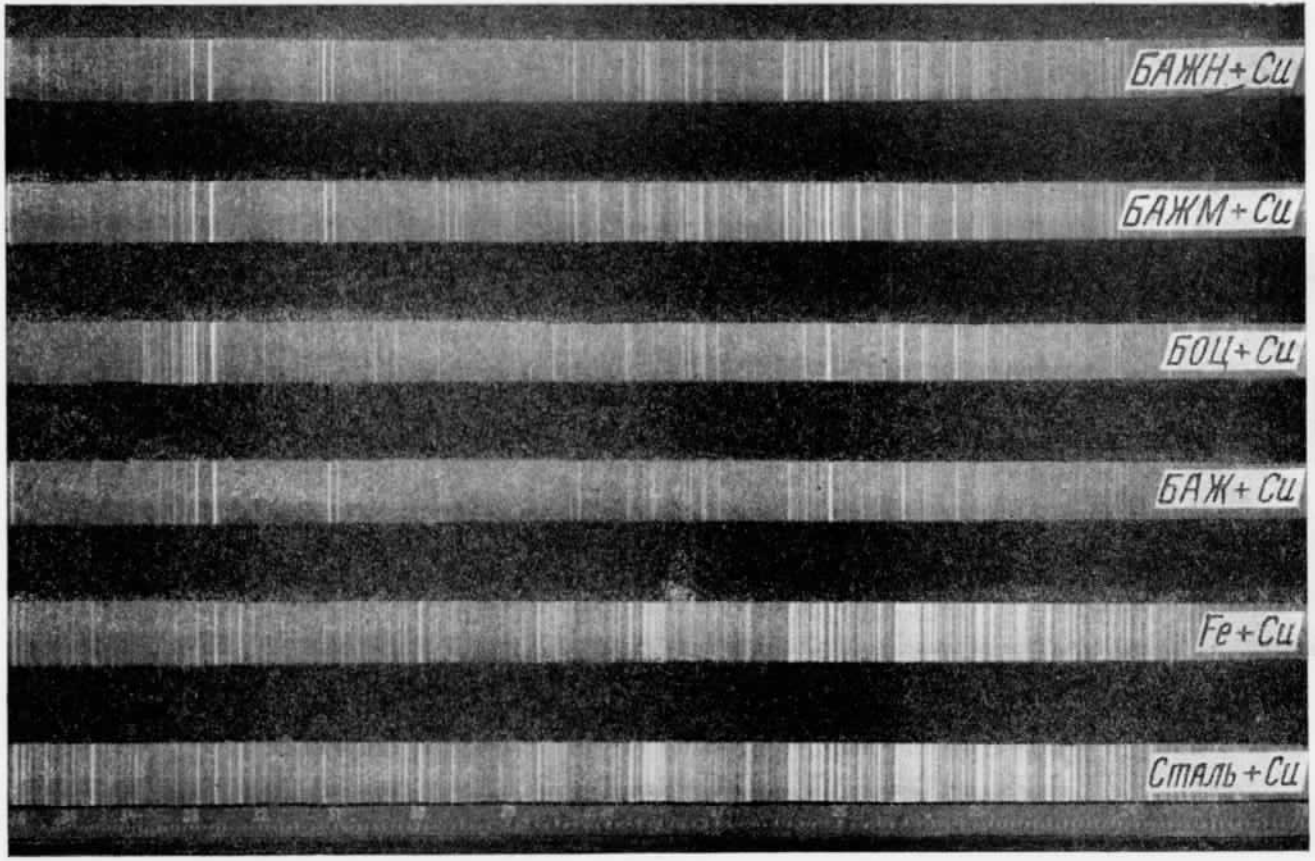
Фиг. 166.



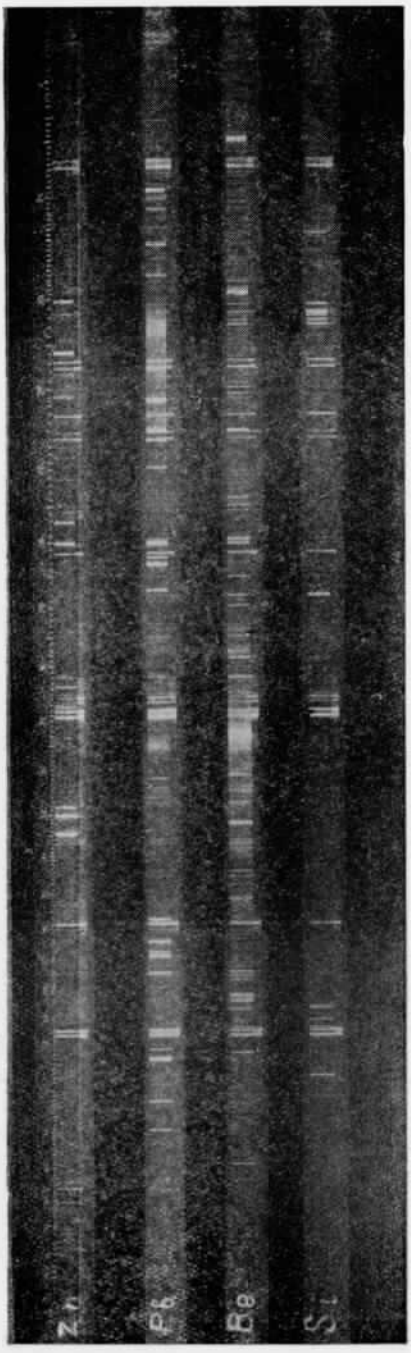
Фиг. 167.



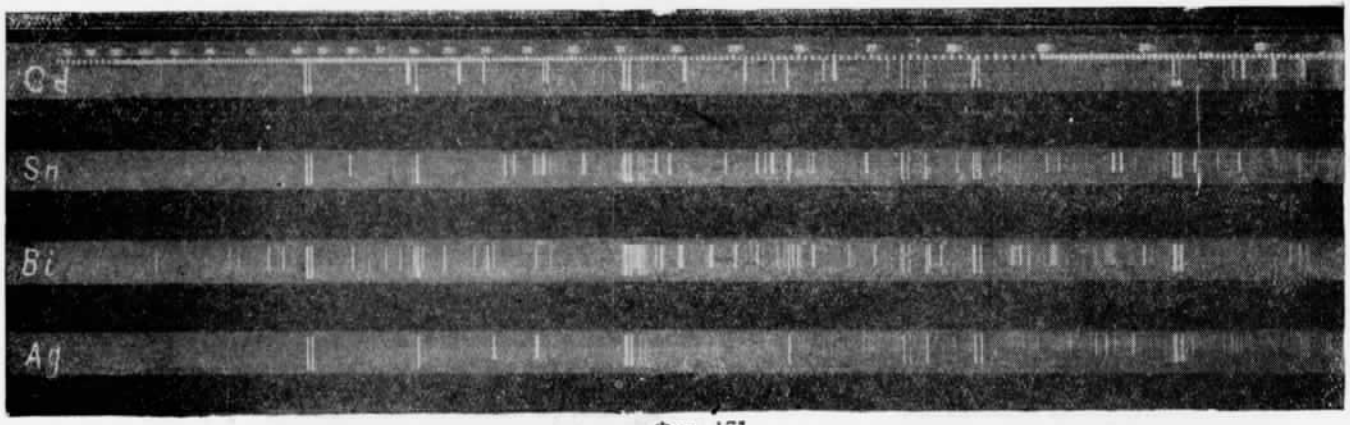
Фиг. 168.



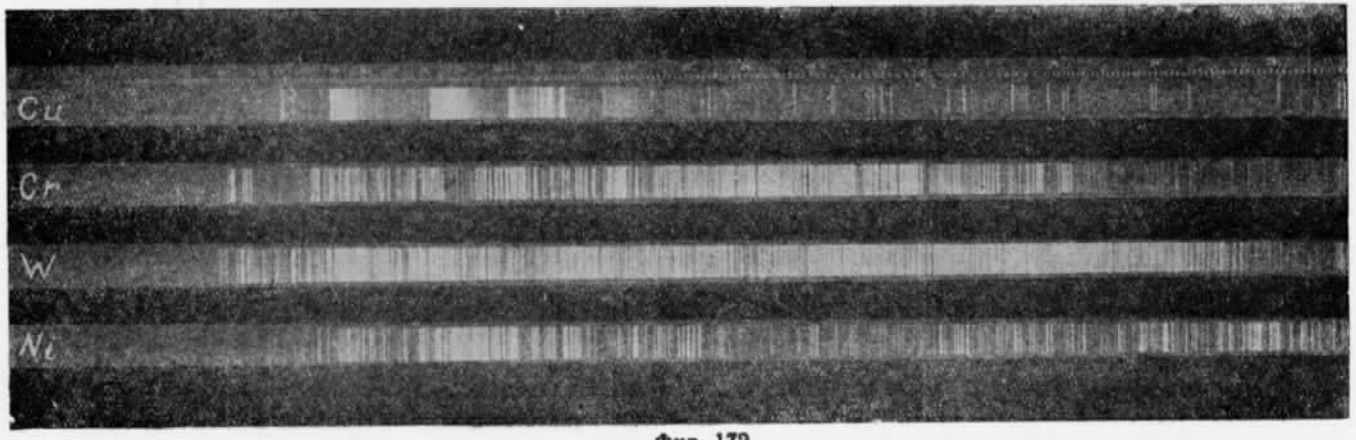
Фиг. 169



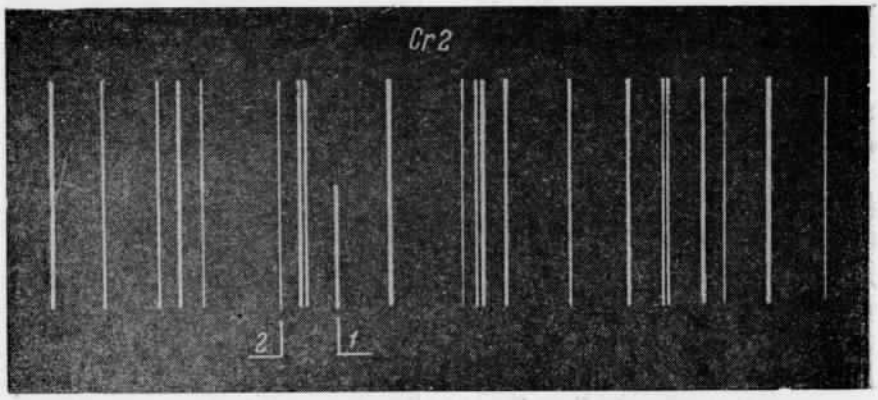
Фиг. 170.



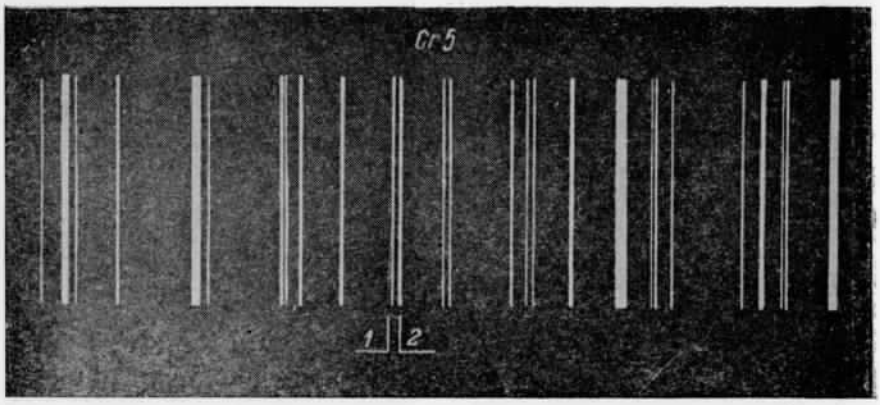
Фиг. 171.



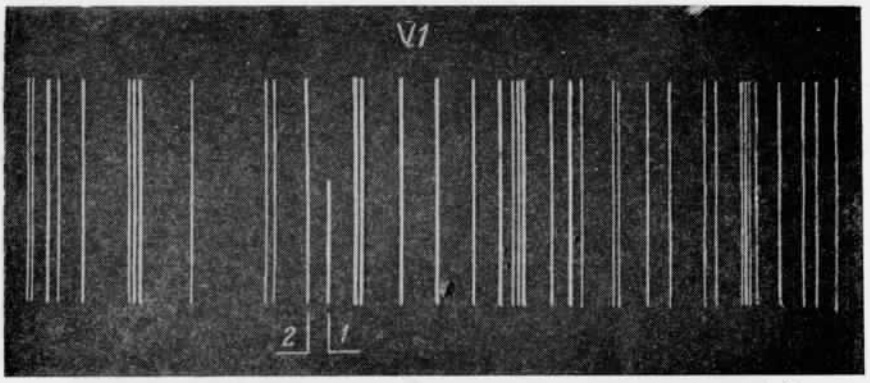
Фиг. 172.



Фиг. 173.
1 = 2 Cr следы (0,1 — 0,3%); 1 > 2 См. гр. Cr 3

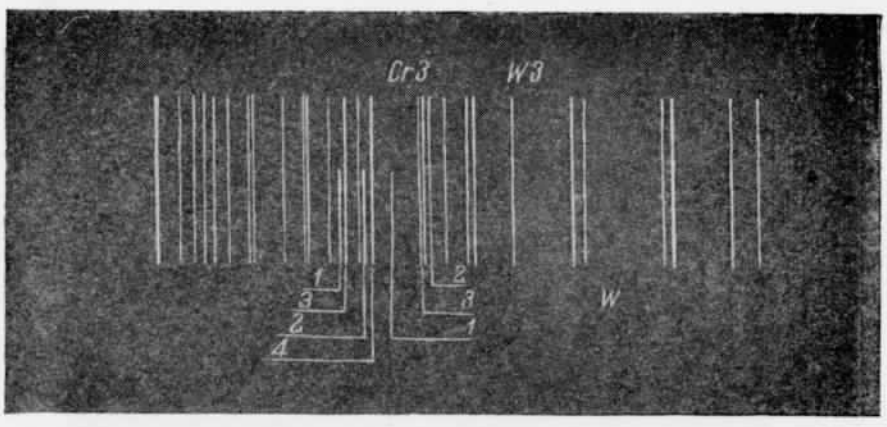


Фиг. 174.
1 < 2 Cr 2,6 — 8,0%;
1 = 2 Cr 7,0 — 13,0%
1 > 2 Cr 12,0 — 20,0%
} См. также гр. Cr 6



Фиг. 175.

1 нет — V нет; 1 = 2 V — 0,20%; 1 > 2. См. гр. V 2.

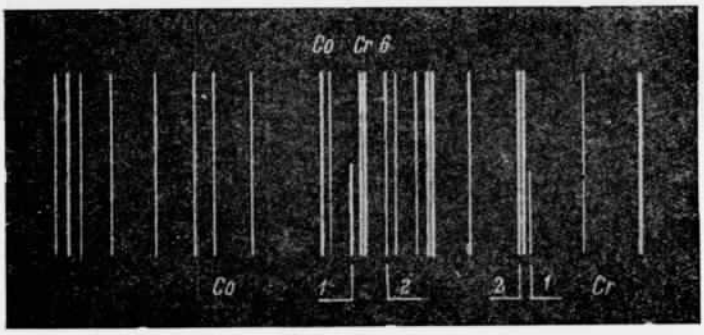


Фиг. 176.

1 ≤ 3 } Cr 0,3—0,7%;
2 < 4 }

1 > 3 } Cr 0,7—1,3%; См. также гр. Cr 4
2 = 4 }
2 > 4. См. гр. Cr 4.

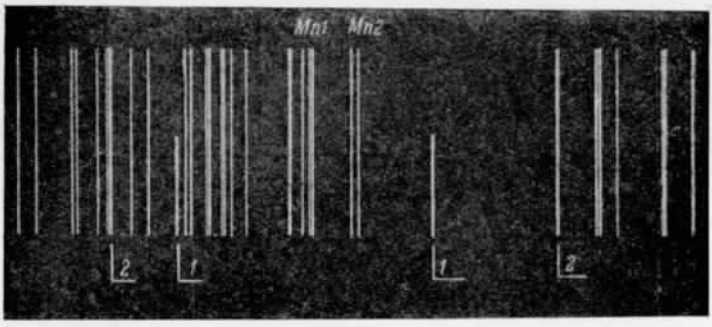
1 нет W нет или следы (< 0,4%);
1 < 2 W следы (< 0,4%);
1 = 2 W — 1%;
1 = 3 W2 — 3%;
1 = 4 W4 — 7%;
1 > 4. См. гр. W 1.



Фиг. 177.

1 нет Co нет
1 < 2 Co 2%
1 = 2 Co 5%
1 > 2 Co 10%

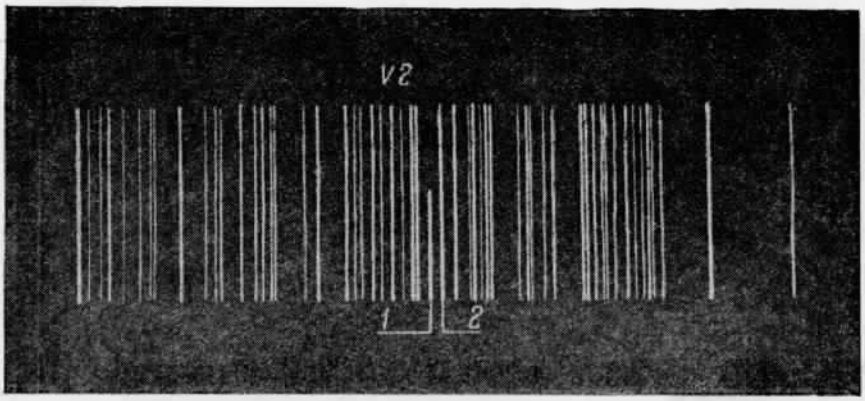
1 < 2 Cr 7,0 — 13,0%
1 = 2 Cr 12,0 — 20,0%



Фиг. 178.

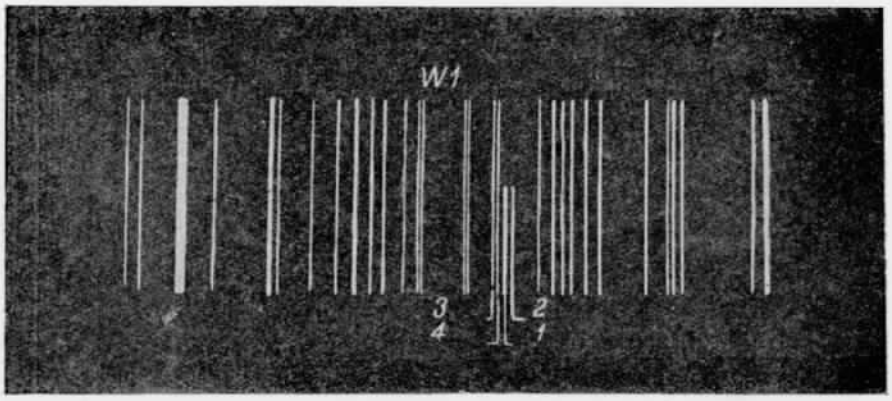
1 < 2 см. гр. Mn 2;
1 = 2 Mn 1%;

1 < 2 Mn 0,3%;
1 = 2 Mn 0,7%;
1 > 2 см. гр. Mn 1



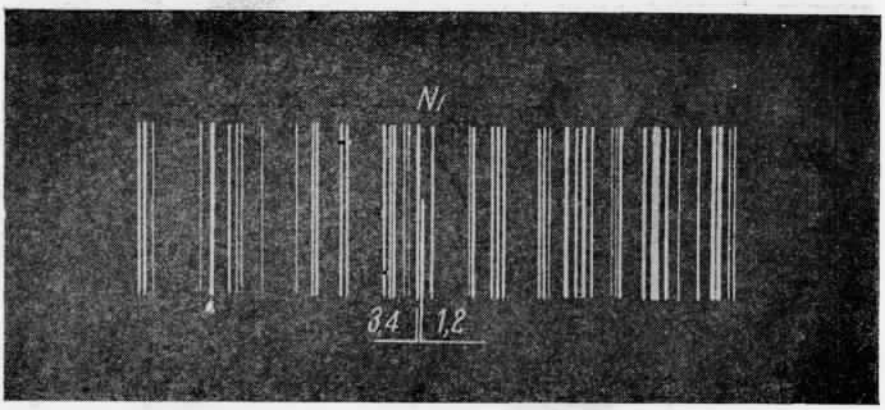
Фиг. 179.

$1 < 2$ V 0,5%;
$1 = 2$ V 1%;
$1 > 2$ V 1,5 — 2,5%



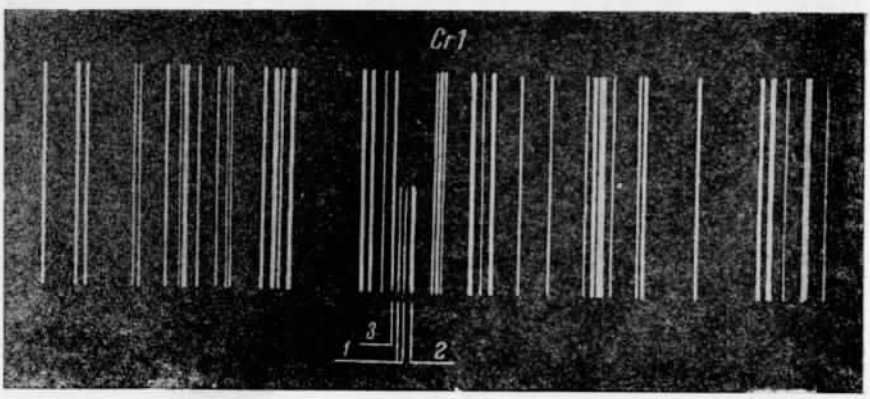
Фиг. 180.

1 нет W нет
$1 < 4$ см. гр. W 3;
$1 = 4$ W 4,0 — 7,0%;
$1 = 3$ W 7,0 — 9,0%;
$1 > 3$, $2 = 4$ W 15,0 — 20,0%

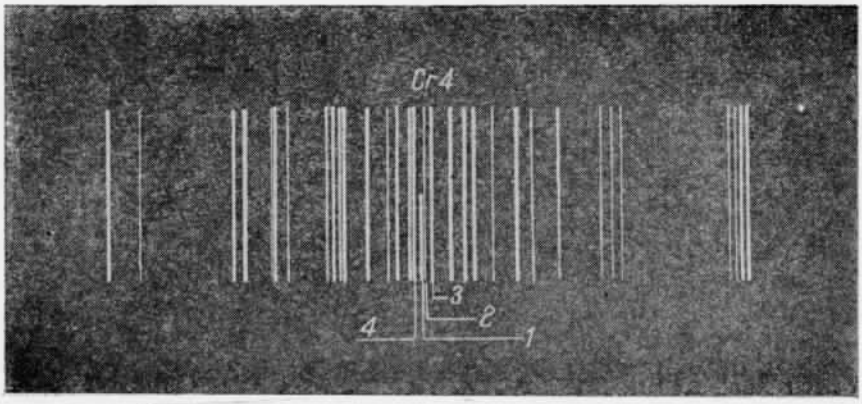


Фиг. 181.

1,2 нет	Ni нет
1,2 < 3,4 при редких вспышках	Ni 1,5%
1,2 = 3,4 при частых вспышках	Ni 3,0%
1,2 < 3,4 при отсутствии вспышек	Ni 10%
1,2 = 3,4	Ni 15%
1,2 > 3,4	Ni 20%

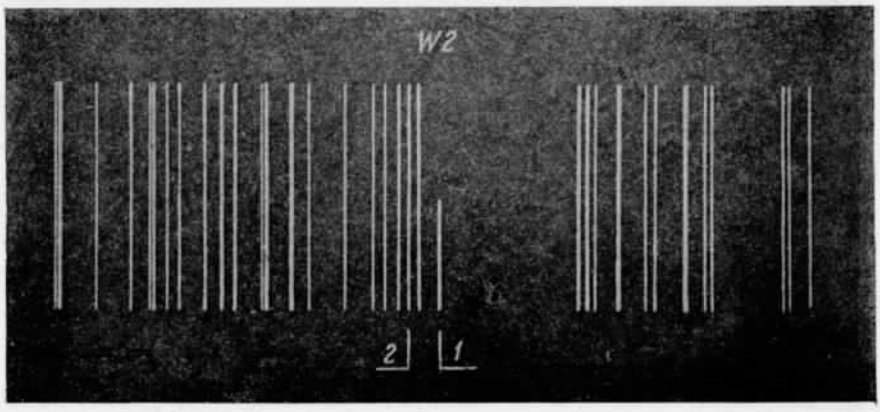


Фиг 182.
2 = 3 Cr 0,1%;
1 = 3 Cr 0,2%.



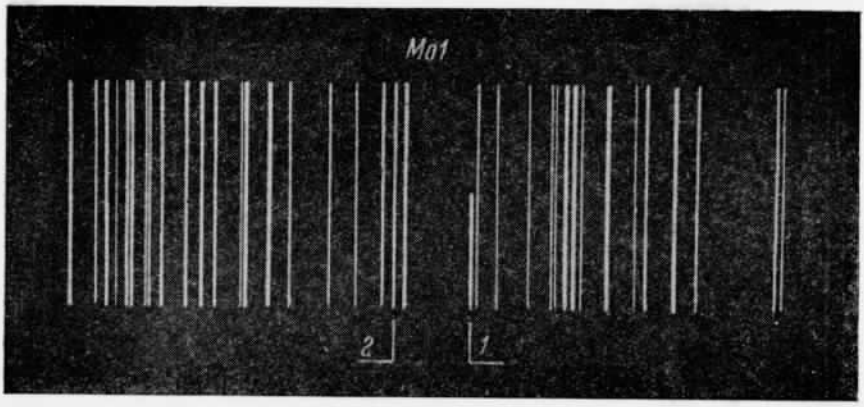
Фиг. 183.

1 = 2 Cr 0,7 — 1,3%;
1 = 3 Cr 1,3 — 2,9%;
1 = 4 Cr 2,6 — 8,0%
См. также гр. Cr 6



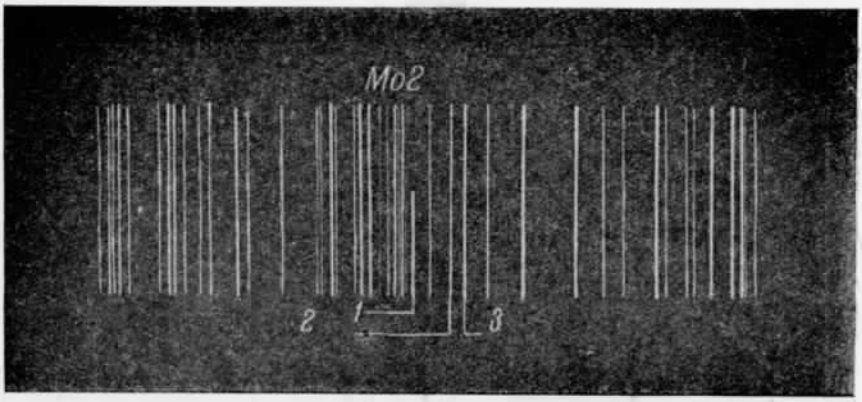
Фиг. 184.

1 = 2 W 7,0 — 9,0%
1 > 2 W 15,0 — 20,0%



Фиг. 185.

1 нет Mo нет;
$1 \leqslant 2$ Mo следы ($\leqslant 0{,}1\%$)
$1 > 2$ см. гр. Mo 2



Фиг. 186.

$1 = 2$ Mo 0,15% — 0,30%;
$1 = 3$ Mo 0,3% — 1,0%;
$1 > 3$ Mo 2%

Приложение к кн. „Методы анализа металлов". Г 537252. Тираж 3000. Зак. 77.
13-я тип. ОГИЗа. Москва, Денисовский, 30.