

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
ФИЗИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ
ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

АВГУСТ
18-й ГОД ИЗДАНИЯ

ТОМ
XVIII

8

1952

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.		Стр.
Д. П. Щербов — Организация аналитической работы при поточном полярографическом анализе руд.	899	Г. О. Багдыкьянц и М. Н. Черепанова — Электрографическое определение структуры окисной пленки на магнии.	975
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА			
Ю. С. Ляликов — Развитие полярографического анализа в 1950—1951 гг.	909	Ю. А. Скаков.	976
Н. А. Саверина — Метод выделения карбидов и нитридов из нержавеющей стали.	925	В. И. Милютин.	978
С. А. Генштафт и В. Г. Пинес — Определение кремниеслоты и закиси марганца в труднорастворимых марганцевых шлаках.	933	Л. С. Палатник.	979
С. Н. Мышкин — Ускоренное определение окиси магния в хромомagneзитовых огнеупорах.	935	Г. В. Дершварц.	980
Н. А. Фигуровский и Н. Н. Ушакова — Изменение дисперсности осадка сернистого бария в зависимости от концентрации реагирующих компонентов.	936	Ипж. Аксенова.	981
И. З. Марголин — О прямом методе седиментометрии технических суспензий.	942	Н. Г. Севастьянов и Г. Д. Любарский — Рентгеновское исследование структуры скелетных катализаторов.	982
С. А. Нечаева и А. П. Беляева — Ускоренный метод определения марганца в ферромарганце и марганцевой руде.	946	А. М. Левин — Оптический метод измерения краевых углов при высоких температурах.	985
Ю. И. Усатенко и П. А. Булахова — Ускоренный персульфатный метод определения марганца в различных материалах при агломерации железных руд.	947	МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ	
П. Я. Казначей — Ускорение анализа гальванически осажденного сплава.	948	А. В. Носкин, В. А. Делле, А. А. Моисеев и Б. В. Плисов — Испытание металлов на высокоскоростном универсальном копре.	989
И. И. Трасков и Л. И. Быкова — О замене платины при электролитическом отделении ряда металлов.	949	Е. Ю. Нехендзи — Работа тензометра в плоском напряженном состоянии.	994
С. В. Будаев и В. В. Строганова — Экспрессный метод определения меди в баббитах В83-В92.	949	В. П. Лазарев — Метод определения износа и оценки смазочной способности масел.	997
Ю. Б. Глушкина — Определение алюминия в цинковых сплавах с применением коллектора.	950	Г. И. Талаквадзе — Метод термолитовки для исследования деформации металла при резании.	999
Г. В. Заваров — Определение парааминосалициловой кислоты при контроле производства ПАСК-натрия.	951	ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ	
И. Б. Коган — Полярографическое определение нитропропанов бензола в воздухе.	954	Н. В. Скрабелинский — Машина для испытания на выносливость при изгибе.	1001
Р. И. Бейли — Определение сернистого ангидрида в воздухе промышленных предприятий.	956	А. И. Августиник и Е. И. Васильев — Прибор для измерения коэффициента теплового расширения.	1002
Я. М. Перельман — Потенциометрический микрометод определения пирамидона.	957	С. А. Абрамян — Дозатор жидкости.	1003
Г. К. Кузнецов — Быстрый метод количественного определения сахара.	958	В. В. Болдырев — Изготовление кварцевых нитей для микровесов в пламени дуги Петрова.	1004
Р. С. Нейман, Н. А. Пономарева и К. М. Федорова — Метод определения древесных камедей в целлюлозе.	959	Д. В. Гаврилов — Комбинированная панель для подключения спектральных ламп.	1005
В. В. Трусов — Полярографический метод оценки фотографической желатинны.	961	А. И. Фройман — Ручная лабораторная горелка.	1006
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ			
С. Г. Войнов и В. А. Бояринов — Оценка качества деформированной шарикоподшипниковой стали по неметаллическим включениям.	962	А. А. Басов и Н. И. Маклаков — Ускоренный метод контроля величины зерна поковок.	1006
Л. П. Зайцева и Т. Г. Порохова — Применение цветной микроскопии в ультрафиолетовых лучах к исследованию структуры бронз и латуни.	968	А. Т. Кураков — Предупреждение наэлектризованности поверхностей при полярографических определениях.	1007
Л. И. Землянова и Ю. М. Кушнир — Применение электронного микроскопа для микрокристаллохимического анализа.	972	ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ И ОБМЕН МНЕНИЯМИ	
		К вопросу о пассивности металлов и мере пассивности.	1009
		Г. В. Акимов.	1009
		Н. Д. Томашов.	1013
		В. П. Кулсбича — Фотокolorиметрический анализ в заводской лаборатории машиностроительного завода.	1017
		Т. И. Молдавер. — О повышении квалификации работников аналитических лабораторий.	1018
		КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ	
		В. Г. Корнцкий — Рецензия на книгу А. И. Зайделя, В. К. Прокофьева и С. М. Раевского «Таблицы спектральных линий».	1019
		Новые книги, стандарты и диссертации.	1021
		К 75-летию со дня рождения акад. Э. В. Брицке.	1023

Д. П. ЩЕРБОВ

ОРГАНИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ПРИ ПОТОЧНОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ РУД

(Центральная лаборатория Казгеолуправления)

По широкому применению химического анализа, возрастающему из года в год, система геологической службы занимает далеко не последнее место среди других отраслей народного хозяйства. Но условия анализа минерального сырья имеют свои отличительные особенности, которые в первую очередь обуславливаются сложностью и часто неопределенностью состава минерального сырья. Руда одного и того же типа может содержать самые разнообразные примеси, а в пробах даже одного месторождения компоненты постоянно встречаются в самых различных количественных соотношениях. Кроме того, в отличие от заводских лабораторий, где одним из основных требований является быстрота выполнения анализа, в геологической службе скорость в большинстве случаев не имеет самостоятельного значения, а представляет интерес главным образом как средство повышения общей производительности лаборатории. Но повышения производительности можно достигнуть не только использованием ускоренных методов анализа, сокращающих общую продолжительность определений, но и применением методов, требующих меньшей трудоемкости, хотя бы и без существенного сокращения общей продолжительности анализа¹.

¹ За продолжительность анализа мы принимаем время, протекающее с момента получения пробы до сдачи результатов ее анализа; трудоемкостью мы называем время, затрачиваемое работником на выполнение аналитических операций, требующих ручного труда (взятие навесок, фильтрование и т. п. — «трудоемкие» операции, выпаривание растворов, созревание осадков и т. д. — «нетрудоемкие» процессы).

Применявшиеся до недавнего времени химические методы определения ряда элементов в рудах были длительными и трудоемкими, а при малых содержаниях вещества — и не всегда надежными. Введение полярографического метода анализа позволило устранить многие из этих недостатков. Практическая работа последних лет подтвердила эффективность использования полярографии при массовом анализе полиметаллических руд, в особенности для определения свинца в баритовых рудах, кадмия — в цинковых, олова — в присутствии вольфрама, молибдена, меди и других мешающих примесей.

Независимо от степени совершенства используемого метода анализа, не менее велико значение организации аналитической работы, которая должна обеспечивать бесперебойное выполнение анализа и максимальное использование всех возможностей метода.

В этом направлении в Центральной лаборатории Казгеолуправления осуществлены следующие мероприятия:

1. В лаборатории проводится предварительный полуколичественный спектральный анализ всех поступающих проб полиметаллических руд. По результатам этого анализа отбираются «пустые» пробы, т. е. такие, в которых содержание искомого элемента ниже установленного предела. Для оставшихся проб составляют «выборку» с указанием тех элементов, которые следует определять в каждой из них. Кроме того, производят примерную классификацию проб по содержанию в них искомым компонентов и отмеча-

ют наличие вредных примесей. Например, для свинца, меди и цинка целесообразна разбивка на группы с содержанием: 1) менее 8—10%; 2) от 10 до 15—20% и 3) более 20%. Для олова — менее и более 1% и т. д. Из примесей необходимо отметить присутствие бария при определении свинца; меди — при определении кадмия и малых содержаний цинка; свинца и вольфрама — при определении олова и т. д. Эта спектральная «выборка» передается лаборанту, подбирающему и шлифующему пробы, и далее — аналитику, выполняющему определения. Практика показала, что в некоторых случаях в результате спектрального отбора отсеивается до 75% поступивших в лабораторию проб.

2. Аналитики объединены в бригады, что позволяет осуществлять соответствующее разделение труда. Практика работы показала, что наиболее действенной является бригада из двух аналитиков. Такая бригада позволяет использовать преимущества, получаемые от разделения труда, и вместе с тем повышает ответственность каждого ее члена по сравнению с работниками более многочисленных бригад. Кроме того, при том же количестве полярографистов может быть создано 2—3 бригады, что улучшает качество перекрестного контроля шифрованных проб и создает условия, благоприятствующие развитию социалистического соревнования.

3. Каждая бригада обеспечивает достаточным количеством («потоком») проб, выдаваемых несколькими (3—5) отдельными партиями, по 50—150 проб в каждой. Это позволяет аналитикам сообразно с обстановкой планировать время на выполнение тех или иных стадий анализа и на основе широкой личной инициативы максимально уплотнить свой рабочий день.

Очевидно, что для одновременной работы с таким количеством проб необходимо соответственно оборудованное рабочее место. В распоряжение полярографической бригады из двух аналитиков предоставлено два рабочих стола длиной по 3,5 м,

1,5 пог. м по фронту вытяжных шкафов, с двумя песчаными банями (каждая с площадью нагрева в 0,36 м²) и отдельный столик с аналитическими весами в весовой комнате. Количество посуды, имеющейся у бригады, позволяет иметь в работе одновременно до 500 проб.

Для обеспечения необходимой точности массовых полярографических определений, кроме отмеченных мероприятий, повышающих количество определений, проводится систематический строгий контроль качества выполняемых определений, постоянный перекрестный анализ шифрованных проб; в каждую партию анализируемых проб включаются стандартные или контрольные образцы руды; анализ части шифрованных проб осуществляется другим, принципиально отличающимся от полярографии методом; пробы регулярно направляются на «внешний» контроль.

Внутрилабораторные контрольные образцы руды с известным содержанием компонентов, постоянно определяемых лабораторией, желательно готовить из проб каждого крупного месторождения. Постоянный анализ подобных образцов мы считаем совершенно необходимым, потому что в случае допущения какой-либо систематической или методической ошибки, результаты анализа контрольных шифрованных проб могут показывать удовлетворительную сходимость, а результаты анализа всей партии проб тем не менее будут неверными.

Для контроля полярографических определений другими методами мы считаем целесообразным использовать для меди и свинца ускоренные химические методы [1—3]; для определения цинка — метод амперометрического титрования [4]; для кадмия — уточненное нами фотокolorиметрическое его определение с дитизоном [5, 6].

Одновременно нами проводится постоянная методическая работа по уточнению используемых методов, в особенности при использовании новой партии реактивов или при изменении характера анализируемого минерального сырья. Полярогра-

фист-методист обеспечивает также исправное состояние всей производственной полярнографической аппаратуры, систематически проверяет характеристики капилляров, контролирует стандартные растворы, проводит электролитическую очистку ртути и проверку ее качества. В круг его обязанностей входит также выполнение экспериментальной работы по распространению полярнографических определений на новые типы и виды минерального сырья.

Для выполнения поточных полярнографических определений в лаборатории используются визуальные полярнографы типа ППТ-2 конструкции инж. И. Г. Гринмана, выпускаемые экспериментальными мастерскими Института энергетике Академии наук Казахской ССР. Измерительным прибором в цепи электролизера служит зеркальный гальванометр типа М-21 чувствительностью около 10^{-9} а/мм со шкалой длиной 500 мм. Электролизер емкостью 5 мл с выносным насыщенным каломелевым анодом и краном внизу позволяет быстро сменять анализируемые растворы. Для установки подбираются капилляры с периодом капания $1,2-1,3$ и характеристикой $m \cdot t^{2/3} \approx 2$. На одном полярнографе работают поочередно две бригады полярнографистов, но каждая из них имеет свою электролизерную уста-

новку и собственные калибровочные графики, для которых сама бригада готовит стандартные и эталонные растворы. Своевременное приготовление всех остальных рабочих растворов производят препараты. Бригада обычно пользуется полярнографом через день; вторая бригада в это время занимается подготовкой растворов к полярнографированию. В зависимости от условий работы расписание по использованию полярнографа иногда изменяется.

Медь, кадмий и цинк определяют на фоне хлорида аммония (1-н.) и аммиака (3-н.) с добавлением сульфата натрия и желатины [7]; свинец — в растворе соляной кислоты (1:4) с добавлением желатины и железного порошка, восстановленного водородом [8]; олово — на фоне соляной кислоты (2:3) с желатиной и железным порошком (после кислотного разложения руды для отделения свинца и части вольфрама, сплавления остатка с перекисью натрия и выделения из выщелоченного раствора нагреванием с желатиной [1] кремневой кислоты и оставшегося вольфрама [9]).

Надежность контактов полярнографа ППТ-2 позволяет определять высоту волны искоемых элементов по методу двух отсчетов, т. е. по разности двух значений напряжения поляризации, соответствующих потенциалам начала (E') и конца (E'') полярнографической волны. В табл. 1

Таблица

Характеристика полярнографических «волн» некоторых металлов.
Шунт 7 (1/8 полной чувствительности гальванометра);
 $t=2,8$ сек.; $m \cdot t^{2/3} \cdot t^{-1/6} = 1,71$ мг $t^{2/3}$ сек. $-1/6$

Металл	Фон	$E_{1/2}$ в	E' в	E'' в	Содержание 1 мг в 50 м		
					М. 104	i_d мкка	H, мм
Медь . . .	Хлорид аммония (1-н.) + аммиак (3-н.)	-0,55	-0,4	-0,8	3,15	1,3	164
Кадмий . .	Тот же	-0,9	-0,7	-1,1	1,77	1,1	139
Цинк . . .	» »	-1,43	-1,3	-1,6	3,05	1,9	240
Свинец . .	Соляная кислота (1:4)	-0,44	-0,3	-0,6	0,97	0,8	100
Олово . . .	Соляная кислота (2:3)	-0,47	-0,3	-0,6	1,70	1,4	172

приведены приближенные значения потенциалов начала и конца волны перечисленных выше металлов на соответствующих фонах, а также некоторые полярографические характеристики этих элементов. Поправка на загрязнение используемых реактивов и на «остаточный ток» инертного электролита вводится путем вычитания из полученных результатов найденной таким же путем высоты волны холостого опыта, проведенного через все стадии анализа. Содержание искомого металла находят по калибровочному графику, построенному путем измерения высоты волны серии эталонных растворов.

Работу полярографической бригады, выполняющей определения свинца, меди и цинка в соответствии с применяемыми методиками, можно разбить на следующие основные этапы:

а) Подготовительные операции, к которым относятся: получение и запись проб в журнал, подготовка и нумерация посуды и другие мелкие операции подсобного характера.

б) Взятие навесок, включающее перенос посуды и проб в весовую комнату и обратно в аналитический зал.

в) Разложение навесок (залив кислот в стаканы или колбы, установка их на песчаные бани в вытяжных шкафах, периодическое наблюдение до окончания разложения и выпаривания кислот).

г) Подготовка растворов к определению (растворение, заливка фоном, перенесение в мерную посуду и доведение до нужного объема; при определении свинца — введение железного порошка и периодическое наблюдение за ходом процесса восстановления).

При выполнении указанных этапов анализа соответственно разделяются обязанности между членами бригады. В зависимости от степени продвижения той или иной операции оба аналитика выполняют ее совместно или работают порознь над различными стадиями анализа разных партий проб.

д) Проверка аппаратуры и калибровочных графиков. Перед каждой

серией измерений проверяют состояние полярографа: период капания ртути, напряжение аккумуляторов, температуру, и для проверки соответствия между состоянием аппаратуры и калибровочными графиками производят измерения нескольких «стандартных» растворов (с построением вольтамперных кривых). В случае обнаружения отклонений строят новый калибровочный график или вводят в него соответствующие поправки. Обыкновенно это имеет место при перезарядке каломельного полуэлемента, изменении реактивов, резком изменении температуры и т. д.

е) Полярографирование. Этот этап работы (как частично и пятый) оба аналитика всегда выполняют совместно. Один ведет замеры на полярографе: устанавливает потенциал «конца» волны, подбирает шунтом наибольшую чувствительность гальванометра, при которой волна еще уменьшается на шкале; затем производит отсчеты по шкале и называет вслух номер пробы, шунт, высоту «начала» и «конца» волны. Второй аналитик записывает эти показания в журнал и при наличии времени между замерами производит дальнейшую обработку результатов по вычислению высоты волны.

ж) Расчет и сдача результатов анализа. По окончании всех замеров оба аналитика заканчивают обработку результатов определения, рассчитывают содержание искомого металла, которое записывают в рабочий журнал, и выписывают на бланк результатов анализа. Обычно пока один аналитик занимается оформлением результатов определения, второй проводит заключительные операции (сдача посуды в мойку и т. п.) и подготавливает к работе следующую партию проб. Бланк с результатами анализа сдают руководителю лаборатории, который проверяет правильность определений, сходимость результатов анализа контрольных шифрованных проб, точность анализа стандартных или контрольных образцов руды и в случае обнаружения погрешностей немедленно отмечает номера проб, анализ которых необходимо повторить. В

случае расхождения результатов по единичным пробам повторяют оба определения. Если не сходятся результаты по нескольким пробам, то кроме них берут в переделку еще

выполнять в это время другую работу. Вместе с тем, при появлении срочного заказа, как это имело место, например, 16 июня, они пропустили его вне очереди и через день

№ п/п	Наименование аналитических операций	Анализ начатый до 6.VI	Дата выполнения аналитических операций																		
			6.VI	7.VI	8.VI	9.VI	11.VI	12.VI	13.VI	14.VI	15.VI	16.VI	18.VI	19.VI	20.VI	21.VI					
	Количество проб, взятых в анализ		70		107	30 (15)	(154)					128	90	100 (82)			120				
1	Подготовительные операции	Затрата времени в человеко-минутах	150		280	100	240					140	60	110			200				
2	Взятие навесок		130		210		300		80	220			310					380			
3	Разложение навесок		748 (104)	60		165		420		60	120			360				260			
4	Подготовка растворов к определению		105 (70)	80	300	200	60		600	460	360	60						630		630	
5	Проверка аппаратуры и калибровочных кривых			50	70		120			40	50			60				60		50	
6	Полярметрирование			330	340		378			380	370			420				360		370	
7	Расчет и сдача результатов			240	250	165	310						180	360	180				240	350	
	Количество проб, по которым сданы результаты		105		104	177						169	198	128				100 (82)	270		
	Итого человеко-минут		1020	960	1020	960	960	1020	1020	1020	960	960	1050	1080	1050						

Условные обозначения:  Определение свинца  Определение меди и цинка

Схема 1. Хронометраж полярного графического определения свинца, меди и цинка поточным методом (работа двух аналитиков)

несколько проб, взятых в выборочном порядке. При расхождении до половины контрольных определений повторяют анализ всей партии проб. Эти пробы выдают аналитикам в зашифрованном виде.

Пример распределения работы по этапам анализа в полярного графической бригаде, у которой в работе находится одновременно 3—5 партий проб, представлен в виде хронограммы² (схема 1).

Из этой хронограммы видно, что при таком поточном методе работы открывается широкий простор для проявления инициативы аналитиков в организации своего труда. Смотря по создавшейся обстановке, они имеют возможность задерживать анализ какой-либо партии проб на той или иной стадии определения и

утром сдали результаты 100 определений свинца и 82 определений меди и цинка.

По данным хронограммы, путем деления общей продолжительности каждой стадии анализа в различных партиях проб на количество проб была рассчитана затрата времени в человеко-минутах, расходуемая на одну пробу в каждой стадии анализа. Эта затрата времени, представляющая собой фактическую трудоемкость определения в различных его стадиях при поточном выполнении анализа, приведена в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что как абсолютное значение трудоемкости отдельных стадий анализа, так и их соотношение неодинаковы для различных партий проб. Это объясняется наложением различных стадий определения при поточном выполнении анализа и разделении труда, в связи с чем строго разграничить время, затрачиваемое на выполнение каждой из них, очень труд-

² Хронограмма построена по данным хронометражного автоучета, организованного заведующим лабораторией К. И. Цибульским и Г. В. Казанцевым и выполненного аналитиками-полярного графистами В. П. Бакарасовой и М. А. Мухамедовой.

Таблица 2
Средняя продолжительность различных стадий некоторых полярографических определений при поточной работе (в мин.)
(по данным хронограммы I)

Объект определения	Свинец				Медь или цинк		Свинец+ медь и цинк	Среднее по всем определениям
	128	177	198	210	Среднее для 713	104		
Количество проб в партии	128	177	198	210	Среднее для 713	104	169	Среднее для 273
Подготовительные операции	1,09	2,43	1,54	1,24	1,40	—	1,56	1,40
Взятие навесок	1,72	1,92	1,60	1,81	1,78	—	1,78	1,78
Разложение навесок*	0,94	1,27	1,20	1,24	1,18	—	2,49	(2,49)
Подготовка к определению*	3,28	1,47	2,32	3,00	2,24	2,89	3,55	3,30
Проверка аппаратуры и калибровочных графиков	0,47	0,68	0,25	0,24	0,40	0,67	0,24	0,40
Полярографирование	3,28	2,09	1,87	1,76	2,28	3,28	2,25	2,64
Расчет и сдача результатов	1,41	1,75	1,82	1,67	1,76	3,98	1,07	2,18
Итого на одну пробу	12,19	11,61	10,58	10,95	11,04	(16,48)	12,94	(14,19)

Итого на одну пробу 12,19 | 11,61 | 10,58 | 10,95 | 11,04 | (16,48) | 12,94 | (14,19)

* Продолжительность этих операций в сильной степени зависит от характера анализируемой руды.

но. В особенности переплетаются такие процессы, как подготовительные операции и взятие навесок; разложение и растворение выпаренных растворов; проверка калибровочных графиков, полярографирование и расчет результатов. При объединении таких операций эти различия в значительной мере сглаживаются. В табл. 3 приведена трудоемкость определения свинца; разделение сделано лишь на три таких «ужурпических» стадии анализа.

Таблица 3

Трудоемкость полярографического определения свинца при различном количестве одновременно анализируемых проб

Количество проб в партии	128	177	198	210
Подготовка и взятие навесок	2,81	4,35	3,14	3,05
Переведение в раствор	4,22	3,74	3,52	4,24
Полярографирование и расчет	5,16	4,42	3,94	3,67
Итого на одну пробу	12,19	11,61	10,58	10,95

Как видно из таблицы, при увеличении количества одновременно анализируемых проб «удельная» трудоемкость определения понижается. В особенности это относится к полярографированию и расчету; так как продолжительность проверки аппаратуры и калибровочных графиков более или менее постоянна, то с увеличением размера партии на каждую пробу приходится меньший «накладной расход» времени.

Средняя трудоемкость одного определения свинца составляет 11—12 мин., меди и цинка — по 13—14 мин., а при одновременном определении в одних и тех же пробах всех трех компонентов — менее 12 мин. на каждый раствор. Таким образом, принимая за среднюю про-

должительность одного полярографического определения 12 мин., получаем производительность за день порядка 40 проб или для бригады из двух аналитиков до 80 проб за смену.

Подобный же хронометраж³ полярографического определения олова, разбитый на стадии в соответствии с применяемой методикой анализа [9], представлен на схеме 2. При этом

деление мешающих примесей, обогащение с плавиковой кислотой, выделение олова сероводородом и т. д.

Сложный состав объекта анализа вызывает замедление и при полярографическом определении олова. Из схемы 2 видно, что наибольшей трудоемкостью отличается стадия фильтрования как предварительного, так и при выделении кремнезема. Нежелательность перерыва начатого фильтрования вынуждает

№ п/п	Наименование аналитических операций	Дата выполнения аналитических операций														
		29.V	30.V	31.V	1.VI	2.VI	4.VI	5.VI	6.VI	7.VI	8.VI	9.VI	11.VI	12.VI	13.VI	
1	Подготовительные операции	80 пр. 60			80 пр. 90	80 пр. 60										
2	Взятие навесок	220			210	220										
3	Кислотное разложение		90			120		120								
4	Фильтрование растворов		510				360	330								
5	Сплавление остатков			345			120	265	150	120						
6	Выщелачивание и упаривание				180	80		190		210						
7	Выделение кремнекислоты							140	510	150	90	420	240	410		
8	Подготовка к определению										120	120	60			190
9	Полярометрирование										270		240			260
10	Расчет и сдача результатов										90 80 пр.			75 80 пр.	90 80 пр.	
Итого человека - минут		280 ^{*)}	600	345 ^{*)}	480	480	480	1045 ^{**)}	660	480	570	540	540	485	540	

^{*)} в остальное время выполнялась другая работа

^{**)} в течение этого дня работал подсобник

Схема 2. Хронометраж полярографического определения олова поточным методом (работа одного аналитика)

необходимо отметить, что большинство горных пород, поступающих в лабораторию для определения олова, содержит значительные количества свинца, а также вольфрам, молибден, сурьму и другие элементы и до 80% кремнезема. Такой состав проб очень затрудняет определение и при анализе химическим путем вызывает необходимость использовать наиболее сложные методы определения, включающие от-

³ Автоучет, по данным которого построена эта хронограмма, выполнен химиком-аналитиком Е. Б. Раховской.

в ряде случаев увеличивать продолжительность рабочего дня сверх нормального времени. Очевидно, что во избежание этого, продуманное планирование своей ежедневной работы, в особенности при работе одного аналитика, имеет еще большее значение, чем при определении свинца, меди и цинка. Расчет средней трудоемкости одного полярографического определения олова, произведенный по данным хронограммы, дает величину от 30 до 33 мин., что соответствует ~15 определениям олова за смену при поточной работе.

Для сравнения продуктивности полярографических определений с химическими трудоемкость этих последних была рассчитана из данных подобного же хронометражного учета при объемных определениях свинца, меди, цинка в партии из 40 проб и олова — в партии из 20 проб⁴.

рографии в 2—4 раза повышает производительность труда по сравнению с химическими определениями.

Кроме ускорения анализа, применение полярографии в 5—8 раз уменьшает стоимость расходуемых реактивов.

Путем обработки результатов анализа нескольких сот контрольных

Таблица 4

Сопоставление трудоемкости и продуктивности некоторых химических и полярографических определений

Определяемые металлы	Средняя затрата времени на одно определение, мин.			Средняя производительность за восьмичасовой рабочий день (в количествах определений)		
	химические методы		полярографические методы	химические методы		полярографические методы
	обычные	ускоренные		обычные	ускоренные	
Свинец	48,8	16,4	11,0	10	29	43
Медь + цинк	56,1	43,6	14,2	9	11	34
Сумма трех определений из отдельных навесок . .	102,9	60,0	25,2	5	8	19
Три определения поточным методом, (в одной пробе)	54,4	52,8	25,2	9	9	19
Олово	93,3	—	32,3	5	—	15

Определение свинца, меди и цинка обычными объемными методами [10, 11] производилось из одной навески. Трудоемкость этого же анализа при определении каждого компонента из отдельной навески рассчитана путем суммирования соответствующих отдельных операций, на которые был разбит хронометраж всего хода анализа. Ускоренные определения свинца [3], меди [2] и цинка по методике, предложенной В. Г. Сочевановым и М. А. Понемунской, выполняли из отдельных навесок. Олово определяли по В. И. Лисицыну [1, 2] с кислотным отделением мешающих примесей, обогащением с плавиковой кислотой и выделением олова сероводородом. Сопоставление трудоемкости и продуктивности полярографических и химических определений этих металлов представлено в табл. 4, из которой видно, что использование поля-

ных шифрованных проб различных месторождений, проанализированных на протяжении года поточной работы, была выведена средняя погрешность (табл. 5) полярографических определений.

Эта погрешность не только не выходила за пределы допустимых расходов, но в подавляющем большинстве случаев была меньше нижнего предела допуска. При учете же взаимной компенсации ошибок противоположного знака фактически остающиеся погрешности подсчета содержания металлов оказываются еще меньшими.

Таким образом, иллюстрированная приведенными примерами работа последних лет показала неоспоримые достоинства поточного выполнения массовых полярографических определений ряда компонентов минерального сырья⁵.

⁴ Хронометраж определения олова выполнила химик-методист К. М. Коновалова, остальных определений — химик-аналитик М. В. Чумаченко.

⁵ Поточная работа с постоянным или временным кооперированием аналитиков в бригады с успехом применяется в лаборатории Казгеолуправления и при выполнении определений колориметрическими и обычными химическими методами.

Таблица 5

Средняя относительная погрешность полярногографического определения некоторых металлов при поточном выполнении анализа

Пределы содержания металла в руде, %	Допустимая средняя погрешность, % (\pm)	Фактическая средняя погрешность определения, %				
		свинец	медь	цинк	кадмий	олово
Ниже 0,05	—	—	—	—	14,8	24,3
0,05—0,25	15—30	—	—	—	8,5	10,0
0,25—1,00	7—15	—	—	—	—	6,0
1,0 и выше	3—5	—	—	—	—	2,8
Ниже 0,5	15	12,1	5,9	14,0	—	—
0,5—3,0	7—10	—	2,7	—	—	—
0,5—6,0	6—12	3,9	—	—	—	—
0,5—10,0	6—15	—	—	3,9	—	—
6,0—15,0	3—6	1,9	—	—	—	—
10,0—25,0	3—6	—	—	3,2	—	—
15,0 и выше	2—4	2,3	—	—	—	—
25,0 и выше	2—3	—	—	2,4	—	—

Для успешного использования полярногографии необходимо проведение ряда дополнительных мероприятий.

Кроме того, следует всегда критически подходить к возможности использования того или иного метода полярногографического определения для анализа проб данной руды.

Почти для всех элементов, определяемых полярногографическим путем, существуют те или иные ограничения [12]. Вследствие сложного и неопределенного состава минерального сырья, в ряде случаев эти ограничения не позволяют применить хорошо проверенный и освоенный в массовой работе метод к непосредственному определению того же компонента в другом виде минерального сырья; для этого приходится вносить в методику те или иные изменения или усложнения хода анализа.

Поэтому наряду с распространением полярногографических определений на новые компоненты и виды минерального сырья ближайшими задачами исследования в этой области мы считаем возможно более полное уточнение пределов применимости уже используемых методов полярногографического анализа.

Выводы

1. Производительность аналитических лабораторий геологической службы значительно возрастает при предварительной полуколичественной спектральной проверке поступающих проб, поточном производстве их анализа и объединении химиков в бригады.

2. Поточное выполнение полярногографических определений некоторых компонентов минерального сырья по сравнению с химическими методами анализа повышает производительность в 2—4 раза, сокращает количество расходуемых реактивов и удешевляет их стоимость в 5—8 раз.

3. При массовом полярногографировании особенно необходим систематический строгий контроль точности определений. Кроме перекрестного анализа шифрованных проб по возможности методом, принципиально отличающимся от полярногографии, необходим постоянный анализ стандартных или контрольных образцов руды, обнаруживающий систематические ошибки.

4. Для успешного использования полярногографии при анализе различных видов минерального сырья необходима постоянная методическая работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические указания по сокращенным анализам, под редакцией В. И. Лисицына. 4, 42, 56. Госгеолиздат (1950).
 2. М. А. Попов, Полевые методы химического анализа, стр. 98, 102, 112. Госгеолиздат (1950).
 3. С. Ю. Файнберг, Л. Б. Зайчикова и С. М. Фрайберг, Заводская лаборатория, XVI, 7, 771 (1950).
 4. О. А. Сонгина, А. П. Войлошниковва и М. Т. Козловский, Заводская лаборатория, XVII, I, 3 (1951).
 5. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, стр. 333, Госхимиздат (1951).
 6. Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, стр. 248, Госхимиздат (1949).
 7. Д. П. Щербов и В. П. Бакарасова, Бюллетень ВИМС, № 1—2 (93—94) (1951).
 8. О. Н. Пашевкина, Бюллетень ВИМС, № 1—2 (93—94) (1951).
 9. Д. П. Щербов, О. Н. Пашевкина и В. П. Бакарасова, Труды лабораторий геологических управлений. Вып. I. Методы ускоренного химического анализа, 31, Госгеолиздат (1951).
 10. С. Ю. Файнберг, Технический анализ руд цветных металлов, стр. 22, 64, 101, Металлургиздат (1946).
 11. Ф. А. Ферьянчик, Методы химического анализа цветной металлургии, стр. 33, 41, 45, 53, Металлургиздат (1947).
 12. В. Г. Сочеванов, Сборник «Методы ускоренных анализов», 81, ВИМС (1951).
-
-
-
-
-

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Ю. С. ЛЯЛИКОВ

РАЗВИТИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В 1950—1951 гг.

Среди электрохимических методов анализа особое внимание аналитиков привлекает полярографический метод.

Советские ученые играют ведущую роль в развитии полярографического анализа. Они успешно разрабатывают теоретические основы полярографии и, в частности, полярографии на твердых электродах, теоретические основы адсорбционных процессов, происходящих на электроде, и ряд других вопросов. Больших успехов советские аналитики добились и в деле внедрения полярографии в практику заводских лабораторий.

Теоретические работы по полярографии

Из работ последних двух лет следует отметить исследования Т. А. Крюковой, посвященные изучению максимумов второго рода [1, 2]. В первой из них автор применил максимумы второго рода к определению концентрации поверхностно-активных веществ в растворах. Воспользовавшись специальной функцией

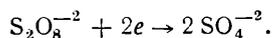
$$A = -\frac{i_m - i}{i_m - i_d}$$

(i_m — сила тока, не погашенного поверхностно-активным веществом; i_d — сила тока, после полного погашения; i — сила тока после погашения исследуемым раствором), автор обнаружил, что на некотором интервале концентраций между A и $\lg P$; где P — разведение, существует зависимость:

$$A = a + b \lg P.$$

Построив калибровочные кривые или рассчитывая A , можно опреде-

лить разведение поверхностно-активного вещества. Расширяя область исследований, во второй статье Т. А. Крюкова исследовала процесс катодного восстановления



Характер получающихся кривых аналогичен наблюдаемым при восстановлении других простых ионов.

В ряде статей М. А. Лошкарев с сотрудниками [3, 4, 5] исследовал полярографические волны металлов в присутствии поверхностно-активных веществ. Этому же вопросу посвящена кандидатская диссертация А. А. Крюковой «Влияние ионных адсорбционных слоев на кинетику катодного выделения металлов на ртути». Эти исследования показывают, что поверхностно-активные вещества меняют не только условия поляризации поверхности ртутной капли, но и кинетику электродного процесса. Это связано с образованием на поверхности электрода плотного, почти не проницаемого для других ионов слоя поверхностно-активного вещества, в результате чего на вольтамперной кривой могут получаться ложные волны. Кроме того, добавление поверхностно-активных веществ может за счет торможения электродного процесса значительно сдвигать потенциал восстановления и потенциал полуволны катодона. Все это заставляет очень осторожно применять поверхностно-активные вещества в полярографическом методе во избежание получения ложных волн на полярограммах и искажения прямолинейных зависимостей между высотой волны и концентрацией.

Ряд теоретических работ посвящен применению твердых электро-

дов в полярографии. Е. М. Скобец [6] впервые предложил при работе с твердыми электродами метод автоматической съемки и обосновал его теоретически. Автор применяет полярографию на твердых электродах не только для определения катионов, но и некоторых анионов и органических веществ, что значительно расширяет возможности анодной полярографии.

Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий [7] использовали автоматическую съемку полярограмм для определения коэффициентов диффузии. В отличие от зарубежных авторов, Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий воспользовались незранированными электродами, работа с которыми значительно проще. Следует, однако, отметить, что некоторые теоретические допущения, например соблюдение законов прямолинейной диффузии, требуют дополнительных доказательств. Продолжение этих работ является очень желательным.

Ряд работ по применению твердых электродов к анализу расплавленных солей был опубликован автором настоящего обзора [8, 9]. Показана возможность полярографического определения кадмия и серебра на фоне расплавленного азотнокислого и хлористого калия. Показано, что на фоне расплавленных солей существуют такие же закономерности, как и для растворов, и что в расплавленных солях может быть применен метод вольтамперного титрования.

С. И. Ремпель и Э. М. Малкова [10] показали возможность полярографического определения S^{2-} на фоне расплавленных электролитов. Авторы доказали существование линейной зависимости между концентрацией S^{2-} и предельным диффузионным током; потенциал полуволны восстановления ионов серы 0,410 в. Анализируя прямую, построенную в системе $E - \lg \frac{i_d}{i_d - i}$, авторы находят, что угловой коэффициент близок к теоретическому, соответствующему разряду двухвалентных ионов. Расширение работ по полярографии на область расплавленных солей пред-

ставляет безусловный практический и теоретический интерес.

Обзору применения микроэлектрода и вращающегося электрода в полярографии и вольтамперном титровании посвящена статья И. Кольтгофа' и Д. Лейсинга [11]. Авторы отмечают преимущества вращающегося электрода перед микроэлектродом, заключающиеся в том, что последний менее подвержен воздействию температуры и сотрясений. Установление стабильного диффузионного слоя на нем происходит быстрее. Важным преимуществом вращающегося электрода является так же и то, что остаточный ток на нем значительно меньше, чем на микроэлектроде, и им в большинстве случаев можно пренебречь. Особенно рекомендуют авторы вращающийся электрод для вольтамперного титрования катионов и анионов.

Серия работ по полярографическому определению на ртутном катоде коэффициентов диффузии и других электрохимических характеристик ионов была проведена П. Н. Коваленко [12, 13]. Автор определял коэффициенты диффузии цинка и кадмия при разных концентрациях и разных значениях рН, а также в присутствии некоторых комплексообразователей. Эти данные позволили автору сделать ряд выводов о стойкости комплексов и об условиях их образования.

Расширяя полярографию на анодную область, Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко и В. Д. Рябоконт' описали определение на твердых электродах хлора, брома и иода [14] в комбинациях бром и хлор, бром и иод. Для этих анионов между высотой волны и концентрацией сохраняется прямая пропорциональность.

Особый интерес представляет работа Ю. К. Делимарского и И. Л. Абарбарчука [15] по применению твердых электродов в неводных растворах. Исследуя пиридиновые растворы с роданистым калием в качестве фона, авторы показали возможность полярографии на этом фоне ряда ионов. Между высотой волны и концентрацией соблю-

дается прямая пропорциональность. Большим преимуществом этого фона является отсутствие кислородных волн, а недостатком — необходимость предохранения от влаги. На этом фоне может быть легко определен, например, мышьяк, который при полярографировании в водных растворах определяется с трудом.

А. Л. Маркман и Я. П. Турьян [16] исследовали в качестве фона растворы иодистого натрия и хлористого кальция в спирте и ацетоне. По данным авторов, наиболее подходящим является раствор иодистого натрия в ацетоне. Ими, однако, не приводятся данные о применении этого фона непосредственно для полярографического анализа.

Значительное количество работ было проведено по полярографическому исследованию комплексных соединений. Н. И. Малюгина в своей диссертационной работе [17] дала теоретическое обоснование полярографическому исследованию процессов комплексообразования и на ряде примеров показала применение комплексов для разделения некоторых катионов. Тем же автором совместно с И. А. Коршуновым проведено исследование комплексов меди с пиридином [18]. Авторы определили состав комплексных молекул в зависимости от концентрации пиридина и константы их нестойкости. В связи с расширением применения пиридина для анализа вообще и для полярографии в особенности это исследование представляет значительный интерес. Исследование комплексов свинца проведено И. А. Коршуновым и З. В. Кресняковой [19] и независимо от них — А. М. Васильевым и В. И. Проухиным [20]. Проведенные исследования привели к выводу о наличии в хлористых и бромистых растворах комплексов разного состава в зависимости от концентрации комплексообразователя. Для этих комплексов были выведены константы нестойкости. Для ряда комплексов они совпали у обоих авторов, но по некоторым отмечается значительное расхождение. Так, например, для комплекса $[PbCl_3]^-$ приводятся значения $K = 2 \cdot 10^{-2}$ [19] и $K = 1,4 \cdot 10^{-4}$ [20]. Эти расхождения указы-

вают на трудности полярографического исследования комплексов и на необходимость развития этой области полярографии с целью ее уточнения. В работе Корита и Кослера [21] исследованы комплексы ряда тяжелых металлов.

В работе И. А. Коршунова, З. Б. Кузнецовой и М. К. Шенниковой полярографический метод применен для исследования слабых кислот. Диффузионный ток при восстановлении слабых кислот может быть обусловлен диффузией как ионов водорода, так и молекул кислоты с последующим ее восстановлением на поверхности капли ртути. Авторы приводят формулу для диффузионного тока, используя которую можно решить вопрос о характере восстановления слабой кислоты.

Работы П. И. Турова и Е. М. Скобец [22, 23] посвящены разложению растворов и выделению металлических осадков. Характер работ не относится непосредственно к полярографии, но некоторые выводы из них представляют интерес и для этой области анализа. Применяя твердые электроды, Туров и Скобец доказывают, что вторые волны, получающиеся при анодной и катодной полярографии, связаны не с разрядом сложных ионов, а с разложением молекул растворителя. При электролизе растворов металлов с этим разложением связано образование металлической черни.

Среди других работ по полярографии безусловного внимания заслуживает работа А. Г. Стромберга, посвященная амальгамной полярографии [24], в основе которой лежит получение анодных волн окисления металлов, растворенных в амальгаме. Автор применил этот метод для совместного определения цинка и кадмия, свинца в висмуте, для определения чистоты ртути и т. д. Кроме того, метод амальгамной полярографии может быть применен и для решения некоторых теоретических вопросов: определения коэффициентов диффузии металлов в ртуть, определения состава и констант диссоциации некоторых комплексов и др.

Много исследований посвящено применению струйчатого ртутного электрода [25], катодного полярографа [26, 27], дифференциальной полярографии [28, 29]. По указаниям ряда авторов, эти методы позволяют более точно определить концентрацию полярографируемого иона, разделить ионы с близкими потенциалами выделения, определить малые концентрации ионов, восстанавливающихся при более отрицательном потенциале, в присутствии большего количества ионов, восстанавливающихся при более положительном потенциале. Эти методы, таким образом, позволяют преодолеть ряд трудностей, присущих полярографическому методу в его первоначальном виде. В последнее время в литературе появляются все чаще и чаще работы, посвященные критике уравнения Ильковича. В большинстве случаев для практических целей используется метод калибровочных прямых. Расчетный метод количественной полярографии из-за неточности уравнения Ильковича и трудности определения коэффициентов диффузии в условиях полярографии применяется очень редко.

Полное исследование уравнения образования предельного тока на ртутном капельном и твердом платиновом электродах представляет первоочередную задачу советских полярографистов.

Следует отметить статью В. П. Павелкиной и М. Ф. Зяббаровой [30], разбирающую важный для полярографии вопрос — растворимость кислорода в растворах разных солей. Кривые растворимости, полученные авторами, позволяют выбирать фон с минимальной растворимостью кислорода. Среди хлоридов такими свойствами, по указаниям авторов, обладают растворы хлористого кальция и магния, являющиеся в то же время, по указаниям Хлопина, хорошим фоном для полярографии.

Полярография неорганических соединений

В полярографии неорганических соединений ряд работ посвящен уточнению методов полярографического анализа сравнительно хорошо

исследованных и легко определяемых катионов. Кандидатская работа И. Е. Быкова [31] посвящена полярографическому определению кадмия в разных комплексных соединениях. Автор определяет стойкость различных комплексов кадмия и использует теоретические выводы для разработки методов отделения от кадмия других, мешающих его определению элементов. По мнению автора, для определения кадмия наиболее применим аммиачный фон; для отделения меди, наиболее часто мешающей определению кадмия, автор рекомендует тиосульфат. После отделения меди из раствора должны быть удалены примеси, мешающие определению кадмия; само определение проводится в аммиачной среде.

Методике определения кобальта и сопутствующих ему элементов посвящен ряд статей советских и зарубежных полярографистов. П. Н. Коваленко и Л. С. Надеждина [32] применили для определения кобальта и отделения его от никеля разные комплексообразователи. Особенно интересны в качестве фона виннокислые соли. На фоне 20%-ного раствора виннокислого калия при $pH=6,3$ волну дает только кобальт; на фоне 1%-ного раствора при $pH=10$ волну дает только никель. На фоне 2%-ного раствора виннокислого калия при $pH=6,3$ возможно одновременное определение обоих элементов. Во всех упомянутых случаях между высотой волны и концентрацией существует линейная зависимость. Статья этих авторов очень много теряет от того, что в ней не приведены примеры разделения этих элементов при разном их содержании и примеры практического использования предложенной методики. Подобный метод полярографического определения ионов регулированием pH раствора и концентрации комплексообразователя представляет большой интерес и должен быть развит и дальше для разделения других элементов, трудно разделяемых при полярографическом анализе.

Для определения и отделения кобальта от других элементов предло-

жено [33] переводить его в комплекс $K_3[Co(C_2O_4)_3]$. При получении этого комплекса кобальт окисляется двуокисью свинца. Высота волны восстановления комплекса пропорциональна концентрации кобальта. Аналогичные комплексы меди, никеля, олова и других элементов определению не мешают. Для отделения кобальта и никеля описано применение [34] пиридинового фона.

Определению висмута посвящена большая обзорная работа А. И. Бусева [35]. Автор критически рассмотрел все полярографические методы определения висмута и указал на практически наиболее ценные.

Детальная работа проведена В. П. Павелкиной [36] по исследованию полярографического восстановления сурьмы, которая дает очень сложные вольтамперные кривые. Применение комплексообразователей не приводит к хорошим результатам. Появление сложных волн сурьмы в солянокислых растворах автор объясняет склонностью ее к процессам комплексообразования и гидролиза. В сильно кислых растворах происходит восстановление сложного комплексного иона $SbCl_3^{-3}$, который по мере разбавления превращается в Sb^{+3} , а при сильных разбавлениях, за счет гидролиза — в SbO^+ . Даже на фоне сильно кислых растворов простые волны сурьмы получаются только при низких ее концентрациях; с повышением концентрации появляются двойные волны. Эти особенности полярографического определения сурьмы нашли отражение при разработке методов анализа на сурьму промышленных объектов.

Аналогично сурьме ведет себя при полярографировании олово, давая ряд сложных волн в зависимости от кислотности среды. В литературе описано [37] определение олова в присутствии тетрафениларсонияхлорида; определение олова проводится в 20%-ном спиртовом растворе 4,7-н. по соляной кислоте и содержащем 1,17 моль тетрафениларсонияхлорида в литре. На таком фоне олово дает четкую, хорошо воспроизводимую волну, причем высота волны пропорциональна концентрации.

Свинец определению не мешает; препятствуют кадмий, цинк, висмут и некоторые анионы.

Особый интерес представляет разработка методов анализа катионов, трудно определяемых обычным полярографическим путем. Применяя твердый электрод, Ю. С. Ляликов [38] предложил метод полярографического определения одно- и двухвалентной ртути. Определение проверено на фоне индифферентных электролитов и на фоне комплексообразователей. Во всех случаях между высотой волны и концентрацией обнаружена линейная зависимость. Получаемые волны четкие и хорошо воспроизводимы. Для обоих ионов предложен также метод вольтамперного титрования: для Hg^{+2} в качестве рабочего предложен раствор орто-оксихинолина с иодистым калием, для $(Hg)_2^{+2}$ — растворы иодистого и хлористого калия.

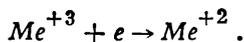
П. Н. Коваленко и В. В. Теньковцевым [39] описан метод косвенного полярографического определения калия в виде $K_2CuPb(NO_2)_6$. Полученный осадок тщательно промывается азотнокислым калием, растворяется в азотной кислоте, и на фоне сегнетовой соли как комплексообразователя определяется свинец или медь. По указаниям авторов, получаются вполне удовлетворительные результаты в широком интервале концентраций.

Описан метод определения лития в минералах [40] после предварительного удаления железа и алюминия. Минерал обрабатывается плавиковой и серной кислотами, раствор выпаривается досуха, сухой остаток прокаливается при 650° в течение 30 мин. При этом сульфаты алюминия и железа разлагаются с образованием не растворимых в воде окислов. Растворимые неразложившиеся сульфаты переводятся в раствор и полярографируются на фоне гидроокиси тетраметиламмония. Точность определения вполне удовлетворительна, можно определить 0,05% лития в присутствии 15% калия и 10% натрия.

А. С. Тихонов и З. К. Гоман [41] предложили метод полярографического определения вольфрама из ро-

даннистого комплекса. На фоне соляной кислоты и роданистого калия вольфрам дает две волны: волну восстановления солянокислого комплекса при $-0,43$ в и волну восстановления роданистого комплекса при $-0,61$ в. С увеличением концентрации роданистого калия высота первой волны падает, а второй — увеличивается. Высота волны восстановления роданистого комплекса пропорциональна концентрации вольфрама.

Для расширения области приложения полярографического анализа представляют интерес исследования В. А. Заринского [42] по вопросу восстановления некоторых редкоземельных элементов. Автор исследовал восстановление неодима, самария и празеодима. Все эти три элемента восстанавливаются на фоне хлористого лития при потенциалах $-1,81$ — $-1,82$ в. Пропорциональность между высотой волны и концентрацией получена только для самария. По коэффициенту диффузии можно вычислить число электронов, принимающих участие в реакции восстановления. Для всех трех элементов получено $n = 1$, что соответствует реакции

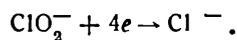


Автором исследовано влияние на полярографирование этих элементов лимонной кислоты как комплексообразователя. При ее добавлении волна иона исчезает, а потенциал восстановления сдвигается в сторону отрицательных значений.

Проведена работа [43] по восстановлению на ртутном катоде платины из комплексных растворов K_2PtCl_6 . На вольтамперной кривой получаются две волны: первая при $-0,6$ в, вторая при $-0,8$ в. Калибровочная прямая строится по первой волне. Точность определения до 1%. Лингалтом [44] исследовалось полярографическое определение золота из комплекса $K^+[Au(OH)_4]$. Из сплава после растворения его в азотной кислоте золото извлекают ртутью и, после ее удаления выпариванием, растворяют остаток золота в смеси соляной и азотной кислот. Длительным кипячением с соляной кислотой

удаляют азотную кислоту, нейтрализуют жидкость и в сильно щелочном растворе полярографируют при $-0,4$ в. Точность анализа до 1,7%. Следует отметить, что для определения этих элементов в полярографии еще не использованы твердые электроды, которые могут дать неплохие результаты.

Ряд работ за истекшие два года проведен по полярографии неорганических анионов. В. И. Бахман [45] предложил определять бром и иод после окисления их гипохлоритом до $BгO_3^-$ и JO_3^- . Оба иона могут быть определены одновременно на полярограмме. Высоты волн пропорциональны концентрациям этих анионов. Анализ значительно быстрее, чем химический. Влчек [46] предложил для определения следов иода окисление его бромом в кислой среде до JO_4^- . Избыток брома определению не мешает. Точность анализа до 2%. Описано [47] определение ClO_2^- на фоне $NaCl$ и $LaCl_3$. Потенциал полуволны для этого аниона $-1,025$ в. Наклон прямой в системе $E - \lg \frac{i_d}{i_d - i}$ соответствует протекающей реакции:



Высота волны на большем интервале пропорциональна концентрации ClO_2^- .

В последнее время начали развиваться в полярографии методы определения газов. А. А. Добринская и О. В. Романова [48] предложили метод определения малых концентраций кислорода. В качестве растворителя авторами предложен абсолютный спирт, в котором растворимость кислорода значительно больше, чем в воде. Авторы показали возможность определения кислорода в концентрациях менее 1%. Точность определения вполне удовлетворительна. И. Б. Коган [49] предложил способ полярографического определения окислов азота, дающих при растворении нитраты и нитриты. Оба эти вещества при восстановлении дают одну волну при потенциале восстановления $-1,5$ в; наилучшие результаты получаются при

$pH = 7-11$. Между высотой волны и суммарной концентрацией нитритов и нитратов существует прямая пропорциональность. Для отдельного определения проводят вторичное полярографирование после обработки раствора реактивом Грисса, при этом нитрит дает азокраситель, не восстанавливающийся на ртутном катоде. Полярографирование раствора после такой обработки дает волну, соответствующую содержанию только нитрата в растворе. Приведенные в статье данные полярографического и химического анализов иногда значительно расходятся. Точность определения 10—15%.

Анализ органических соединений

Применению полярографического анализа в промышленности посвящена большая обзорная статья М. Б. Неймана и С. Г. Майрановского [50]. Подобные же обзорные доклады были сделаны на конференции по электрохимическим методам анализа в январе 1950 г. [51].

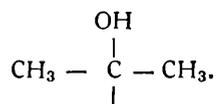
Восстановлению на ртутном катоде органических соединений посвящена диссертация З. Б. Кузнецовой [52]. Автор рассматривает процессы восстановления органических соединений на фоне разных буферных растворов. Этот процесс рассматривается автором, как процесс ступенчатого восстановления нейтральных органических молекул и «положительных комплексов», образовавшихся в растворе. Рассматривая восстановление карбонильных ароматических соединений, автор доказывает протекание его в две стадии: в первой стадии происходит образование свободных радикалов; во второй — восстановление их до спирта. Здесь же изучается восстановление на ртутном капельном катоде и других органических соединений: кислот, эфиров, альдегидов. Для восстановления органических кислот дается формула определения величины диффузионного тока для разных кислот:

$$-\frac{i_d}{C} = 5,85 - 0,79 pK.$$

(pK — показатель константы диссоциации кислоты).

Работа А. С. Богорад и С. Н. Александрова [53] посвящена изучению восстановления формальдегида и масляного альдегида при совместном их присутствии. Оба эти соединения дают четкие волны, искажающиеся с течением времени в результате полимеризации веществ. Авторами подобраны оптимальные условия для полярографического определения этих соединений: фон — гидроксид лития, температура 10°. В этих условиях высота волны пропорциональна концентрации формальдегида и масляного альдегида; волны легко отличаются одна от другой. Средняя ошибка определения 4—10%.

Восстановлению ацетона на ртутном катоде посвящена кандидатская диссертация А. С. Оганесяна [54]. Автор применил для исследования процесса восстановления не только полярографический метод, но и метод съемки электрокапиллярных кривых. В результате проведенных исследований показано, что восстановление ацетона на ртутном капельном катоде протекает как каталитическая реакция, причем электровосстановление происходит за счет адсорбированных на электроде молекул ацетона. Так как в процессе восстановления вначале происходит присоединение иона водорода и электрона, то скорость реакции пропорциональна концентрации водородных ионов. Первичным продуктом восстановления является свободный радикал.



Определению акролеина посвящена работа А. С. Кирилловой и И. А. Коршунова [55]. Характер восстановления акролеина зависит от среды: при pH от 4 до 6 наблюдаются две волны восстановления; на участках с другими значениями pH — одна. В щелочной среде восстановление проводить неудобно из-за способности акролеина к полимеризации с образованием невосстановимой формы. На фоне 0,1—0,5-н.

растворов соляной кислоты между концентрацией и величиной диффузионного тока существует прямая пропорциональность. В качестве практического применения предложенной методики авторами разработано определение акролеина в глицерине.

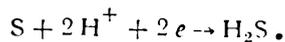
Интересный метод полярографического определения смеси органических веществ предложен А. Л. Маркманом и Е. Г. Чикрызовой [56]. Авторами анализировалась смесь маленной и ацетилдикарбоновой кислоты. Установлено, что эти вещества при $pH=0,02$ дают суммарную волну при $E=-0,54$ в; при $pH=2,99$ — две волны: суммарную при $E=-0,79$ в и волну ацетилдикарбоновой кислоты при $E=-1,11$ в и при $pH=7,8$ — волну только маленной кислоты при $E=-1,41$ в. Авторы предлагают также методы раздельного определения этих веществ.

В литературе описан [57] способ полярографического определения диметиламина, основанный на его нитровании. Диметиламин в присутствии аммиака и монометиламина подвергается действию азотистой кислоты, причем аммиак и монометиламин разлагаются, а диметиламин дает нитрозамин. После разрушения азотистой кислоты полученный нитрозамин полярографируется. Точность определения до 1%.

Определению ряда органических соединений посвящены работы И. А. Коршунова и его сотрудников [58—61]. Первые две работы посвящены восстановлению на ртутном катоде ароматических альдегидов и кетонов. Авторы исследовали влияние pH на потенциалы восстановления, устойчивость волн во времени, зависимость высоты волны от pH . Наилучшие результаты полярографирования получены при $pH=3$. В связи со слабой растворимостью этих соединений в воде авторы рекомендуют спиртовые растворы. Последние две работы посвящены исследованию полярографическим путем скоростей протекания химических процессов. Исследовано поведение имида фталиевой и изати-

новой кислот. Изатиновая кислота в растворе подвергается гидролитическому расщеплению, в результате чего высота волны падает с течением времени. Скорость этого процесса зависит от pH среды. В кислой среде при $pH=5,6$ время полного превращения около года; при $pH=11$ — несколько минут. Реакция гидролитического расщепления мономолекулярна; она каталитически ускоряется щелочноземельными металлами. Таким же путем исследована реакция разложения в растворе имида фталиевой кислоты. Определена скорость этого процесса в разных условиях, его энергия активации, исследовано каталитическое действие на него ионов галондородных кислот, зависимость скорости реакции от температуры. Последние работы представляют большой интерес как примеры приложения полярографического метода для исследования физико-химических процессов. Эта область применения полярографии, заслуживающая большого внимания, развивается пока довольно слабо.

М. П. Гербер и А. Д. Шашурина [62], развивая работы предыдущих лет, опубликовали методику полярографического определения элементарной серы и сульфидов. Раствор элементарной серы в бензоле исследовался на фоне серной кислоты и спирта, а также спирта и водистого тетраметиламмония. Потенциал восстановления равен $-0,46$ в. Электродный процесс при восстановлении серы соответствует реакции



Определение может быть проведено при концентрациях не выше 0,6 ммоль/л, так как при больших концентрациях ртуть покрывается пленкой сульфида и полярографирование становится невозможным. Между высотой волны и концентрацией соблюдается прямая пропорциональность. Дисульфиды и диалкилсульфиды восстанавливаются на ртутном катоде при потенциалах $-0,4$ в и $-1,15$ в соответственно. Потенциал восстановления зависит от

применяемого фона. Между высотой волны и концентрацией существует прямая пропорциональность. Определению дисульфидов мешает присутствие воды. В этом случае на полярограммах появляются вторые волны, и величина диффузионного тока изменяется.

На основе своих работ по полярографическому исследованию стирола [63] А. Г. Стромберг предложил полярографический метод его определения в сыром бензоле [64]. Полярографирование ведется на фоне иодистого тетрабутиламмония и спиртоводной смеси. Стирол восстанавливается при потенциале — 1,7—2,1 в. Процесс восстановления проходит необратимо. Между высотой волны и концентрацией стирола существует прямая пропорциональность.

Определению нингидрина посвящена работа К. Вицека, Е. Спалека, Л. Кратки [65]. Нингидрин в зависимости от рН буферного раствора дает три или пять волн, высоты которых пропорциональны его концентрации. Авторы приводят оптимальные условия для полярографического определения этого вещества. Описан также [66] способ определения *K*-строфантина. Определение проводится на фоне хлорида тетраметиламмония при потенциале — 2,3 в. Перед определением требуется удаление щелочных и щелочноземельных металлов.

В развитии полярографии органических соединений за последние два года, помимо расширения полярографического метода на новые органические соединения, намечается также, особенно среди советских полярографистов, направление в сторону детального исследования поведения органических веществ при полярографировании в зависимости от фона, рН раствора, условий полярографирования. Ряд приведенных выше работ показывает плодотворность этого направления. Следует отметить слабое развитие анодной полярографии органических соединений. Работы Е. М. Скобеца [6] по применению твердых электродов для полярографии в анодной области

показали, что последние значительно расширяют возможности полярографического анализа органических веществ.

Вольтамперное титрование

Этот раздел полярографического анализа последнее время привлекает к себе все большее и большее внимание не только исследователей, но и заводских работников. Причиной этого является простота установок для вольтамперного титрования, точность этого метода, возможность одновременного определения нескольких ионов, независимость результатов определения от режима работы капилляра или твердого электрода.

Выполнен ряд работ по вольтамперному титрованию хрома, марганца, ванадия и никеля в легированных сталях и чугунах [67—71]. Первые три элемента титруются солями двухвалентного железа, последний — диметилглиоксимом. Все результаты титрования вполне удовлетворительны. Проведение титрования значительно быстрее, чем анализ обычными химическими и потенциометрическими методами. Результаты этих работ нашли применение на заводах черной металлургии [72].

Исследования ряда авторов посвящены определению цинка на ртутном и на твердом платиновом электроде [73—77]. В первых трех работах для титрования применен ферроцианид калия, в последних — орто-оксихинолин. В обоих случаях кривые титрования четкие и определение эквивалентной точки не встречает затруднения. Титрование ферроцианидом ведут в кислой среде при потенциале — 1,2 в или оксином в ацетатном буферном растворе при потенциале — 1,32 в. В последнем случае вместе с цинком оседает и медь.

Разработанные методы применены для анализа производственных объектов: дюрюцинка, ванн цинкования, латуней. Этот же метод титрования может быть применен для определения индия [75], который титруется ферроцианидом при по-

тенциале — 0,75 в на фоне хлористого калия. Кривая титрования четкая, и определение эквивалентной точки не встречает затруднений. Орто-оксихинолином вместе с цинком может быть определена и медь [76]. Определение ее проводится на фоне бифталатного буферного раствора при $\text{pH} = 2,8$ и потенциале — 1,26 в. Результаты титрования вполне удовлетворительны. Предложено [77] для вольтамперного титрования определение меди в виде CuCNS . При анализе двухвалентную медь восстанавливают сернокислым гидроксиламином и титруют роданистым калием при потенциале — 0,3 в на фоне уксуснокислого буферного раствора. За эквивалентной точкой диффузионный ток остается почти постоянным. Десятикратное содержание марганца, никеля, цинка и других элементов и стократное содержание железа не мешают определению. Для вольтамперного титрования меди предложен [78] также диметилдитиогидронатонин. Осаждение производится в щелочном аммиачном растворе. Медь выпадает в виде кирпично-красного мало растворимого осадка. Наилучшие результаты дает титрование при температуре 50°. Кривые титрования четкие, и определение эквивалентной точки не встречает затруднений.

А. А. Попель [79] проверил определение магния вольтамперным титрованием орто-оксихинолином. Титрование проводилось на фоне 2-н. уксусной кислоты при потенциале — 1,9 в. В точке эквивалентности за счет восстановления орто-оксихинолина наблюдается подъем кривой титрования. Кривые титрования в ряде случаев недостаточно четкие. Присутствие оксалата кальция вызывает задержку осаждения оксиднолята магния и получение колеблющихся результатов. Общие результаты нельзя признать удовлетворительными.

Особый интерес представляют методы вольтамперного титрования анионов, не определяемых обычным полярографическим путем.

М. Т. Беркович [80] предложила метод вольтамперного титрования

кремнекислых солей азотнокислым свинцом. Титрование проводилось при потенциале — 1 в и выше, хотя дальнейшее повышение потенциала не сказывается на результатах титрования. Кривые титрования четкие, и определение эквивалентной точки не встречает затруднений. Большие количества кремнекислоты этим методом оттитрованы быть не могут из-за выпадения объемистого осадка кремнекислого свинца. Титрование ведется в слабо щелочной среде, анионы хлора и угольной кислоты определению не мешают, анионы серной кислоты должны быть удалены. Автор приводит примеры вольтамперного титрования кремнекислоты в природных объектах.

Предложен [81] метод вольтамперного титрования аниона фтора. Титрование проводится при $\text{pH} = 5,5$ —6,5 и потенциале — 0,1 в. Сила тока отсчитывается через 3—5 мин. после добавления реактива, что несколько удлиняет процесс титрования. Мешающие анионы, кроме сульфатов, могут быть удалены осаждением азотнокислым серебром. Точность определения до 0,5%.

В. Ф. Торопова и Н. Н. Трунова [82] и А. А. Попель [83] провели исследование по совместному титрованию сульфатов и хроматов азотнокислым свинцом. При совместном титровании на кривой отдельно определить содержание этих компонентов нельзя. Восстановление хрома до хромита не приводит к желаемым результатам, так как окраска последних мешает регулированию pH раствора и большие содержания хромита мешают самому процессу титрования. Неудовлетворительные результаты даст также и обратное титрование избытка нона бария хроматом после осаждения сульфата. Наилучшие результаты дало раздельное определение, основанное на использовании процессов комплексообразования. При этом методе одна порция определяемого раствора титруется азотнокислым свинцом при $\text{pH} = 4,8$ —6,0; причем определяется сумма хроматов и сульфатов. Вторая проба титруется в присутствии уксуснокислого нат-

рия, при этом титруются только ионы хромата, а ионы сульфата связываются в нетитруемый комплекс. Результаты определения вполне удовлетворительны, длительность — 15—20 мин. А. А. Попель применил метод вольтамперного титрования для определения растворимости хромата свинца. Полученные результаты совпадают с литературными данными.

Ряд работ посвящен вольтамперному титрованию органических веществ. С. Г. Богданов и Н. С. Сухобокова [84] применили для титрования некоторых органических восстановителей сульфат четырехвалентного церия. Эквивалентная точка при этом титровании определяется как точка перехода анодного тока в катодный; ее определение затруднений не встречает. Описанным методом определены метол, гидрохинон, парафенилдиамин и др. Результаты анализа вполне удовлетворительны.

В литературе описано [85] определение никотина титрованием его кремневольфрамовой кислотой. Определение никотина затруднительно из-за близости волны восстановления водорода. Волна восстановления кремневольфрамовой кислоты начинается при $-0,38$ в и удобна для титрования. Определение проводится на фоне хлористого калия и соляной кислоты. Точность определения $2,5\%$.

Для определения органических меркаптановых соединений применено [86] азотнокислое серебро. Титрование ведется с твердым платиновым электродом в нейтральном растворе. Определению мешает растворенный кислород, который окисляет меркаптановые группировки. Темпы внедрения методов вольтамперного титрования в практику работы заводских лабораторий еще очень недостаточны. Работникам заводских лабораторий следует обратить на эти методы больше внимания. В особенности интересны методы титрования с платиновыми микроэлектродами и вращающимися электродами. Следует обратить внимание советских полярографистов и на развитие методов вольтамперного титрования органических соеди-

нений, применение органических реагентов для определения катионов и анионов вольтамперным титрованием.

Полярографические методы анализа технических продуктов

Работы ряда авторов посвящены анализу технических продуктов на элементы, определение которых сравнительно подробно разработано в полярографии.

Н. А. Гурович и Н. Д. Лукашина [87] предложили метод определения цинка в металлической меди. Основная масса меди выделяется электролизом, остатки меди осаждаются сероводородом в кислой среде, и после нейтрализации в уксуснокислой среде выделяется цинк, который и полярографируется после растворения сернистого цинка в кислоте. Полярографирование ведется в аммиачной среде. Результаты анализа хорошие.

Сходным с описанным является предложенный П. Н. Коваленко и К. Н. Богдасаровым [88] метод определения кадмия. Авторы предлагают электролитическое выделение меди из щавелевокислого раствора при $\text{pH} = 3$ и температуре 40° . В осадках после электролиза проводится определение осадков меди и примеси кадмия. Волна осадков меди не мешает определению кадмия. Между концентрацией кадмия и высотой его волны существует прямая пропорциональность. Аналогичным путем Н. И. Матвеевым и Н. З. Александровым [89] проведено определение никеля в меди. После электролитического отделения меди кислый раствор нейтрализуется аммиаком и раствор полярографируется.

Для количественного анализа предложен метод добавок. А. Г. Стромберг и И. Е. Быков [90] и Т. С. Долженко и И. Д. Зданович [91] предложили отделять медь в виде роданистой после восстановления ее сернистой кислотой. Осадок отфильтровывается или отбирается аликвотная часть раствора над осадком, и после нейтрализации аммиаком в растворе полярографическим

путем определяется кадмий. Железо, присутствующее в растворе, должно быть предварительно окислено. Метод дает вполне удовлетворительные и по точности и по времени результаты, проверенные авторами в производственных условиях. В другой своей работе И. Е. Быков и А. Г. Стромберг [92] предложили определение свинца, кадмия, никеля в меди на фоне цианистых солей. В щелочных цианистых растворах потенциал восстановления цианистого комплекса одновалентной меди, по исследованиям авторов, сильно сдвинут в сторону отрицательных значений, и медь не мешает определению свинца, кадмия и никеля. Большие количества меди (выше 0,2 г) мешают определению. В щелочных цианистых растворах все три указанных металла дают четкие волны, высоты которых пропорциональны концентрациям этих элементов. Разработанный авторами способ проверен на производственных объектах и показал вполне удовлетворительные результаты.

П. Н. Коваленко и Н. А. Лекторская [93], С. П. Шайкинд и Г. Е. Глезина [94] и Д. Коцци [95] разработали методы анализа металлического свинца на примеси. Первые авторы предложили метод определения сурьмы и олова в металлическом свинце. Они детально исследовали условия полярографического определения указанных элементов на фоне разных кислот и разных комплексообразователей. Олово отделялось от свинца, связанного в комплекс с виннокислым натрием, в 0,4-н. солянокислом растворе в виде фосфорнокислого. Фосфат олова после фильтрования растворялся в 6-н. соляной кислоте и полярографировался. Для определения сурьмы ее осаждают вместе с метаоловянной кислотой. После окисления сурьмы бромом осадок растворяют в соляной кислоте, удаляют бром и полярографируют. Результаты анализа вполне удовлетворительны по точности и скорости. Шайкинд и Глезина разработали метод определения цинка и никеля в активной массе свинцового аккумулятора. Основная масса свинца выделяется

двукратным электролизом. Из остатка, после упаривания раствора, определяется на аммиачном фоне железо и цинк. Д. Коцци удаляет свинец серной кислотой, в растворе создает виннокислую среду ($\text{pH} = 3,7$) и после удаления из раствора кислорода анализирует его полярографически на железо ($E = -0,28 \text{ в}$), медь ($E = -0,42 \text{ в}$), висмут ($E = -0,51 \text{ в}$), свинец (остатки) ($E = -0,84 \text{ в}$), кадмий ($E = -1,00 \text{ в}$) и цинк ($E = -1,47 \text{ в}$).

В аликвотной части определяется сурьма после нейтрализации раствора едким натром в присутствии виннокислого натрия как комплексообразователя. Потенциал восстановления $E = -0,36 \text{ в}$.

Анализу металлического цинка и цинковых электролитов на примеси олова, свинца и кадмия посвящена кандидатская диссертация Ф. К. Баева [96]. Автор детально изучил поведение олова и свинца при полярографировании на фоне разных электролитов и предложил метод анализа на указанные примеси. Для количественного анализа использован метод добавок. Основную трудность анализа составляет разделение олова и свинца, которые при полярографировании солянокислых растворов дают сливающиеся волны. Для их разделения предложено подавление диффузионного тока олова лимонной кислотой в щелочном растворе. Навеска металла растворяется в соляной кислоте и разбавляется до 100—250 мл. Отбирают в электролизер две аликвотные части и определяют суммарную волну свинца и олова. В одну пробу добавляют стандартный раствор свинца, а во вторую — стандартный раствор хлорного олова. Аликвотную часть солянокислого раствора нейтрализуют едким кали в присутствии лимонной кислоты и из лимоннокислого раствора определяют в двух пробах содержание свинца и кадмия добавкой в одну из проб стандартного раствора кадмия, а в другую — стандартного раствора свинца. По данным анализа рассчитывают содержание указанных компонентов, вводя при определении содержания

олова поправки на содержание свинца в анализируемой пробе.

Предложен [97] метод определения железа, свинца и цинка в цинковых рудах, бедных кадмием и медью. После растворения руды в соляной кислоте железо в аликвотной части определяется в виде трехвалентного при потенциале — 0,2 в. В другой аликвотной части на фоне буферного уксуснокислого раствора определяются свинец при потенциалах от —0,4 до —0,8 в и цинк при потенциалах от —0,8 до —1,25 в.

Метод определения цинка в сплавах на железной основе предложен А. С. Богорад и С. Н. Александровым [98]. После растворения металла в соляной кислоте железо восстанавливают до двухвалентного, а присутствующую в сплаве медь — до металлической алюминиевой спиралью. После восстановления нейтрализуют раствор аммиаком и определяют методом добавок содержание цинка. Такой же метод определения цинка в аммиачном растворе предложен И. Б. Коган [99] для полярографического определения окиси цинка в воздухе. Проба воздуха пропускалась через азотную кислоту, и после нейтрализации раствор полярографировался.

Определение меди на фоне аммиачного раствора в алюминиевых сплавах предложено П. Н. Терещенко [100]. Для выполнения определения требуется всего несколько минут. Результаты анализа хорошие.

О. М. Полуниной [101] разработан метод определения примесей в оловянных рудах и продуктах оловянной промышленности. В предлагаемом методе олово из пробы выделяют в виде оловянной кислоты при растворении навески в азотной кислоте. В фильтрате определяют полярографическим методом свинец, а осадок после сплавления с перекисью натрия выщелачивают, подкисляют и полярографически определяют олово. В фильтрате от олова на фоне аммиачного раствора определяют на одной полярограмме медь, кадмий и цинк. Для определения вольфрама выделенную обычным путем вольфрамовую кислоту растворяют в аммиаке и после нейтра-

лизации соляной кислотой полярографируют. Результаты полярографирования на все указанные элементы вполне удовлетворительные.

Для определения примесей в подшипниковом сплаве на основе олова и сурьмы предложен метод [102] отделения сурьмы и олова от примесей с помощью сернистого натрия и свинца — с помощью серной кислоты. В фильтрате после нейтрализации аммиаком определяют медь, кадмий, никель и цинк.

Описан метод определения алюминия в сталях, минералах и рудах [103], основанный на переводе алюминия в комплекс с 2-окси- α -фенол-азо-2-нафтол-5-сульфо-кислым натрием. Азосоединение дает при — 0,525 в волну, пропорциональную содержанию алюминия. Тяжелые металлы мешают определению и должны удаляться электролизом на ртутном катоде. Другие элементы определению не мешают. Оптимальная кислотность при определении $pH = 4,6$. Для полярографистов представляет интерес низкий потенциал восстановления алюминийсодержащего комплекса.

Ценный метод полярографического анализа в сочетании с вольтамперным титрованием предложен для ванн анодирования З. С. Мухиной [104]. Алюминий определяется при потенциале — 1,75 в титрованием орто-оксихинолином после отделения щелочью железа и восстановленного хрома. Серная кислота определяется при потенциале — 1,0 в в спирто-водном растворе титрованием азотнокислым свинцом. Хром определяется в виде хромата титрованием сернокислой закисной железо-аммониевой солью. Железо и медь — обычными полярографическими методами. Результаты определения всех компонентов вполне удовлетворяют производству по быстрой, а по точности близки к арбитражным способам.

Ряд работ С. Г. Колтыпина [105, 106], С. И. Синяковой, М. С. Боровой и К. А. Гавриковой [107] посвящен определению металлов в отработанных смазочных маслах. Все авторы для определения кобальта, железа, меди, олова применяют ме-

тод обычного озоления с последующим растворением золы в соляной кислоте. С. Г. Колтыпин в качестве фона для определения кобальта предлагает пиридин, для определения железа — солянокислый раствор. По указаниям автора, присутствие в растворе хлористого свинца приводит к пониженным результатам по железу, и поэтому вместо метода калибровочных прямых рекомендуется метод добавок. В работе С. И. Синяковой с сотрудниками не указывается на влияние солянокислого свинца на высоту волны железа. Для определения меди они рекомендуют полярографирование на фоне аммиачного раствора. При определении свинца С. Г. Колтыпин рекомендует мокрое озоление с помощью концентрированных серной и азотной кислот, указывая, что сухое термическое озоление приводит к потерям свинца вследствие летучести его соединений. С. И. Синякова с сотрудниками при определении свинца пользуются методом сухого озоления, не указывая на потери свинца. При определении олова в отработанном масле они рекомендуют метод извлечения олова тройной экстракцией солянокислыми растворами. По исследованиям авторов, сухое извлечение приводит к образованию плохо растворимого осадка двуокиси олова. Из солянокислой вытяжки удаляется свинец в виде сернокислого, и в растворе, без отделения осадка сернокислого свинца, определяется олово.

Ряд работ посвящен применению полярографического метода в контроле производства органических веществ. Е. Н. Новикова и Л. Н. Петрова [108] описали применение полярографического метода к анализу продуктов синтеза ванилина. Обычный текущий контроль производства ванилина и ванилала очень сложен и не удовлетворяет производство. Авторами предложен полярографический метод определения ванилала на фоне хлористого аммония при потенциале — 1,33 в. Волна вполне четкая и между ее высотой и концентрацией существует прямая пропорциональность. На том же фоне одновременно с ванилалем можно

при потенциале — 0,5 в определить полярографическое содержание нитробензосульфокислоты, являющейся промежуточным продуктом синтеза ванилала. Проверка метода на производственных объектах дала вполне удовлетворительные результаты.

Н. Я. Хлопин, Н. С. Литвинов и К. П. Привалов [109] применили полярографическое определение сахара к определению его содержания в искусственных напитках. Результаты определения вполне удовлетворительны.

Описано определение левулезы в фруктах [110]. Левулеза извлекается экстрагированием спиртом и после сгущения полярографируется на фоне хлористого кальция и желатины. Потенциал полуволны — 1,7 в.

З. А. Иофа и Г. М. Флорианович [111] предложили применение полярографии для определения адсорбционной активности угля. Навеска угля по предлагаемому авторами методу взбалтывается в течение 10 мин. с метиленовой голубой, после чего раствор полярографируется. По величине понижения высоты волны метиленовой голубой определяется адсорбционная способность угля. Точность метода вполне удовлетворительна.

Е. А. Божевольнов и К. М. Салдадзе [112] применили полярографический метод для исследования кинетики процессов поглощения катионов ионитами. Установив на полярографе потенциал — 2 в, авторы помещают в электролизер, содержащий раствор литиевой или калиевой соли, катионит и определяют увеличение диффузионного тока за счет увеличения концентрации водородных ионов в растворе. Кинетика роста концентрации водородных ионов характеризует процесс поглощения соответствующего катиона ионитом.

Заключение

Обзор литературы по полярографическому анализу за 1950—1951 гг. показывает дальнейшее развитие этого метода. Ведущая роль в развитии основных направлений полярографического анализа принадле-

жит советским ученым. Вся работа советских полярографистов за эти два года шла в направлениях, рекомендованных конференцией по электрохимическим методам анализа в январе 1950 г. Продолжалось развитие работ в области классической полярографии, развитие теоретических основ применения твердых, и в частности платиновых, электродов в амперометрии и полярографии, проводились работы в области полярографии органических соединений и изучения химизма окислительно-восстановительных процессов. В практику производственных лабораторий внедрялись методы полярографического анализа.

Следует, однако, отметить, что до сих пор не налажен выпуск поля-

рографов заводами Министерства машиностроения и приборостроения. Выпуск этих приборов все еще носит случайный характер, что, безусловно, сильно тормозит и развитие работ по полярографии и внедрение ее в практику заводских лабораторий. До сих пор не выполнено важное решение указанной конференции об издании руководства по полярографии, в котором нашли бы отражение достижения советских полярографистов. Выпущенная в 1951 г. книга Я. Гейровского «Техника полярографического анализа» не может заменить указанного руководства. Ликвидация этих недостатков приведет к еще большему развитию полярографического метода в Советском Союзе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, **XVI**, 2, 134 (1950).
2. Т. А. Крюкова, Журнал физической химии, **XXIV**, 4, 437 (1950).
3. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журнал аналитической химии, **VI**, 3, 166 (1951).
4. М. А. Лошкарев и А. М. Озеров, Журнал физической химии, **XXIV**, 6, 731 (1950).
5. М. А. Лошкарев, Сообщение о работах Всесоюзного Менделеевского общества, **1**, 20 (1950).
6. Е. М. Скобец, Автореферат докторской диссертации «Полярография на твердых электродах», Киев (1951).
7. Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Журнал физической химии, **XXIV**, 12, 1486 (1950).
8. Ю. С. Ляликов, Журнал аналитической химии, **V**, 6, 323 (1950).
9. Ю. С. Ляликов, Заводская лаборатория, **XVII**, 8, 909 (1951).
10. С. И. Ремпель и Э. М. Малкова, Заводская лаборатория, **XVII**, 2, 148 (1951).
11. И. Кольтгоф и Д. Лейсинг, Цайтшифт фюр анорганише хемии, **262**, 160, 5 (1950).
12. П. Н. Коваленко, Журнал физической химии, **XXIV**, 5, 559 (1950).
13. П. Н. Коваленко, Журнал общей химии, **XX**, II, 1965 (1950).
14. Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко и В. Д. Рябоконт, Заводская лаборатория, **XVII**, 8, 899 (1951).
15. Ю. К. Делимарский и И. Л. Абарбарчук, Заводская лаборатория, **XVI**, 8, 929 (1950).
16. А. Л. Маркман и Я. П. Турьян, Доклады АН Узбекской ССР, **11**, 14, (1950).
17. Н. И. Малюгина, Автореферат кандидатской диссертации «Ис-
18. И. А. Коршунов и Н. И. Малюгина, Журнал общей химии, **XX**, 3, 402 (1950).
19. И. А. Коршунов и З. В. Креснякова, Журнал общей химии, **XX**, II, 1962 (1950).
20. А. М. Васильев и В. И. Проухин, Журнал аналитической химии, **VI**, 4, 218 (1951).
21. Корит и Кослер, Колексион де траво шимик де Чехословаки, **5/6**, 241 (1951).
22. П. И. Туров, Автореферат кандидатской диссертации «Электрохимическое выделение плотных и рыхлых металлических осадков из водных и ацетоновых растворов», Киев (1950).
23. П. И. Туров и Е. М. Скобец, Журнал физической химии, **XXIV**, 6, 694 (1950).
24. А. Г. Стромберг, Автореферат докторской диссертации «Теория и практика полярографии и амальгамной полярографии в особенности», Свердловск (1951).
25. Я. Гейровский, Техника полярографического исследования, Изд. Иностранной литературы (1951).
26. Е. Сноуден и Г. Пэйдж, Аналитикл кемистри, **22**, 969, 8 (1950).
27. Т. Эрдри-Груц, Мадьяр Кемияй фол., **56**, 83 (1950).
28. Д. Аире и А. Смалес, Аналист, **75**, 287, 6 (1950).
29. И. Смалек и Г. Каз, Остер. хемикер цайтшифт, **52**, 65, 4 (1951).
30. В. П. Павелкина и М. Ф. Зябарова, Ученые записки Казанского университета им. В. И. Ленина, **т. 110**, 2, 71 (1950).

31. И. Е. Быков, Автореферат кандидатской диссертации «Полярнографическое определение кадмия из его комплексных растворов». Свердловск, (1950).
32. П. Н. Коваленко и Л. С. Надеждина, Заводская лаборатория, XVII, II, 1286 (1951).
33. И. Кольтгоф и И. Уоттерс, Аналитикл кемистри, 22, 1422, 11 (1950).
34. И. Гоглиардо, Рич. сци, 20, 808, 6 (1950).
35. А. И. Бусев, Труды Дальневосточного политехнического института им. В. В. Куйбышева, вып. 39 (1950).
36. В. П. Павелкина, Ученые записки Казанского университета, т. 110, кн. 2, 39 (1950).
37. И. Кольтгоф и Р. Ионсоң, Аналитикл кемистри, 23, 574, 4 (1951).
38. Ю. С. Ляликов, Заводская лаборатория, XVI, 4, 422 (1950).
39. П. Н. Коваленко и В. В. Теньковцев, Заводская лаборатория, XVII, 3, 273 (1951).
40. А. Райт, Цайтшриффт фюр аналитише хеми, 133, 1/2, 44 (1951).
41. А. С. Тихонов и З. К. Гоман, Заводская лаборатория, XVII, 8, 916 (1951).
42. В. А. Заринский, Журнал физической химии, XXIV, 6, 662 (1950).
43. Ф. Инглиш, Аналитикл кемистри, 22, 1501, 12 (1950).
44. Ф. Лингальт, Хемичке Листы про веди а промысл, 44, 159, 10/7 (1950).
45. В. И. Бахман, Гидрохимические материалы Гидрохимического института АН СССР, XVIII, 59 (1950).
46. Влчек, Хемичке Листы про веди а промысл, 44, 77, 10/4 (1950).
47. Аннали реал. сосиета эспаньола физика эт кемика, сер. В., 46, 683, 12 (1950).
48. А. А. Добринская и О. В. Романова, Ученые записки Горьковского университета, XV, 157 (1949).
49. И. Б. Коган, Заводская лаборатория, XVII, 11, 1304 (1951).
50. М. Б. Нейман и С. Г. Майрановский, Заводская лаборатория, XVII, 5, 554 (1951).
51. Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам анализа, Изд. АН СССР (1949).
52. З. Б. Кузнецова, Автореферат кандидатской диссертации «О восстановлении некоторых органических соединений на ртутном капельном катоде», Горький (1950).
53. А. С. Богорад и С. Н. Александров, Журнал аналитической химии, VI, 5, 276 (1951).
54. А. С. Оганесян, Автореферат кандидатской диссертации «Электрохимическое восстановление ацетона на ртутном катоде», Ереван (1950).
55. А. С. Кириллова и И. А. Коршунов, Журнал аналитической химии, VI, 4, 257 (1951).
56. А. Л. Маркман и Е. Г. Чикрызова, Труды Среднеазиатского политехнического института, вып. 2, 21 (1950).
57. Ф. Инглиш, Аналитикл кемистри, 23, 344, 2 (1951).
58. И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова, Л. И. Сазанов и А. С. Кириллова, Заводская лаборатория, XVI, 2, 144 (1950).
59. И. А. Коршунов, А. С. Кириллова и З. Б. Кузнецова, Журнал физической химии, XXIV, 5, 551 (1950).
60. И. А. Коршунов, О. П. Малкова и М. К. Щенникова, Журнал физической химии, XXIV, 6, 683 (1950).
61. И. А. Коршунов и М. К. Щенникова, Журнал физической химии, XXIV, 7, 813 (1950).
62. М. И. Гербер и А. Д. Шашурина, Журнал аналитической химии, V, 5, 262 (1950).
63. А. Г. Стромберг и А. Г. Поздеева, Журнал общей химии, XX, 1, 54 (1950).
64. А. Г. Стромберг и А. Г. Поздеева, Журнал аналитической химии, V, 2, 101 (1950).
65. К. Вицек, Е. Спалек и Л. Кратки, Коллекцион де траво шимик де Чехословаки, 15, 340 (1950).
66. Ф. Майер, Х. Янш и Г. Махата, Микрохимика акта, 38, 59 (1951).
67. И. П. Алимарин и Т. К. Кузнецова, Рефераты докладов на совещании по электрохимическим методам анализа, стр. 11 (1949).
68. Г. А. Бутенко и Г. Е. Беклешева, Заводская лаборатория, XVI, 6, 650 (1950).
69. Т. Поркс и Е. Аггаци, Аналитикл кемистри, 22, 1179, 9 (1950).
70. Г. Е. Беклешева, Автореферат кандидатской диссертации «Амперометрическое определение некоторых переходных элементов». Днепрпетровск (1951).
71. Г. А. Бутенко, Г. Е. Беклешева и Е. А. Сорочинский, Журнал аналитической химии, VI, 2, 106 (1951).
72. Е. И. Гренберг и М. Я. Генис, Заводская лаборатория, XVI, 8, 1002 (1950).
73. Г. А. Бутенко и Е. С. Рынская, Журнал аналитической химии, V, 3, 145 (1950).
74. А. А. Попель и А. Т. Марунна, Заводская лаборатория, XVI, 6, 658 (1950).
75. Е. Нимер, Р. Хемм, Г. Ли, Аналитикл кемистри, 22, 790, 6 (1950).
76. А. А. Занько и Л. И. Пантелева, Журнал аналитической химии, VI, 2, 108 (1951).
77. А. Либерти и Е. де-Цезарис, Аналитикл кемистри, 44, 593, 11/12 (1950).
78. К. Калцолари, Микрохимика акта, 35, 516 (1950).

79. А. А. Попель, Ученые записки Казанского университета, т. 110, 4, 31 (1950).
80. М. Т. Беркович, Заводская лаборатория, XVI, 5, 558 (1950).
81. Г. Петров и Л. Наш, Аналитикл кемистри, 22, 1274, 10 (1950).
82. В. Ф. Торопова и Н. Н. Трунова, Ученые записки Казанского университета, т. 110, 2, 19 (1940).
83. А. А. Попель, Там же, стр. 35.
84. С. Г. Богданов и Н. С. Сухобок, Журнал аналитической химии, VI, 6, 344 (1951).
85. Г. де-Ангелис, Рич. сци, 21, 62, 1 (1951).
86. Н. Страфорд, Ф. Гроппер и А. Хаммер, Аналист, 75, 55 (1950).
87. Н. А. Гурович и Н. Д. Лукашина, Заводская лаборатория, XVII, 8, 939 (1951).
88. П. Н. Коваленко и К. Н. Богдасаров, Там же, стр. 924.
89. Н. И. Матвеев и Н. З. Александров, Там же, стр. 930.
90. А. Г. Стромберг и И. Е. Быков, Заводская лаборатория, XVII, 8, 921 (1951).
91. Т. С. Долженко и И. Д. Зданович, Заводская лаборатория, XVII, 8, 931 (1951).
92. И. Е. Быков и А. Г. Стомберг, Заводская лаборатория, XVII, 3, 279 (1951).
93. П. Н. Коваленко и Н. А. Лекторская, Заводская лаборатория, XVI, 8, 924 (1950).
94. С. П. Шайкинд и Г. Е. Глезина, Заводская лаборатория, XVII, 3, 286 (1951).
95. Д. Коцци, Аналитика химика акта, 4, 204 (1950).
96. Ф. К. Баев, Автореферат кандидатской диссертации «Полярографический метод определения олова, свинца, кадмия в металлическом цинке и цинковых электролитах», Ростов/Д (1951).
97. Г. Семерано и Е. Гоглиардо, Аналитика химика акта, 4, 422, 8 (1950).
98. А. С. Богорад и С. Н. Александров, Журнал аналитической химии, VI, 2, 101 (1951).
99. И. Б. Коган, Заводская лаборатория, XVI, 8, 932 (1950).
100. П. Н. Терещенко, Заводская лаборатория, XVII, 8, 935 (1951).
101. О. М. Полунина, Заводская лаборатория, XVII, 8, 932 (1951).
102. Б. Родевальд, Цайтшифт фюр аналитише хеми, 131, 81 (1950).
103. Х. Уиллард и И. Дин, Аналитикл кемистри, 22, 1264 (1950).
104. З. С. Мухина, Заводская лаборатория, XVI, 3, 289 (1951).
105. С. Г. Колтыпин, Заводская лаборатория, XVI, 4, 418 (1950).
106. С. Г. Колтыпин, Заводская лаборатория, XVI, 12, 1430 (1950).
107. С. И. Снякова, М. С. Боровой и К. А. Гаврикова, Сборник «Исследование и применение нефтепродуктов», вып. 2 (1950).
108. Е. Н. Новикова и Л. Н. Петрова, Заводская лаборатория, XVII, 3, 301 (1951).
109. Н. Я. Хлопин, Н. С. Литвинов и К. П. Привалов, Гигиена и санитария, 2, 48 (1950).
110. К. Уильямс, Мк-Комб и Е. Поттер, Аналитикл кемистри, 22, 1631 (1950).
111. З. А. Иофа и Г. М. Флорианович, Заводская лаборатория, XVI, 2, 142 (1950).
112. Е. А. Божевольнови К. М. Салдалде, Заводская лаборатория, XVII, 3, 298 (1951).

Н. А. САВЕРИНА

МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Вопрос выделения карбидного осадка из углеродистых и быстрорежущих сталей успешно разрешен благодаря работам советских исследователей [1—5].

При анодном растворении нержавеющей и жаропрочных сталей, содержащих большое количество хрома, возникают особые трудности. Высокая химическая устойчивость этих сталей, связанная с образованием пассивной пленки, значительно затрудняет процесс растворения. Вследствие неравномерного точечного или межкристаллитного харак-

тера растворения в осадок выпадает не только карбидная фаза, но и частицы окружающей ее металлической основы. Это обстоятельство не давало возможности использовать известные до настоящего времени методы анодного растворения для фазового анализа нержавеющей сталей.

Настоящая работа имела целью подбор условий электролиза, при которых происходит равномерное растворение стали с высоким содержанием хрома и обеспечивается количественное выделение избыточ-

ных фаз и их устойчивость в процессе электролиза.

Объектами исследования служили ферритная хромистая сталь Х30 и аустенитная хромоникелевая сталь Х18Н9 как в закаленном, так и в отожженном состоянии.

Химический состав сталей [6] приведен в табл. 1.

участков электролита с повышенной концентрацией кислорода, и создавалось равномерное распределение плотности тока по поверхности анода.

Получившийся при электролизе осадок имел вид металлического порошка и почти не задерживался на поверхности образца, свободно

Химический состав исследуемых сталей, %

Таблица 1

Сталь	С	Cr	Ni	N	Si	Mn	S	P
Х30	0,12	27,01	—	0,055	0,28	0,57	0,028	0,018
Х18Н9	0,12	19,90	8,58	0,044	0,43	0,58	0,025	0,018

Обе марки стали содержали небольшое количество азота, который попадал в металл вместе с феррохромом и непосредственно из воздуха в процессе выплавки.

Разработка метода анодного растворения велась путем подбора электролита и электрического режима работы ванны.

Электролизером служил толстостенный стакан емкостью более литра. Медный катод в виде полого цилиндра устанавливался по стенкам электролизера. Анодом служил исследуемый образец, имевший цилиндрическую форму (длина 50 мм, диаметр 15 мм). В цепь включались амперметр и реостат. В качестве источника постоянного тока использовался выпрямитель. Плотность тока, состав и концентрация электролита варьировались.

При проведении опытов было обнаружено, что на границе соприкосновения образца с воздухом и электролитом растворение протекало неравномерно даже при самых благоприятных условиях проведения электролиза. Верхний и нижний конец цилиндрического образца защищался от растворения резиновыми трубками, и образец погружался в ванну таким образом, чтобы его боковая поверхность, подвергающаяся растворению, была по возможности равно удалена от поверхности катода. Благодаря этому исключалось влияние границ, т. е.

опускаясь на дно электролизера и лишь частично оставаясь взвешенным в электролите. Собираение осадка значительно упрощалось, когда образец в процессе электролиза находился в коллодиевом мешочке. Соответствующие измерения напряжения и силы тока показали, что защита образца коллодиевым мешочком практически не отражалась на режиме работы ванны. При проведении опытов выдерживалась определенная, наперед заданная плотность тока. Для этого перед каждым опытом измерялась подвергающаяся растворению поверхность образца и устанавливалась соответствующая сила рабочего тока, которая регулировалась в процессе растворения реостатом.

В процессе эксперимента возникла необходимость быстро определять присутствие в осадке частиц нерастворенного металла. Поскольку в основной части опытов использовались образцы магнитной ферритной стали Х30, карбиды и нитриды которой немагнитны, для контроля чистоты осадка применяли следующий метод: выделенные из стали осадки помещали в фарфоровую чашку с водой, чашку ставили на магнитную мешалку; если в осадке оказывались магнитные частицы, то они начинали энергично перемещаться, в то время как осадок карбидов и нитридов оставался неподвижным.

Помимо этого, осадки исследовали под микроскопом. Небольшое количество осадка наносили тонким слоем на предметное стекло микроскопа и рассматривали в проходящем свете при 200—600-кратном увеличении. При этом легко обнаруживалось различие между крупными зернами металла неопределенной формы, маленькими глобулярными карбидами и игольчатыми нитридами. Различный масштаб этих частиц полностью исключал возможность ошибок. Эксперименты показали, что гладкая поверхность образца свидетельствует о равномерно протекающем процессе растворения стали, при котором обычно выпадает осадок, свободный от частиц металла.

Поверхность образца, подвергнутого механической обработке на станке или зачистке наждачной бумагой, покрыта заусенцами и мельчайшими опилками металла. При электролизе эти частицы попадают в осадок, создавая впечатление неравномерного растворения. Поэтому перед погружением в рабочую электролитическую ванну поверхность образца предварительно обрабатывали во вспомогательной электролитической ванне при режиме, обеспечивающем получение карбидного осадка, свободного от частиц нерастворенного металла. Образец подвергали электролизу в течение времени, достаточного для получения совершенно ровной его поверхности. Перед количественным электролизом образец очищали от осадка щеткой под струей воды, затем сушили спиртом и взвешивали.

Обоснование применения высокой плотности тока при электролизе

Исследование некоторых ранее известных электролитов, а также ряда электролитов, предложенных автором, при анодной плотности тока, составляющей примерно $0,02 \text{ а/см}^2$, показало, что в этих условиях процесс растворения протекает неравномерно. В одних случаях на поверхности образца, подвергавшегося растворению, появлялись углубления вследствие точечного ха-

рактера растворения, в других случаях поверхность становилась шероховатой и, наконец, в отдельных случаях на поверхности образца появлялась видимая даже при небольших увеличениях сетка, свидетельствующая об интеркристаллитном характере растворения.

Тщательное исследование образцов, процесс растворения которых носил точечный характер, позволило обнаружить одно весьма важное явление,— в результате выдержки под током внешний вид образца совершенно не менялся, однако после просушки под его поверхностью можно было обнаружить неравномерно распределенные углубления. Полусферическая форма этих углублений свидетельствовала о том, что растворение осуществлялось через малые отверстия, повидимому через поры в пленке. Карбидный осадок, образовавшийся в этих углублениях, не был засорен частицами металла, разумеется, при условии, если удавалось осторожно удалить поверхностный металлический слой. Поскольку общая площадь пор очень мала, то, очевидно, что поры находились под воздействием весьма большой анодной плотности тока. Так как это, повидимому, создавало благоприятные условия для равномерного растворения указанных участков, то естественно возникло предположение о целесообразности проведения электролиза при высокой анодной плотности тока.

По нашим наблюдениям, суммарная площадь равномерно растворяющихся участков составляла примерно $1/60$ часть поверхности образца. По этой причине мы поставили опыт с использованием плотности тока $1,2 \text{ а/см}^2$, т. е. в 60 раз более высокой, чем обычно применяемая. В разбавленных растворах невозможно было создать на образце такую плотность тока. Поэтому для проведения соответствующего опыта был выбран в качестве электролита насыщенный раствор хлористого калия, подкисленный соляной кислотой (для предупреждения выпадения гидратов окислов растворяющихся металлов).

Опыт дал вполне удовлетворительный результат: двух минут электролиза оказалось достаточно, чтобы поверхность образца стала совершенно гладкой, как бы полированной. Осадок получился мелким, блестящим, однородным и имел серый цвет. Исследование осадка показало полное отсутствие в нем металлических частиц. Для получения необходимого для выполнения химического анализа количества осадка при применении высокой плотности тока достаточно 5—10 мин. вместо десятков часов, затрачиваемых при работе ранее известными методами.

Выбор оптимальных условий электролиза

Для установления оптимальных условий электролиза исследовалось влияние изменения плотности тока, концентрации хлористого калия и соляной кислоты в электролите на характер растворения стали. Была проведена серия опытов, в которых в качестве электролитов использовались растворы хлористого калия различной нормальности с добавлением 20 мл соляной кислоты (1,19) на литр электролита. Для каждого значения концентрации хлористого калия ставились опыты по растворению стали при различной плотности тока. Опыты проводились с ферритной хромистой сталью в отожженном состоянии.

Эти опыты показали, что при низких плотностях тока растворение протекает неравномерно, поверхность образца получается изъязвленной или шероховатой, в осадке обнаруживается много магнитных частиц — зерен феррита. С увеличением плотности тока эти явления постепенно исчезают. При плотности тока около 1 а/см^2 растворение становится вполне равномерным, поверхность образца после растворения оказывается гладкой, почти полированной, и осадок совершенно немагнитным. Дальнейшее повышение плотности тока, хотя и не вызывает разрушения осадка, однако практически нецелесообразно. Диаграмма, представленная на рис. 1,

наглядно показывает влияние плотности тока и концентрации электролита на характер растворения стали. Полоса на диаграмме разбивает ее поле на две области: левая соответствует относительно низким

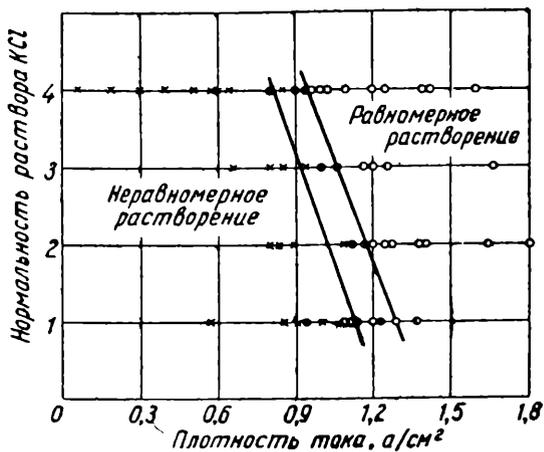


Рис. 1. Влияние плотности тока и концентрации хлористого калия на характер растворения образцов стали X30 и X18N9

значениям анодной плотности тока и концентрациям электролита, при которых наблюдается неравномерное растворение стали; правая соответствует большим значениям анодной плотности тока и концентрации электролита, т. е. равномерному растворению. Полоса, разделяющая обе области, соответствует неустановившемуся режиму, при котором трудно обнаружить границу перехода от неравномерного характера растворения стали к равномерному.

Чем ниже концентрация электролита, тем большая плотность тока требуется для достижения равномерного растворения стали.

С целью исследования влияния концентрации соляной кислоты на характер растворения стали были поставлены опыты с растворением образцов в 4-н. растворе хлористого калия без подкисления, в растворах соляной кислоты различной концентрации и в 4-н. растворах хлористого калия с различными добавками соляной кислоты. Результаты этих опытов показали, что в растворах хлористого калия независимо от концентрации соляной кислоты и даже в ее отсутствии растворение

протекает в полном соответствии с приведенной на рис. 1 диаграммой. В растворах соляной кислоты, концентрация которых не превышала 8% HCl, создать высокую плотность тока и, следовательно, получить равномерное растворение стали не удается. Концентрация соляной кислоты выше 8% нами не применялась, как не обеспечивающая условий сохранения осадка. Очевидно, соляная кислота препятствует выпадению легко растворимых в ней гидратов окислов металлов.

Проведенные опыты показали, что оптимальными условиями анодного растворения отожженных образцов стали Х30 можно считать электролиз в насыщенном 4-н. растворе хлористого калия с добавкой 20 мл HCl (1,19) на литр и при анодной плотности тока около 1 а/см^2 . Следует указать, что насыщенный раствор хлористого калия содержит при 16° —328 г и при 20° —343 г соли в литре, тогда как 4-н. раствор содержит 298 г соли в литре раствора.

Опыты показали, что оптимальные условия электролиза сталей Х30 и Х18Н9 являются такими же, как условия, установленные для ферритной отожженной стали.

Устойчивость осадка карбидов и нитридов в процессе электролиза

Для того чтобы выяснить, как изменяется температура ванны в процессе электролиза, был поставлен опыт анодного растворения, при котором через каждую минуту измерялась температура электролитической ванны в трех местах: у анода, посередине между анодом и катодом и у катода. График зависимости изменения температуры от времени представлен на рис. 2.

Исследователи иногда делают положительное заключение об устойчивости осадка, выделяющегося в процессе электролиза, если осадок оказывается устойчивым в растворе, служащем электролитом. Однако условия растворения осадка в таком растворе значительно отличаются от условий, в которых осадок

находится при электролизе. Мы проверили устойчивость осадка карбидов и нитридов в условиях электролиза при перегреве, который может иметь место на работающем

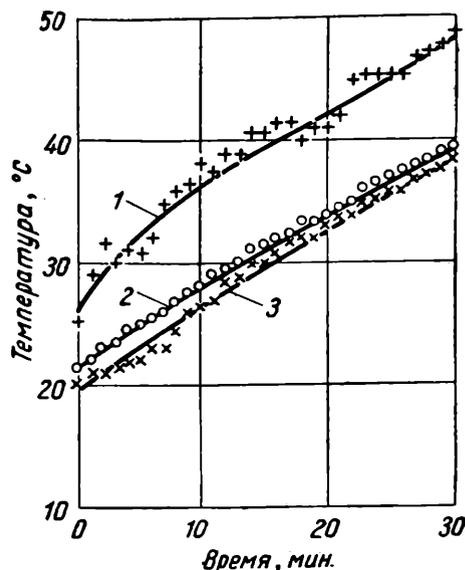


Рис. 2. Изменение температуры ванны в процессе электролиза:

1 — у образца; 2 — возле катода; 3 — в середине ванны

аноде. Измерялась температура в анодном пространстве (в коллодиевом мешочке) и вблизи катода.

Испытания велись на отожженных образцах стали Х30, содержащих карбиды и нитриды. Осадок собирался при различных температурах электролитической ванны. Проводился искусственный перегрев ванны до температур, значительно превышающих обычно достигаемую. Осадки анализировались на хром и железо; содержание этих элементов выражалось в процентах к весу растворенного металла.

Из сопоставления данных анализа (см. табл. 2) следует, что температура электролиза не влияет на полноту выделения осадка. Следовательно, возможный в практических условиях перегрев в анодном пространстве не угрожает сохранности осадка.

Описанная серия опытов подтверждает надежность разработанного метода и открывает возможность увеличения длительности электролиза.

Таблица 2

Результаты исследования устойчивости карбиднитридного осадка

Начальная температура °С		Конечная температура °С		Сила тока а	Поверхность образца см ²	Плотность тока, а/см ²	Время электролиза мин.	Вес растворенного металла г	Количество хрома в осадке в % к весу растворенного металла	Количество железа в осадке в % к весу растворенного металла
в анодном пространстве	в катодном пространстве	в анодном пространстве	в катодном пространстве							
-4	0	+28	+6	16	19	0,85	7	1,3835	1,613	0,608
-7	-2	+23	+3	16	19	0,85	7	1,3785	1,624	0,610
+24	+23	+45	+28	19	20	0,95	7	2,0591	1,627	0,605
+24	+27	+47	+34	19	20	0,95	7	2,0542	1,618	0,612
+74	+76	+85	+77	19	19	1,00	5	1,5688	1,620	0,620
+75	+69	+78	+69	19	19	1,00	5	1,5788	1,621	0,610

Теоретическое обоснование влияния высокой плотности тока на характер анодного растворения

Как показали Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк [8], пассивирующая окисная пленка, образующаяся на поверхности нержавеющей стали, повышает электродный потенциал стали до положительных значений порядка нескольких десятых вольт. Поэтому приложение к аноду внешнего потенциала более низкого значения не может вызвать растворения участков поверхности металла, покрытых пленкой.

Существование пор в пленке, понимаемое как динамическое равновесие между возникающими и исчезающими порами, в значительной мере зависит от состава электролита и поляризации анода. В окислительной среде увеличение поляризации анода будет смещать положение равновесия в сторону стабилизации пленки, благодаря выделению на аноде кислорода (анодное пассивирование). Напротив, увеличение поляризации анода в присутствии ионов хлора смещает равновесие в обратную сторону, способствуя появлению новых пор; скорость растворения при этом увеличивается.

В том случае, когда образец подвергается анодной поляризации, на его поверхности происходит перераспределение плотности тока. В порах пленки металл оказывается под

воздействием тока гораздо более высокой плотности, чем среднерасчетная, так как суммарная поверхность пор относительно мала, а потенциал их значительно ниже, чем потенциал окисной пленки, покрывающей основную часть поверхности металла.

Согласно современной теории отечественных исследователей [9, 10], наличие в электролите ионов хлора смещает положение адсорбционного равновесия на металле в сторону поглощения ионов хлора и вытеснения кислорода. Таким образом, под влиянием ионов хлора потенциал в порах принимает активное значение, близкое к значению потенциала железа, и начинается переход металла в раствор. При малой плотности тока и при небольшой концентрации ионов хлора образование пор происходит лишь на дефектных участках поверхности. Высокая скорость растворения в этих порах мешает прекращению растворения в тех местах, где оно уже началось, и возникновению его в новых местах. Повидимому, при невысокой поляризации анода различие в энергии отдельных участков поверхности металла играет решающую роль. Так может быть объяснен процесс точечного и межкристаллитного растворения в средах, содержащих ионы хлора.

Таким образом, приложение к аноду сравнительно небольшого внешнего потенциала не только не

может устранить явления неравномерного анодного растворения нержавеющей стали, но, напротив, способствует его усилению. Этим и объясняются неудовлетворительные результаты, полученные нами при проведении анодного растворения нержавеющей стали по существовавшим до сих пор методам в обычно рекомендуемых для этого электролитах и при низкой плотности тока порядка $0,02 \text{ а/см}^2$. Осадок карбидов и нитридов неизбежно получался засоренным металлической основой — ферритом или аустени-том.

Совершенно иной характер растворения обнаруживается при применении высокой плотности тока и при значительной концентрации ионов хлора в электролите. В этом случае приложенный извне потенциал оказывается выше анодного потенциала пассивированной стали, и пленка растворяется. Растворение носит равномерный характер, так как при значительной поляризации различие энергий отдельных участков, т. е. границ и средней части зерна, становится незначительным, и это определяет растворение не только отдельных, наиболее активных участков, но и всей поверхности анода. Высокая концентрация ионов хлора в электролите делает невозможным процесс восстановления пассивирующей окисной пленки, резко сдвигая положение адсорбционного равновесия на поверхности металла в сторону десорбции кислорода.

Следовательно, для равномерного растворения нержавеющей стали необходимы значительная поляризация анода, высокая концентрация ионов хлора в электролите и кислая среда. Ионы водорода играют роль деполяризатора анода, переводя переходящие в электролит ионы твердого раствора в форму растворимых соединений.

Необходимость равномерного и, как следствие, полного растворения металлической основы нержавеющей стали составляет лишь одну сторону вопроса. Вторая, не менее существенная, сторона заключается в том, чтобы полностью исключить

возможность растворения карбидных и нитридных фаз. Это требование может быть выполнено, если электродные потенциалы карбидов и нитридов в данном электролите окажутся более высокими, чем анодный потенциал, приложенный извне.

Можно считать, что режим электролиза в разработанном нами методе обеспечивает соблюдение указанного требования. Доказательством этого является описанная выше серия экспериментов, проведенных с целью проверки полноты выделения карбонитридных фаз.

Основным условием правильного проведения процесса является выбор надлежащего анодного потенциала и контроль его в процессе электролиза. Непосредственное измерение величины этого потенциала требует применения специальной аппаратуры, не всегда имеющейся в условиях заводских лабораторий. Поэтому можно рекомендовать, на основе нашего опыта, использование косвенного контроля величины анодного потенциала в процессе электролиза путем контроля силы тока. Поскольку анодная поляризация, т. е. сопротивление прохождению тока на границе анод — электролит в подобранном электролите, существенно не изменяется, можно с достаточным для практических целей приближением считать, что анодный потенциал пропорционален анодной плотности тока, т. е. силе тока, приходящейся на единицу поверхности образца, подвергающегося растворению. По плотности тока в каждом конкретном случае следует подсчитать силу рабочего тока, контролируемого с помощью амперметра и регулируемого реостатом.

Описание метода

Схема установки для электролиза приведена на рис. 3. Постоянный ток от выпрямителя 1 подводится к рабочей 2 или вспомогательной 3 электролитической ванне, включение которых осуществляется переключателем 4. В цепь включены амперметр 5 и реостат 6. Катоды 7 обеих ванн соединены с отрицательным полюсом источника тока; аноды-образцы 8 — с положительным. Обе электролитические ванны представляют собой толстостенные стеклянные стаканы емкостью 1,5 л и диаметром около 120 мм.

Выпрямитель, реостат и амперметр должны быть рассчитаны на силу рабочего тока до 20 а. При напряжении на выпрямителе 6 в следует пользоваться реостатом с сопротивлением 2 ом. Катоды изготовляются из листовой меди толщиной

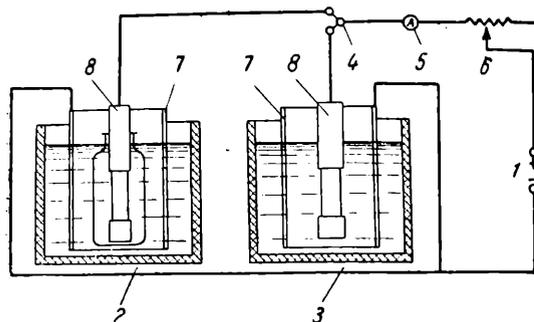


Рис. 3. Схема установки для выделения избыточных фаз из нержавеющей стали методом анодного растворения

1 мм и устанавливаются вплотную к стенкам электролитических ванн. Рабочая поверхность катода составляет примерно 400 см².

Крепление и защита образца показаны на рис. 4. Образец 1 имеет цилиндрическую форму: верхняя и нижняя его части защищены от растворения резиновыми трубками. Верхняя трубка 2 служит зажимом для присоединения проводника 3, подводящего ток. Нижняя трубка 4 закрывается резиновой пробкой 5. Образец помещается в коллодиевый мешочек, наполненный свежим раствором электролита, и погружается в рабочую ванну таким образом, чтобы растворяемая его поверхность была по возможности равно удалена от катода. При этом зеркало электролита должно располагаться примерно в средней части трубки, защищающей от растворения верхний торец образца.

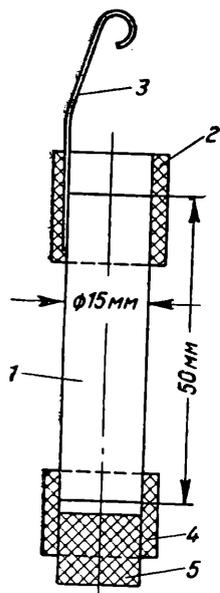


Рис. 4. Схема крепления и защиты образца

Для получения совершенно гладкой поверхности образца, его подвергают предварительному электролизу в течение 2—3 мин. при плотности тока 1 а/см².

В случае необходимости предварительную обработку следует повторить. Получив совершенно гладкую поверхность, образец промывают сначала водой, затем спиртом и после высушивания взвешивают.

Подготовив образец, защищают его концы резиновыми трубками, измеряют рабо-

чую поверхность и проводят электролиз в рабочей ванне 5—10 мин. при плотности тока 1 а/см². По окончании электролиза содержимое мешочка выливают в химический стакан; туда же смывают дистиллированной водой осадок, задержавшийся на поверхности образца. Осадок фильтруют через стеклянный тигель или через обычный бумажный фильтр, промывают горячей водой и в случае надобности сушат спиртом и затем эфиром. Образец также промывают сначала водой, затем спиртом, после чего взвешивают.

Для проведения следующего опыта, тщательно вымытый коллодиевый мешочек заполняют свежим электролитом. Электролит в ванне не меняют, пулюю лишь периодически прибавляют к нему соляную кислоту (10 мл концентрированной кислоты за каждые 30 мин. работы ванны). Замена отработанного электролита свежим требуется лишь в случае накопления в нем большого количества растворенных металлов, что легко определяется по интенсивности зеленой окраски, обусловленной цветом ионов хрома и никеля.

Вес хрома, железа и других элементов, связанных в карбиды или нитриды, определенных в осадке обычными методами химического анализа, выражают в процентах к весу растворенного металла:

$$x = \frac{100c}{a - b}$$

Здесь x — вес элемента в осадке в процентах к весу растворенного металла; a и b — вес образца до и после растворения; c — вес элемента в осадке (в граммах).

Область применения нового метода

Оптимальные условия электролиза ферритной хромистой стали совпадают с условиями для хромоникелевой аустенитной стали, что дает основание считать новый метод пригодным для всех сталей с высоким содержанием хрома, т. е. для нержавеющей и для жаропрочных. В ЦНИИТМАШ предложенным методом было проведено исследование изменения фазового состава при термической обработке двух нержавеющей сталей — высокохромистой ферритного класса и хромоникелевой аустенитного класса, а также одной жаропрочной стали типа ЭИ395. Исследованные стали содержали различное количество азота.

Простота нового метода и быстрота его выполнения позволят довести сложное исследование фазового состава нержавеющей и жаропрочных сталей до уровня рядовых анализов.

Выводы

Предложен новый метод электролитического выделения карбидной и нитридной фаз из сталей с высоким содержанием хрома.

Особенностью нового метода является применение высокой плотности тока и высокой концентрации электролита. Скорость выделения осадка при этом методе приблизи-

тельно в 50 раз превышает скорость выделения при обычно применяемых методах анодного растворения.

Особенностью описанного метода являются применение предварительной обработки поверхности образца в электролитической ванне, а также контроль процесса растворения путем наблюдения за характером поверхности образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Попова, Заводская лаборатория, **XI**, 10 (1945).
2. Н. М. Попова и М. Ф. Рыбина, Заводская лаборатория, **XIII**, 12 (1947).
3. Н. М. Попова и М. Ф. Рыбина, Заводская лаборатория, **XIV**, 5 (1948).
4. А. П. Гуляев, Заводская лаборатория, **XII**, I (1946).
5. М. М. Шапиро, Заводская лаборатория, **XIII**, 12 (1947).
6. Машиностроение, Энциклопедический справочник, т. 3, Машгиз (1947).
7. Г. А. Медведева, Заводская лаборатория, **XIII**, 12 (1947).
8. Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, Доклады АН СССР, **XII**, 2 (1944).
9. Д. Ванюкова и Б. Кабанов, Доклады АН СССР, **IX**, 5 (1948).
10. Б. Эршлер, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, 2 (1943).

С. А. ГЕНШАФТ и В. Г. ПИНЕС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ И ЗАКИСИ МАРГАНЦА В ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ МАРТЕНОВСКИХ ШЛАКАХ¹

(Казахский металлургический завод)

В литературе [1—4] описан метод определения кремнекислоты в высококремнеземистых и высокомарганцовистых шлаках, основанный на их растворимости в смеси фосфорной и азотной кислот. При этом кремний окисляется в кремневую кислоту, а марганец в марганцевую. Как показал Н. А. Тананаев, концентрированная азотная кислота количественно выделяет кремневую кислоту в осадок.

При использовании нами этого интересного метода были получены завышенные результаты; вес прокаленных осадков (совершенно бе-

лых), определяемых как SiO_2 , оказывался в 2—3 раза выше действительного содержания кремнекислоты в образце. Исследование этих осадков показало, что в них присутствует также и фосфорная кислота. Очевидно, в условиях этого метода может легко получиться хорошо известное [5] соединение $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, образующееся при нагревании фосфорного ангидрида с кремнекислотой.

В связи с этим методика Н. Лапина [1] была изменена так, чтобы не происходило чрезмерного сгущения фосфорной кислоты, так как именно при этих условиях, видимо, возможна частичная дегидратация кислоты с образованием $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

¹ В работе принимали участие Н. В. Волкова и Н. И. Сергиенко.

Ход анализа при определении кремнекислоты

0,5 г измельченного шлака смачивают водой и кипятят с 25—30 мл фосфорной кислоты (1,7) в течение 3—4 мин. Затем через 2 мин. приливают 4—5 мл концентрированной азотной кислоты и смесь осторожно нагревают на песчаной бане до полного растворения. При этом окраска жидкости приобретает оттенок марганцевой кислоты. Соблюдение этих условий решает успех анализа и обеспечивает точность получаемых результатов. После этого добавляют 50 мл горячей воды и 1 г хлористого аммония; смесь кипятят до обесцвечивания, приливают 10 мл 0,1%-ного раствора желатинны, перемешивают, добавляют воды, фильтруют, промывают осадок 10%-ной соляной кислотой и окончательно — водой, высушивают и прокалывают. Результаты сравнительных определений кремнекислоты, выполненных по этому методу и обычным способом, показаны в табл. 1.

Таблица 1

Определение кремнекислоты по солянокислотному и фосфорно-азотнокислотному методам

Наименование пробы	Содержание SiO ₂ , %	
	по сертификату или солянокислотному методу	по фосфорно-азотнокислотному методу
С. о. № 80	24,5	24,4
2482/5	17,6	18,2
1680/4	20,2	20,6
3506/3	20,0	21,0
3506/4	17,6	17,9
1618/6	9,0	9,5
3433/4	22,7	23,6
3336/1	25,5	26,5

Таким образом, во всех случаях (кроме данных для стандартного образца) содержание кремнекислоты, определенное фосфорно-азотнокислотным методом, выше, чем полученное стандартным солянокислотным. Это объясняется тем, что при массовых определениях солянокислотным методом содержание кремнекислоты в фильтрате не учитывается, по данным же Н. А. Тананаева, ошибка вследствие растворения двуокси кремния в соляной кислоте достигает 2—3% и более. Поставленные нами проверочные анализы показали, что в фильтрате содержится до 4% SiO₂, что хорошо согласуется с данными Тананаева.

Отсюда следует, что результаты определения SiO₂ при массовых анализах по фосфорно-азотнокислотному методу более точны.

Продолжительность определения кремнекислоты этим способом не более 1,5 час., что дает значительную экономию времени по сравнению с методом сплавления. Другим преимуществом метода является работа без применения платиновой посуды.

Описанный выше метод разложения шлака мы применили и для определения марганца. В данном случае не следует опасаться образования соединения SiO₂·P₂O₅, так как оно не мешает проведению определения. Поэтому при растворении шлака энергичное нагревание пробы сначала в фосфорной, а затем в смеси ее с азотной кислотой не противопоказано.

Ход анализа при определении марганца

0,1 г измельченного шлака смачивают водой и кипятят 3—4 мин. с 10 мл фосфорной кислоты (1,7). Затем кипячение прекращают, через минуту к жидкости добавляют 4—5 мл концентрированной азотной кислоты и вновь кипятят содержимое колбы до полного растворения шлака. Охладив жидкость, разбавляют ее водой до 100 мл в мерной колбе, отбирают пипеткой пробу в 10 мл, к которой последовательно добавляют 40 мл воды, 15 мл 15%-ного раствора надсернистого аммония и 5 мл раствора азотнокислого серебра (0,014 г/мл). Смесь кипятят одну минуту, охлаждают и титруют раствором мышьяковистокислого натрия или тиосульфата. В случае колориметрирования охлажденный раствор разбавляют водой до 100 мл в мерной колбе и фотометрируют при зеленом светофильтре.

Таблица 2

Сравнительные данные для азотнокислотного [6] и фосфорно-азотнокислотного методов

Название пробы	Найдено марганца, %	
	по азотнокислотному методу	по фосфорно-азотнокислотному методу
3405/4	9,0	9,5
1628/6	7,1	8,0
3412/3	15,3	16,0

Практический титр устанавливают по с. о. № 80. Продолжительность определения 20—25 мин. Результаты определения марганца приведены в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Лапин, Научные труды Магнитогорского горно-металлургического института, вып. III, Metallurgizdat, 110 (1946).
2. Цайтшифт фюр ангевандте Хеми, 116, № 11—12, 424 (1939).
3. К. А. Васильева и С. Я. Гецова, Заводская лаборатория, IX, 10, 1087 (1940).
4. Н. А. Тананаев, Весовой анализ, 189 (1938).
5. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 532 (1948).
6. В. И. Журавская, Заводская лаборатория, XVI, 11, 1302 (1950).

С. Н. МЫШКИН

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИ МАГНИЯ В ХРОМОМАГНЕЗИТОВЫХ ОГНЕУПОРАХ

(Завод «Магнезит», г. Сатка)

Действующие технические условия на хромомагnezитовые изделия¹ предусматривают определение окисей магния и хрома. Эти же окислы, определяются в хромомагnezитовых шихтах и массах при контроле производства. Методику химического анализа устанавливает ГОСТ 2963—45. Пользуясь ею, лаборант получает результаты по окиси магния обычно через 5 суток, а по окиси хрома через 8 час. Запаздывание определений окиси магния снижает ценность анализа при контроле производства и вносит большие затруднения в оценку готовой продукции.

По ГОСТ 2963—45 окись магния определяется из одной общей навески после двуокиси кремния, полуторных окислов и окиси кальция. В ускоренном методе, применяемом в лаборатории завода «Магнезит», окись магния определяется из отдельной навески. После сплавления навески с пиросульфатом натрия и обработки сплава горячей водой, от-

деляются одновременно двуокись кремния, полуторные окислы и окись кальция. В фильтрат вводят лимонную кислоту для связывания полуторных окислов и осаждают окись магния обычным путем.

Ускоренный метод сравнивался с методом, изложенным в ГОСТ 2963—45. Анализировались рядовые хромомагnezитовые шихты и кирпичи стандартных марок ХМ и МХС следующего состава (в %):

Марка	SiO ₂		MgO		CaO	
	от	до	от	до	от	до
ХМ	15,1	26,6	38,0	58,6	0,5	2,3
МХС	4,7	14,2	61,1	82,0	0,3	2,1

Кроме того, анализировались специально изготовленные хромомагnezитовые образцы с содержанием окиси кальция, колеблющимся в пределах от 2,6 до 4,0%. При этом содержание остальных окислов не выходило из обычных пределов.

Определение окисей магния и хрома в осадке, отделенном фильтро-

¹ ГОСТ 5381—50. Изделия хромомагnezитовые высокоогнеупорные; МПТУ 2686—50. Изделия хромомагnezитовые и магnezитохромитовые высокоогнеупорные для сводов мартеновских и электросталеплавильных печей (термостойкие).

Ход анализа

ванием от раствора, содержащего магний и хром, показало, что содержание в этом осадке окиси магния колеблется в пределах до 0,4%, а окиси хрома — до 2% к навеске материала. После отделения осадка аммонийнофосфорнокислого магния ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) фильтрат остается чистым, железо в нем обычно отсутствует. Осадок, как показали анализы, свободен от хрома, железа и кальция.

Сравнение результатов, полученных ускоренным и стандартным методами, а также полугодовой опыт применения ускоренного метода показали, что содержание окиси магния, определенное ускоренным методом, обычно меньше содержания, определенного по ГОСТ 2963—45 на величину до 0,5%. Расхождения в результатах определений магния из параллельных навесок ускоренным методом одним и разными лаборантами не превышают расхождений в определениях по ГОСТ 2963—45.

Длительность определения окиси магния составляет около 7 час. Возможно дальнейшее сокращение времени определения за счет сплавления. Определение окиси хрома также может быть несколько ускорено.

0,5 г материала сплавляют, как указано в ГОСТ 2963—45, с 8 г пиросульфата натрия. После охлаждения сплава его обрабатывают горячей водой в стакане емкостью 300 мл. Стенки платинового тигля тщательно обмывают горячей водой. После удаления тигля в стакан приливают 15 мл соляной кислоты (1,19), 25 мл 10%-ного раствора хлористого аммония и 50 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония или натрия. Содержимое стакана кипятят в течение 1—2 мин., после чего медленно, по каплям, приливают 25%-ный раствор аммиака до прекращения выделения хлопьев полуторных окислов, снова кипятят в течение 1—2 мин., охлаждают примерно до 20° и помещают жидкость в мерную колбу, доводя объем до 250 мл. Содержимое колбы фильтруют через двойной плотный фильтр в мерную колбу емкостью 100 мл. Первые порции фильтрата отбрасывают. Отфильтрованные 100 мл раствора переносят в стакан емкостью 400 мл. Сюда же добавляют 5 мл соляной кислоты (1,19) и 0,1 г лимонной кислоты. Содержимое стакана кипятят в течение 1—2 мин., в горячий раствор приливают 25 мл 10%-ного раствора двузамещенного фосфорнокислого натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) и тонкой струей, при непрерывном помешивании, — 50 мл 25%-ного раствора аммиака.

Горячую жидкость с осадком охлаждают холодной водой и через 40 мин. после начала охлаждения фильтруют через плотный фильтр «синяя лента». Промывание и прокаливание (при температуре около 1000°) осадка, а также расчет содержания окиси магния производят в соответствии с ГОСТ 2963—45.

Н. А. ФИГУРОВСКИЙ и Н. Н. УШАКОВА

ИЗМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ОСАДКА СЕРНОКИСЛОГО БАРИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Аналитические осадки должны обладать хорошей фильтруемостью и захватывать минимальное количество примесей из раствора. Оба эти свойства зависят в значительной степени от гранулометрического состава осадка.

Действительно, наличие в осадке высокодисперсных фракций отрицательно сказывается на его фильтруе-

мости и чистоте (увеличивается удельная поверхность системы); присутствующие грубые частицы часто содержат посторонние включения. Отсюда следует, что аналитический осадок должен состоять из частиц с размерами, лежащими в узком интервале дисперсности, причем средний размер частиц не должен быть очень малым. Получение та-

ких осадков является важной задачей аналитической химии.

Большинство работ в этом направлении носит чисто качественный характер и сводится к эмпирическому подбору условий осаждения.

В данной работе изучалась дисперсность осадка сернокислого бария в зависимости от концентрации реагирующих компонентов и избытка одного из них.

Полную и точную гранулометрическую характеристику осадка нельзя получить на основании только микроскопического анализа, определения коэффициента фильтруемости и других подобных методов. Гранулометрический состав изучаемых осадков определялся нами количественно методом седиментометрического анализа с помощью гидростатических микровесов. Результаты измерений представлены в виде кривых распределения частиц по размерам ¹.

Осадок сернокислого бария образовывался в результате взаимодействия хлористого бария с серной кислотой, сернокислым аммонием и сернокислым натрием. Концентрации растворов менялись от 0,02-н. до 0,07-н.

Результаты седиментометрических анализов изученных систем представлены в табл. 1 и на рис. 1, а и б, где изображено изменение дисперсности осадка в зависимости от концентрации реагирующих веществ.

Таблица 1

Дисперсность осадка сернокислого бария в зависимости от концентрации хлористого бария и серной кислоты

Концентрация взаимодействующих растворов г-экв/л	Распределение частиц в системе по фракциям						
	< 2 μ	от 2 до 3 μ	от 3 до 4 μ	от 4 до 5 μ	от 5 до 6 μ	от 6 до 7 μ	от 7 до 8 μ
0,012	18,0	45,0	22,0	10,0	3,0	2,0	—
0,020	35,0	57,0	6,5	1,5	—	—	—
0,025	6,0	20,0	35,0	36,0	3,0	—	—
0,030	11,0	41,0	39,0	8,0	1,0	—	—
0,040	10,0	12,0	15,0	20,0	34,0	9,0	—
0,050	1,0	11,0	15,0	22,0	33,0	14,0	4,0

¹ Н. А. Фигуровский, Седиментометрический анализ, изд. АН СССР (1948).

Как видно из приведенных данных, изменение дисперсности осадка в исследованном интервале концентраций не носит линейного характера.

Для случаев образования сульфата бария при взаимодействии раствора хлористого бария с раствором серной кислоты и сернокислого

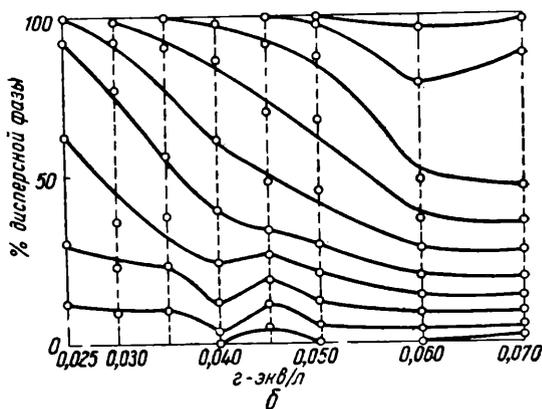
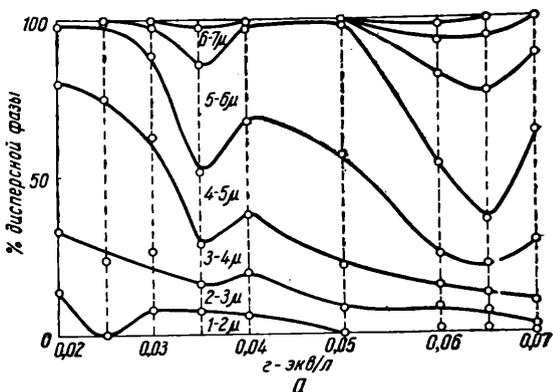


Рис. 1. Изменение дисперсности частиц BaSO₄ в зависимости от концентрации взаимодействующих растворов: а — BaCl₂ и (NH₄)₂SO₄; б — BaCl₂ и Na₂SO₄.

аммония на кривых изменения дисперсности наблюдается два минимума, отвечающих укрупнению частиц осадка. Первый минимум находится в области 0,025-н. концентраций для осаждения хлористого бария серной кислотой и 0,035-н. для осаждения хлористого бария сернокислым аммонием; второй минимум соответственно находится в области концентраций 0,05-н. и 0,65-н. При взаимодействии хлористого бария с сернокислым натрием размеры частиц образующегося осадка постепенно увеличиваются с повышением концент-

рации реагирующих растворов, и на кривых изменения дисперсности осадка сернокислого бария наблюдается один явный минимум.

Следует отметить также, что во всех случаях при увеличении концентрации растворов интервал дисперсности осадка расширяется; меняется также значение величины наиболее вероятного радиуса частиц (табл. 2).

Таблица 2

Изменение наиболее вероятного размера частиц

Концентрация взаимодействующих растворов г-экв/л	Наиболее вероятный радиус частиц, μ		
	при взаимодействии $BaCl_2$ и H_2SO_4	при взаимодействии $BaCl_2$ и $(NH_4)_2SO_4$	при взаимодействии $BaCl_2$ и Na_2SO_4
0,010	2,5	—	—
0,020	2,5	3,5	—
0,025	4,0	3,5	4,5
0,030	3,0	3,5	5,5
0,035	—	5,5	6,5
0,040	5,5	4,5	7,5
0,045	—	—	7,5
0,050	5,5	5,5	7,5
0,060	—	—	9,5
0,070	—	—	9,5

Влияние избытка одного из компонентов системы на дисперсность выделяющегося осадка изучалось при взаимодействии раствора $BaCl_2$ с растворами H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$;

концентрация растворов веществ при этом была 0,05-н.

В случае, когда в качестве осадителя использовалась серная кислота, изменение гранулометрического состава осадка исследовалось как при избытке раствора хлористого бария (от 0,1 до 5,0%), так и при избытке раствора серной кислоты (от 0,1 до 100%). При осаждении хлористого бария сульфатом аммония изменение размеров и распределение частиц осадка по фракциям изучалось при избытке хлористого бария от 0,1 до 5,0%.

Результаты измерений гранулометрического состава осадков представлены в табл. 3 и на рис. 2, а и б.

Как видно из приведенных данных, избыток определенного количества хлористого бария в системе вызывает резкое уменьшение размеров частиц осадка и значительно сужает интервал его дисперсности. Аналогично действие избытка серной кислоты, но выражено оно несколько слабее.

Изменение значений наиболее вероятного размера (r) частиц осадка в зависимости от избытка хлористого бария представлено в табл. 4.

Наиболее существенное влияние на дисперсность выделяющегося осадка оказывает степень пересыщения. В зависимости от ее величины изменяется скорость образования зародышей кристаллизации и их

Таблица 3

Изменение дисперсности частиц сульфата бария, полученного взаимодействием $BaCl_2$ и H_2SO_4 в зависимости от избытка серной кислоты

Избыток H_2SO_4 %	Фракционный состав частиц осадка, %									
	< 2 μ	от 2 до 3 μ	от 3 до 4 μ	от 4 до 5 μ	от 5 до 6 μ	от 6 до 7 μ	от 7 до 8 μ	от 8 до 9 μ	от 9 до 10 μ	> 10 μ
0,1	2,0	8,0	10,0	12,0	17,0	24,0	17,0	8,0	2,0	—
0,2	3,0	8,0	9,0	12,0	20,0	23,0	19,0	5,0	1,0	—
1,0	3,5	7,0	7,5	10,0	15,0	21,0	18,0	11,0	5,0	—
1,5	2,0	6,0	7,0	9,0	15,0	21,0	21,0	12,0	7,0	—
2,0	2,0	8,0	9,0	11,0	17,0	21,0	16,0	11,0	5,0	—
3,0	3,0	7,0	8,0	9,0	10,0	16,0	27,0	16,0	4,0	—
5,0	2,5	10,0	10,5	11,0	11,5	30,5	21,0	3,0	—	—
10,0	2,0	8,5	10,5	12,0	16,0	22,0	28,0	1,0	—	—
30,0	7,0	11,0	11,0	14,0	15,0	23,0	18,0	1,0	—	—
60,0	4,0	8,0	11,0	13,0	34,0	12,5	12,5	5,0	—	—
100,0	4,0	9,0	13,0	23,0	26,0	23,0	2,0	—	—	—

дальнейшего роста. Различное соотношение этих скоростей приводит к образованию осадка различной степени дисперсности.

При уменьшении пересыщения скорость образования зародышей обычно падает быстрее, чем скорость роста частиц, поэтому при взаимодействии концентрированных растворов выделяется относительно высокодисперсный осадок; при взаимодействии разбавленных растворов — грубозернистый осадок. Однако при очень большом разбавлении также образуются высокодисперсные осадки, поскольку для возникших в начале процесса кристаллизации зародышей нет условий дальнейшего роста.

В наших опытах первый минимум на кривых распределения частиц по размерам соответствует истинному укрупнению первичных частиц. Повидимому, при указанных условиях (0,025—0,035-н) в системе создается именно та величина пересыщения, при которой наиболее благоприятно сочетаются скорости процессов образования и роста зародышей и вы-

деляющийся осадок имеет низкую дисперсность.

Второй минимум имеет коагуляционную природу; об этом прежде

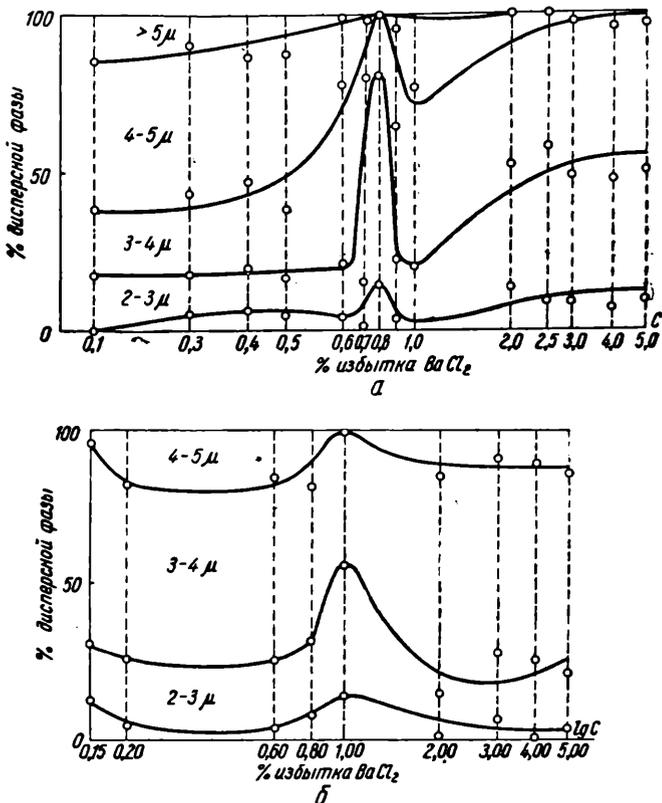


Рис. 2. Изменение дисперсности частиц BaSO₄ в зависимости от избытка BaCl₂ в системе:

а — взаимодействие растворов BaCl₂ и H₂SO₄; б — взаимодействие растворов BaCl₂ и (NH₄)₂SO₄

всего свидетельствуют микроскопические наблюдения, а также то обстоятельство, что наиболее вероятный размер частиц осадка, образовавшегося в условиях второго минимума², соответствует во всех случаях удвоенному наиболее вероятному размеру частиц осадка, выделившегося при взаимодействии разбавленных растворов (рис. 3, а и б).

Расширение интервала дисперсности осадка в этих условиях также свидетельствует о коагуляционных процессах в системах.

Присутствие коагулированных частиц в осадке, образовавшемся из концентрированных растворов, является вполне закономерным², по-

Таблица 4

Избыток BaCl ₂ , %	Наиболее вероятный размер частиц (r, μ)		Избыток BaCl ₂ , %	Наиболее вероятный размер частиц (r, μ)	
	осадитель H ₂ SO ₄	осадитель (NH ₄) ₂ SO ₄		осадитель H ₂ SO ₄	осадитель (NH ₄) ₂ SO ₄
0,1	4,5	3,5	0,9	3,5	—
0,2	4,5	3,5	1,0	3,5	2,5
0,3	4,5	—	2,0	3,5	3,5
0,4	4,5	—	2,5	3,5	—
0,6	3,5	3,5	3,0	3,5	3,5
0,7	3,5	—	4,0	3,5	3,5
0,8	2,5	3,5	5,0	3,5	3,5

² Фигуровский и Розанова, Журнал физической химии, 1, 73, (1940).

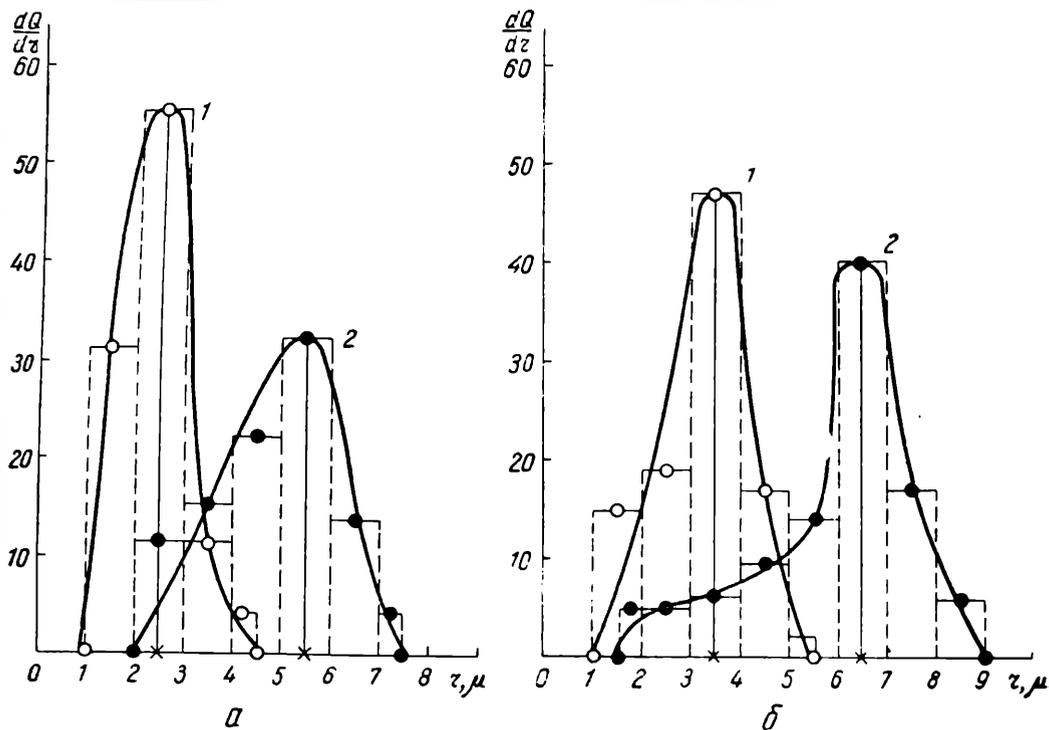


Рис. 3. Дисперсность частиц $BaSO_4$ в зависимости от концентрации реагирующих растворов:

a — концентрация растворов $BaCl_2$ и H_2SO_4 0,020-н. (1) и 0,020-н. (2); b — концентрации растворов $BaCl_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ 0,020-н. (1) и 0,065-н. (2)

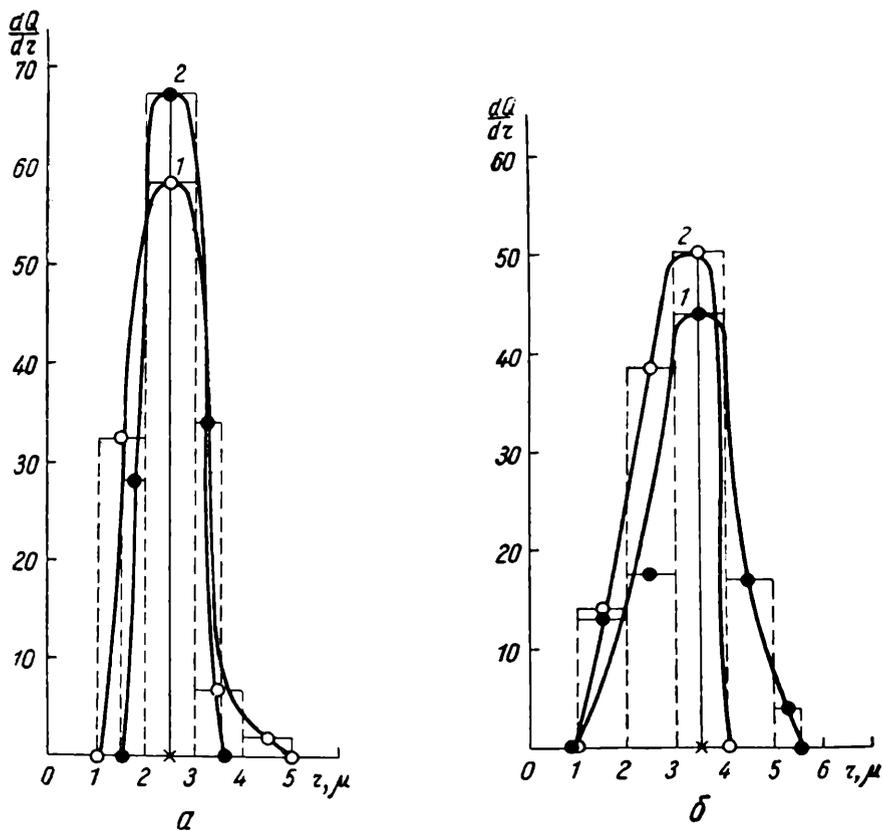


Рис. 4. Дисперсность частиц $BaSO_4$:

a — концентрация растворов $BaCl_2$ и H_2SO_4 0,025-н. (1) и 0,050-н. (2); избыток $BaCl_2$ составляет 0,8%; b — концентрация раствора $BaCl_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ 0,020-н. (1) и 0,065-н. (2); избыток $BaCl_2$ составляет 1,0%

скольку вместе с повышением концентрации взаимодействующих растворов увеличивается процент дисперсной фазы в возникающей системе и, следовательно, количество частиц в единице объема.

Следует отметить, что первичные частицы осадка, составляющие коагуляты в условиях второго минимума, малы; они значительно меньше первичных частиц, образовавшихся из разбавленных растворов в условиях первого минимума. Если стабилизировать первичные частицы такой коагулированной суспензии, то в тех же концентрационных условиях должен образоваться осадок с резко повышенной дисперсностью, поскольку размеры первичных частиц малы. В качестве электролита-стабилизатора в этом случае можно использовать один из взаимодействующих растворов, взятый в небольшом избытке. Поставленные опыты полностью подтверждают это предположение. Осадок сернокислого бария, полученный при взаимодействии 0,05-н. растворов (т. е. в условиях, при которых мы предполагали образование коагулированных осадков), в присутствии небольшого избытка одного из взаимодействующих растворов обладал резко повышенной дисперсностью. Наиболее отчетливо это проявляется в случае избытка хлористого бария. Интересно отметить, что размеры первичных частиц стабилизированной суспензии совпадают с размерами первичных частиц, возникающих при работе с очень разбавленными растворами (рис. 4, а и б).

Большой избыток одного из компонентов приводит к образованию частиц, близких по дисперсности к тем, которые выделяются в этих

же условиях при отсутствии электролитов. Следовательно, достаточно грубозернистые осадки сернокислого бария образуются при взаимодействии растворов некоторой средней концентрации (0,025—0,035-н.). Повышение или понижение концентрации взаимодействующих растворов по отношению к этой оптимальной для данной системы величине приводит к образованию более мелкого осадка. В случае взаимодействия концентрированных растворов ($> 0,05$ -н.) возможно образование осадков низкой дисперсности за счет коагуляции первичных частиц.

Выводы

1. Изучено влияние концентрации взаимодействующих веществ на дисперсность образующегося осадка сернокислого бария. Показано, что при увеличении концентрации реагирующих растворов до определенной, характерной для каждой системы величины размеры первичных частиц осадка возрастают. При дальнейшем повышении концентрации растворов размер первичных частиц уменьшается; однако, вследствие того, что в системе происходит коагуляция первичных частиц, дисперсность осадка все же понижается.

2. Изучено влияние избытка одного из взаимодействующих растворов на дисперсность и распределение по фракциям частиц осадка сернокислого бария. Показано, что при весьма небольшом ($< 0,10\%$), определенном для каждой системы избытке хлористого бария (или серной кислоты) происходит резкая пептизация агрегатов частиц, сопровождающаяся повышением их дисперсности.

И. З. МАРГОЛИН

О ПРЯМОМ МЕТОДЕ СЕДИМЕНТОМЕТРИИ ТЕХНИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

(Государственный научно-исследовательский институт горно-химического сырья)

Прямой метод седиментационного анализа позволяет получать содержание отдельных фракций непосредственно в ходе самого эксперимента, применяя груз, погружаемый в суспензию, без взятия проб, сушки и взвешивания их, графических операций и т. п. Этот метод был разработан нами¹ с применением в качестве динамометра квадранта особой конструкции (рис. 1).

Элементарный принцип, положенный в основу указанного метода, может быть

меньшего размера, чем d_1 , определяемого известной формулой:

$$d_1 = k \sqrt{\frac{H}{(\delta - 1)t_1}}, \mu.$$

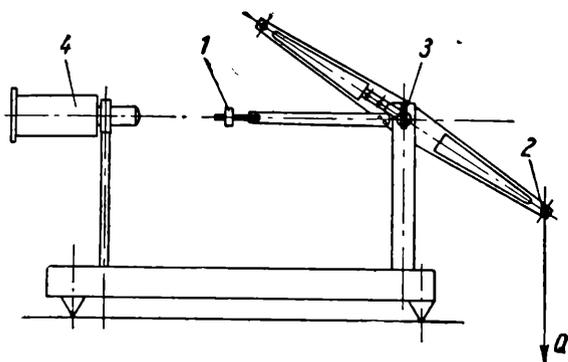


Рис. 1. Квадратный седиментометр:

1 — контргруз; 2 — шпенок для подвеса поплавка; 3 — поворотное зеркальце; 4 — осветительная установка

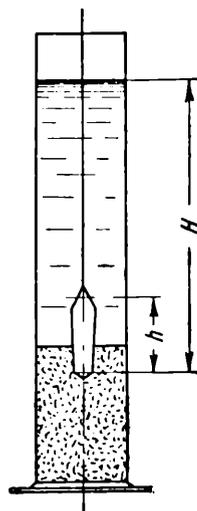


Рис. 2. Поплавок в монодисперсной суспензии (схема)

осуществлен с помощью еще более сложных приборов.

К преимуществам прямой седиментометрии относится, в частности, предельная простота анализа, сводящегося к взмучиванию суспензии и наблюдению за движением зайчика на шкале или на полоске бумаги. Если весь путь этого зайчика от начала опыта до полного осаждения суспензии равен l_1 , а расстояние, пройденное в интервале времени $t_1 - t_2$, отвечающему выпадению фракции $d_1 - d_2$, равно l_2 , то выход данной фракции в процентах будет $\gamma = \frac{l_2}{l_1} \cdot 100$.

Полоска бумаги с отмеченными на ней положениями зайчика представляет собой непосредственно диаграмму распределения.

Рассмотрим весьма тонкий слой суспензии на глубине H мм от уровня жидкости в цилиндре (рис. 2). Через t_1 секунд от начала осаждения выше рассматриваемого слоя окажутся только частицы

Здесь k — постоянная, принимаемая обычно равной 43;

δ — удельный вес суспензонта, г/см³.

Через t_2 секунд через слой пройдут все частицы крупнее d_2 .

За счет осаждения этой фракции произойдет изменение концентрации твердой фазы. Обозначив начальную концентрацию через C_0 , можем определить содержание класса $d_1 - d_2$:

$$\gamma = \frac{C_1 - C_2}{C_0} \cdot 100.$$

Удельный вес суспензии φ_n связан с концентрацией уравнением:

$$\varphi_n = 1 + C_n \frac{\delta - 1}{\delta} \quad \text{или} \quad C_n = \frac{\varphi_n - 1}{\delta - 1} \delta,$$

откуда:

$$\gamma = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_0 - 1} \cdot 100.$$

Следовательно, для определения содержания данной фракции достаточно изме-

¹ И. З. Марголин, Доклады АН СССР, LXIII, 6 (1948); Заводская лаборатория, XV, 4 (1949).

ритель плотность суспензии в слое в соответствующие моменты времени.

Представим себе, что в суспензию погружен на тонкой нити груз Q (рис. 3 и 4); нить перекинута через диск, который может вращаться на оси. На втором конце нити укреплен упругая пружина, деформация которой пропорциональна изменению усилия, действующего со стороны груза. Это усилие, в свою очередь, пропорционально изменению плотности суспензии в слое. Тогда угол поворота диска в интервале времени t_1-t_2 в долях от угла, соответствующего выпадению всей твердой фазы из дисперсионной среды, даст содержание фракции d_1-d_2 .

Пружина может быть плоской, спиральной, винтовой, с переменной или постоянной жесткостью, диск можно заменить коромыслом на призме, угол поворота отсчитывается стрелкой или зайчиком и т. д. 2. Соответственно этому создается возможность осуществить различные видоизменения прибора и обеспечить нужную его чувствительность.

Квадрантный силόμεтер имеет крупные преимущества перед прочими, так как он может быть легче приспособлен к различным условиям анализа, чем пружинный 3.

В связи с возможностью широкого применения данного принципа возникает ряд вопросов, в частности, — как влияет на результаты анализа конечная высота поплавка (груза), не искажаются ли результаты анализа осаждением суспензида на поплавок совпадают ли результаты с анализами тех же материалов, выполненными другими способами.

Предположим, что имеется монодисперсная суспензия; если представить себе поплавок бесконечно тонким, он останется неподвижным до тех пор, пока последняя частица не прошла мимо него, а затем сразу 4 перейдет в низшее

положение в чистой дисперсионной среде. Зайчик в момент t_1 займет крайнее верхнее положение, соответственно выход фракции с зернами d_1 окажется равным 100%. При поплавке высотой h движение зайчика на шкале начнется в момент, когда концентрация суспензии в слое

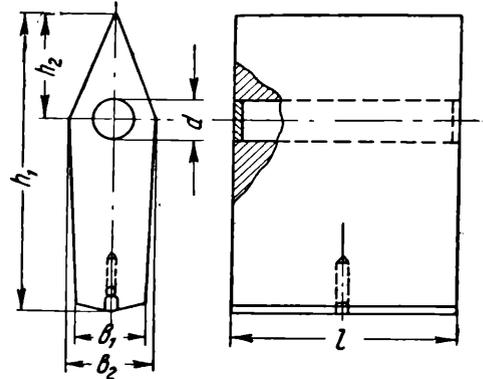


Рис. 3. Размеры и конструкция поплавка:

$h_1 = 40 \text{ мм} \div 80 \text{ мм}$; $h_2 = (1,1 \div 1,3) b_2$; b_2 — от 5 до 30 мм.
 $b_1 = b_2 - (2 \div 3) \text{ мм}$; $d = (0,6 \div 0,7) b_2$; $l = 40 \div 60 \text{ мм}$.

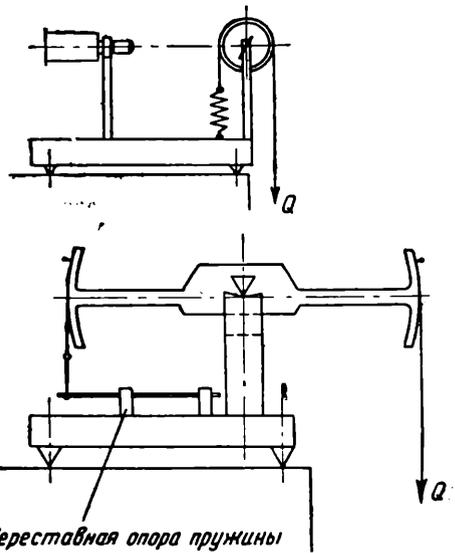


Рис. 4. Схемы пружинных седиментометров

1 Можно также использовать микровесы.

2 В настоящее время мы перешли к квадрантам в форме буквы Т с длиной «перекладины» $80 \times 2 = 160 \text{ мм}$ и «стойкой» для контргруза длиной 150 мм. Общий вес системы 13—15 г. Для таких квадрантов формула расчета принимает вид:

$$\begin{aligned} \text{tg } \varphi &= \text{ctg } \alpha \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\delta - \gamma_2 + \frac{\text{tg } \beta}{\text{tg } \alpha} (\delta - \gamma_1)} = \\ &= \text{ctg } \alpha \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\delta - \gamma_2 + \text{ctg}^2 \alpha (\delta - \gamma_1)}, \end{aligned}$$

где φ — угол поворота; γ_1 — начальный удельный вес; γ_2 — «текущий» удельный вес суспензии; β — угол «стойки» с горизонталью; α — угол поперечины для поплавка; σ — удельный вес поплавка.

Для устройства такого прибора можно использовать весы, поместив контргруз на стрелку и подвесив нить с поплавком вместо чашки. Начальный угол берется 1—1,5°, угол поворота $\varphi_{\text{max}} = 5-6^\circ$. Число делений на шкале у стрелки — 10—20.

4 Чтобы упростить рассуждения, пренебрегаем величиной опускания поплавка.

слегка понизится и поплавок станет постепенно опускаться до положения, в котором мимо его нижней кромки пройдут последние зерна суспензида. После этого он остановится в самом нижнем положении. Создается впечатление, что суспензия не монодисперсна, а содержит фракцию d_1-d_2 .

Истинный размер частицы соответствует времени t_1 , видимое же начало перемещения зайчика начнется раньше на величину

$$\Delta t = t_1 - \frac{h}{v} = t_1 \left(1 - \frac{h}{H} \right).$$

В результате наблюдатель отметит наличие частиц диаметром в пределах от

$$d_1 = k_1 \sqrt{\frac{H}{t}}$$

до

$$d_2 = k_1 \sqrt{\frac{H}{t_1 \left(1 - \frac{h}{H}\right)}} = d_1 \sqrt{\frac{1}{1 - \lambda}}$$

Здесь

$$\lambda = \frac{h}{H}$$

Легко видеть, что при введении в расчет вместо H величины $H - \frac{h}{2}$ относительные отклонения от истинного размера частиц будут меньше, чем в первом случае, а средняя арифметическая отвечает истинной крупности:

$$d'_1 = k \sqrt{\frac{H - \frac{h}{2}}{t_1}};$$

$$d'_2 = d'_1 \sqrt{\frac{1}{1 - \lambda}}$$

Например, задавшись $\lambda = 0,15$, найдем, что отклонения в обе стороны от истинного эквивалентного диаметра составят около 2%. В случае полидисперсной суспензии ошибка опыта будет гораздо ниже.

Существеннее второй из указанных вопросов. Осаждение на хорошо полированных пастой ГОИ гранях плексигласового поплавка при надлежащей форме последнего мы наблюдали только при очень длительном пребывании его в суспензии. Если отмечать на ординате положения зайчика, а на абсциссе — время, то для

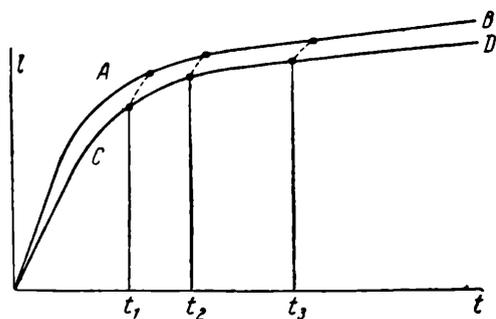


Рис. 5. Кривые для постоянного и периодического погружения поплавка

случая постоянного погружения получим кривую AB (рис. 5), а для периодического погружения и обтирания поплавка — кривую CD , т. е. истинную кривую осаж-

дения. Обычно средние участки обеих кривых параллельны.

Положим, что мы погружаем поплавок не сразу, а в моменты t_1, t_2, \dots, t_n и оставляем его в суспензии. Во всех случаях наблюдается весьма быстрый переход на верхнюю кривую, почти независимо от того, в какой момент произведено погружение. Это, равно как и параллельность средних участков кривых, можно объяснить только образованием непрерывно скользящего уплотненного слоя на гранях поплавка. Соответствующую, обычно весьма небольшую, поправку легко ввести в расчет, или при сравнительно грубых взвесах и концентрациях 20—30 г/л работать, не вынимая⁵ поплавка.

Для примера приведем сопоставление данных проведенных в различных лабораториях анализов порошков электрокорунда М20, М14 и М10 (см. таблицу).

Близкое совпадение полученных результатов позволяет сделать вывод, что испытанные методы седиментометрии примерно равноценны. Пипеточный способ обычно дает заниженные результаты по крупным фракциям, так как последние засасываются неравномерно. Наш способ позволяет в большей степени приблизиться к истине, для крупных (до 20 μ) и средних (20—5 μ) фракций, но неудобен для частиц мельче 5 μ . В последнем случае, с целью ускорения анализа, приходится подтягивать поплавок на меньшую глубину, что заставляет применять другую расчетную постоянную, т. е. вносит усложнение.

Глубину погружения мы не рекомендуем брать намного меньше 500 мм, так как очень трудно равномерно взмутить суспензию, не создавая в ней конвекционных токов, искажающих ход осаждения. Только при достаточной глубине сосуда удается погасить эти токи и надежно сделать начальный отсчет. Если требуется достаточно быстро найти выход фракций ниже 10 μ , то лучше всего определить начальное положение зайчика при большой глубине погружения поплавка, а затем подтянуть его на глубину 250 и даже 200 мм.

При грубых порошках ферросилиция, пиритных огарков, пирита, корунда, наждака и т. п. допустимо работать с концентрациями до 30 г/л, но обычно берутся растворы с концентрацией 12—15 г/л. Меньшие концентрации не вполне удобны по ряду причин технического характера.

Цилиндр для анализа предпочтительно брать диаметром 7—10 см и высотой 60—65 см. В этом случае объем суспензии 2—4 л, а навеска 30—60 г.

В случае квадрата удельный вес поплавка δ_n подбирается, исходя из иных соображений, чем при пружинном приборе. Формула, связывающая угол β пово-

⁵ Впрочем, если периодически осторожно вынимать, обтирать и вновь погружать поплавок, то, как подтверждается многими исследователями, это не отражается на точности результатов.

Фракции, μ	Выход фракций в % при определении методом:				
	Марголина (выполнено автором)	Сабанина (выполнено ВИМС)	Робинзона (выполнено ВИМС)	Андреэна (выполнено в Горном институте)	под микроскопом (выполнено заводом шлифовальных изделий)
Порошок М20					
28—20	15	} 41	—	—	8
20—14	27		—	—	35
14—10	22	20	—	—	23
10—7	15	} 39	—	—	} 34 (разность)
—7	20		—	—	
Порошок М14					
28—20	3	} 7	4,5	—	1,7
20—14	11		10	—	13,5
14—10	28	27	30	—	28
10—7	28	—	24	—	34
—7	30	—	31,5	—	28
Порошок М10					
+20	1	—	} 1,5	6	} 8
20—14	6	—			
14—10	11	—	10,5	10	24
10—7	24	—	24	23	35
—7	58	—	64	61	

рота квадранта и удельный вес суспензии:

$$\operatorname{tg} \beta = k \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\delta_{\text{н}} - \varphi_2}.$$

Здесь φ_1 — условное значение плотности суспензии, при котором зайчик стоит на горизонтальной отметке; φ_2 — переменная плотность седиментирующей взвеси; $k = \operatorname{ctg} 34^\circ = 1,4826$.

При расстоянии от оси прибора до шкалы в 1 м и длине шкалы, например, 600 мм:

$$\operatorname{tg} 2\beta = 0,6; \quad \beta = 15^\circ 30' \quad \text{и} \quad \operatorname{tg} \beta = 0,2773.$$

Задавшись условиями $\varphi_1 = 1,010$ и $\varphi_2 = 1,000$, найдем $\delta_{\text{н}} = 1,066$. Если поплавок тяжел, но желательно работать при концентрациях низших, чем первоначальная расчетная, то работу начинают при положении контргруза ниже горизонтали.

Если применяют пружинный прибор, то поплавок берут с удельным весом, близким к начальному для суспензии. Объем поплавка выбирают соответственно чувствительности прибора и начальной концентрации. Мы берем обычно высоту поплавка 40—70 мм, толщину 6—30 мм, ширину соответственной диаметру цилиндра, но с учетом бокового перемещения точки подвеса поплавок. Уклон верхних граней 65—70°.

Описанный нами метод, благодаря простоте, может быть применен даже в производственных цехах с целью контроля помола, отмучивания и т. д.

Во избежание недоразумений при пользовании методом необходимо руководствоваться определенными правилами, из которых упомянем следующие:

1. Подвижная часть прибора (квадрант, диск) должна быть минимального веса и тщательно отбалансирована. При квадранте заметное отклонение зайчика должно отмечаться при нагрузке 2—3 мг. Поэтому прибор необходимо изготовить тщательно и обеспечить отсутствие эксцентриситета в агатовых опорах, что обнаруживается перекосом оси при перемещениях опоры.

2. Поплавок должен тщательно полироваться, материал поплавок должен подбираться соответственно суспензиду и среде. Для взвесей обычных неорганических порошков в воде рекомендуется плексигласовый поплавок. Пробки полости в поплавке делаются заподлицо с боковыми стенками. Нельзя добиваться уплотнения их с помощью воска, парафина и т. п., так как будут прилипать пузырьки воздуха. Поплавок с полостью имеет средний удельный вес ниже 1,0 и доводится до нужного веса с помощью дробины, вводимой в гнездо, находящееся снизу.

3. При работе следует особенно остерегаться пузырьков на нижней части поплавка, получающихся при слишком энергичном взмучивании суспензии. Верный признак наличия пузырьков — неодинаковое и притом низкое положение зайчика при повторном погружении поплавка.

ка. Вообще начало отсчета полезно проверять 2—3 раза. Лучше всего после погружения подтянуть поплавков к поверхности и протереть его под водой. Опускание следует производить быстро, но плавно, тогда зайчик сразу успокоится. Рекомендуется предварительный отсеивание крупных частиц на сите 200 или 325 меш (44 μ). Это почти всегда дает возможность спокойно наблюдать длительную неподвижность зайчика при начальном отсчете.

4. Лучший стабилизатор для большинства суспензий — сульфитные щелоки.

5. Концентрацию суспензии берут такой, чтобы вначале зайчик стоял на 4—7 см выше горизонтали, т. е. выше нуля

шкалы. Угол поворота квадранта должен быть не более 10—11°.

6. Пропорциональность перемещений зайчика и приращений удельных весов проверяют с помощью растворов солей⁶. Отсутствие указанной зависимости может происходить из-за несовпадения оси зеркала с осью вращения прибора, перекоса, зеркала, заедания петельки в точке подвеса поплавка.

⁶ Еще удобнее погрузить поплавок в раствор с удельным весом, равным ρ_1 , а кроме того, поместить в точке его подвеса такой кусок проволоки, чтобы привести зайчик в самое верхнее положение. Обстригая проволоку и взвешивая обрезки, установим пропорциональность перемещений весам.

С. А. НЕЧАЕВА и А. П. БЕЛЯЕВА

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В ФЕРРОМАРГАНЦЕ И МАРГАНЦЕВОЙ РУДЕ

(Днепропетровский металлургический завод им. Петровского)

Нами разработан ускоренный метод, позволяющий проводить определение марганца в ферромарганце и марганцевой руде в течение 18—20 мин.

Метод основан на окислении марганцевокислым калием с применением углекислого кальция для отделения железа и алюминия.

Ускорение определения достигнуто за счет устранения двукратного упаривания раствора пробы для удаления свободного хлора. Было установлено, что в момент нейтрализации анализируемого раствора углекислым кальцием выделяющийся в значительном количестве углекислый газ увлекает большую часть присутствующего в жидкости свободного хлора, чего, естественно, не наблюдалось при проведении нейтрализации окисью цинка. Влияние

оставшегося в растворе свободного хлора на перманганат калия было проверено титрованием 25 мл концентрированной соляной кислоты в присутствии 0,1 г $KClO_3$ и 1—2 мл азотной кислоты (1,40). Во всех случаях получалась устойчивая розовая окраска от первых 2—3 капель 0,1-н. раствора $KMnO_4$.

В качестве нейтрализующих веществ испробованы: углекислый кальций, природный мрамор и известняк Еленовских карьеров. Холостая проба с известняком показывала расход до 1 мл 0,1-н. раствора $KMnO_4$, возможно вследствие присутствия в нем до 0,01% MnO .

Сравнительные данные определений марганца приведены в таблице; они получены обычным способом и предлагаемые нами.

Результаты определения марганца

Образец	Найдено марганца, %		Расхождение %
	с удалением хлора упариванием	без удаления хлора с применением известняка	
Ферромарганец № 1554	71,28	71,53	+0,25
» № 1	69,58	69,79	+0,21
» № 2	69,32	69,46	+0,14
» № 84—18	74,20	74,20	0
С. о. марганцевой руды № 44 (52,58% Mn) . .	52,30	52,14	-0,16
Руда марганцевая № 47	39,09	38,82	-0,27
» № 48	37,74	37,84	+0,10
» № 304	38,21	37,74	-0,47
» № 314	39,34	39,22	-0,12

Ход анализа

0,25 г ферромарганца или марганцевой руды растворяют при нагревании в конической колбе емкостью 600—700 мл в 25 мл соляной кислоты (1,19). Навеску марганцевой руды перед растворением следует смочить водой. После разложения навески окисляют железо 1—2 мл концентрированной азотной кислоты, обмывают стенки колбы 50—100 мл воды и кипятят жидкость 2—3 мин. до удаления бурых окислов азота. Раствор несколько охлаждают и нейтрализуют прибавлением небольших порций порошкообразного известняка или химически чистого карбоната кальция.

После прекращения выделения двуокиси углерода вводят в избыток еще 4—5 г углекислого кальция, разбавляют раствор 300 мл горячей воды и кипятят 3—4 мин. Полученную жидкость титруют 0,1-н. раствором $KMnO_4$ до розовой окраски. Продолжительность одного определения — 18—20 мин. вместо 1,5 час. при обычном методе определения окислением перманганатом с применением окиси цинка.

Применение известняка, имеющегося на металлургических заводах в достаточных количествах, удешевляет анализ и заменяет дефицитную окись цинка.

Ю. И. УСАТЕНКО и П. А. БУЛАХОВА

УСКОРЕННЫЙ ПЕРСУЛЬФАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ АГЛОМЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

(Днепропетровский химико-технологический институт и металлургический завод им. Дзержинского)

В одной из работ по ускорению анализа агломерата¹ нами был предложен персульфатный метод определения марганца, принятый в качестве стандартного для анализа железных руд и агломератов². В применении к анализу сырья и полупродуктов агломерационной фабрики, содержащих более 2—3% Mn, этот способ вызывает затруднения, обусловленные появлением малинового окрашивания жидкости вследствие образования комплексов трехвалентного марганца с орто- и пиррофосфорной кислотами.

Избежать появления этого окрашивания можно, применив быстрый метод разложения навески спеканием, однако при этом возникает задача быстрого удаления хлоридов, так как растворение спекшейся массы возможно только в соляной кислоте.

Обычное удаление ионов хлора в виде HCl двукратным выпариванием раствора с серной кислотой до появления паров SO_3 слишком длительно; мы применили окисление ионов хлора при кипячении раствора. Это позволяет достигнуть полного их удаления за 2 мин.

Для определения марганца тщательно смешивают 0,1—0,2 г тонко измельченно-

го испытуемого материала с приблизительно таким же количеством безводного углекислого натрия. Смесь заворачивают в фильтровальную бумагу, помещают на никелевую пластинку и спекают³ в муфельной печи при 900—950°. Вынимают пластинку из муфеля и сбрасывают с нее спекшуюся массу в коническую колбу емкостью 100 мл, в которую предварительно наливают 5 мл горячей соляной кислоты (1,19). Жидкость нагревают, раздавливая комочки стеклянной палочкой. Через 2—3 мин. наступает полное растворение навески, после чего к жидкости приливают 10 мл смеси: 25 мл H_2SO_4 (1,84), 25 мл HNO_3 (1,40), 50 мл воды и 10 г фосфорнокислого аммония или натрия, и энергично кипятят в течение 2 мин. При содержании до 5% марганца к полученному раствору приливают 50 мл горячей воды, 10 мл 0,17%-ного раствора $AgNO_3$ и 15 мл 15%-ного раствора надсернонокислого аммония.

В случае содержания более 5% марганца раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, берут соответствующую аликвотную часть, приливают к ней 50 мл горячей воды, 15 мл смеси кислот⁴, 10 мл 0,17%-ного раствора $AgNO_3$ и 15 мл 15%-ного раствора надсернонокислого аммония.

¹ Ю. И. Усатенко и П. А. Булахова, Заводская лаборатория, XV, 9, 1128 (1949).

² ГОСТ 5424—50. Железные руды и агломерат, Методы химического анализа, Стандартгиз (1950).

³ Ю. И. Усатенко и П. А. Булахова, Заводская лаборатория, XVI, 12, 1497 (1950).

⁴ 500 мл воды, 125 мл конц. H_2SO_4 , 100 мл H_3PO_4 и 275 мл конц. HNO_3 .

Результаты определения марганца
в различных материалах

Материал	Найдено Mn, %		Расхождение, %	
	обычным методом	предлага- емым ме- тодом	абсолют- ное	относи- тельное
Агломерат . . .	0,27	0,29	+0,02	+7,4
»	3,51	3,62	+0,11	+3,1
»	0,43	0,41	-0,02	-4,6
»	0,87	0,88	+0,01	+1,1
Колошниковая пыль	0,83	0,83	0,0	0,0
То же	2,85	2,93	+0,08	+2,8
» »	0,71	0,67	-0,04	-5,6
Марганцевая смесь	23,75	23,97	+0,22	+0,9
Руда марганцевая	29,96	30,28	+0,32	+1,1
» »	30,10	29,88	-0,22	-0,7

Колбу с раствором нагревают до слабого кипения, поддерживая его 30—40 сек.; при этом должны обильно выделяться мелкие пузырьки кислорода по всему объему жидкости. Затем колбу снимают с плиты, дают постоять 2—3 мин., быстро охлаждают в проточной воде и немедленно титруют марганцевую кислоту титрованным раствором мышьяковисто-кислого или серноватисто-кислого натрия до исчезновения малиново-розовой окраски.

Предлагаемый метод был проверен на различных материалах, встречающихся при агломерации железных руд. Полученные результаты сравнивались с результатами обычного метода, по которому исследуемый материал растворялся в смеси концентрированных серной и фосфорной кислот. Приведенные в таблице данные имеют допустимые расхождения. Изменение окраски раствора в эквивалентной точке титрования получается очень четким. Продолжительность определения около 15 мин.

П. Я. КАЗНАЧЕЙ

УСКОРЕНИЕ АНАЛИЗА ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО СПЛАВА

При гальваническом осаждении сплавов почти всегда необходимо контролировать состав полученного покрытия.

Для анализа сплав обычно переводят в раствор химическим или электрохимическим растворением. При этом в раствор переходит и часть основного металла, на который наращивался сплав, что в большинстве случаев мешает определению компонентов покрытия.

Для упрощения и ускорения анализа сплавов, полученных гальваническим осаждением, нами предложен следующий способ, устраняющий попадание основного металла в анализируемый раствор.

Параллельно с покрываемым изделием в ванну подвешивают контрольный образец, на который нанесен так называемый разделительный слой. Этот слой, не являясь преградой для электрического тока, препятствует в то же время сращиванию осаждаемого сплава и основного металла. В зависимости от природы основного металла в качестве разделитель-

ного слоя можно использовать окисные, сернистые, хроматные, иодидные и селенидные пленки.

Для нанесения разделительного слоя погружают предварительно обезжиренный и промытый образец на несколько секунд в разбавленный (0,3—1%-ный) раствор соответствующей соли. В практике гальванопластики чаще всего применяют сернистый натрий, двуххромовокислый калий и спиртовой раствор иода. Образец с нанесенным разделительным слоем промывают водой и под током помещают в гальваническую ванну.

По окончании наращивания осадок сплава легко отделяется от основного металла по разделительному слою (как гальванопластическая копия). В случае двухкомпонентного сплава можно, пользуясь точной его навеской, определить в анализируемой пробе только один компонент, а другой вычислить по разности, что значительно ускоряет проведение анализа.

И. И. ТРАСКОВ и Л. И. БЫКОВА

О ЗАМЕНЕ ПЛАТИНЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ОТДЕЛЕНИИ РЯДА МЕТАЛЛОВ

При определении ряда элементов электролизом с ртутным катодом нами проверена возможность замены платинового анода свинцовым, обработанным следующим образом: свинцовую спираль пассивировали в электролите с целью получения плотного осадка PbO_2 и высушивали при 120° в течение 10 мин.

Платиновые контакты мы заменили алюмелевыми. На таком приборе (см. рисунок) мы провели определение алюминия и титана в легированной стали, получив при этом вполне удовлетворительные результаты. Для определения титана растворяли 1 г стали в 45 мл серной кислоты (1:5), окисляли карбиды 3 мл HNO_3 (1,40), нагревали до удаления окислов азота, выпаривали до выделения паров серной кислоты, затем давали жидкости остыть, прибавляли 50—60 мл дистиллированной воды, кипятили и отфильтровывали кремневую кислоту. После промывания горячей водой, прокаливания и взвешивания отделяли SiO_2 в виде SiF_4 , а остаток, который мог содержать титан, сплавляли с $KHSO_4$, выщелачивали сплав разбавленной серной кислотой и присоединяли ее к фильтрату после кремневой кислоты. К жидкости для снижения ее кислотности мы прибавляли соду до появления мути, добавляли затем 2 мл серной кислоты (1,84), довели объем до 100 мл дистиллированной водой и переносили в прибор для электролиза.

Электролиз вели до исчезновения в растворе ионов Fe^{+2} , при следующем режиме: сила тока 3—4,5 а, напряжение 6 в, температура $65-70^\circ$, продолжительность электролиза 3 час.

В процессе электролиза регулировали кислотность добавлением аммиака. Удалив железо и другие металлы, мы закан-

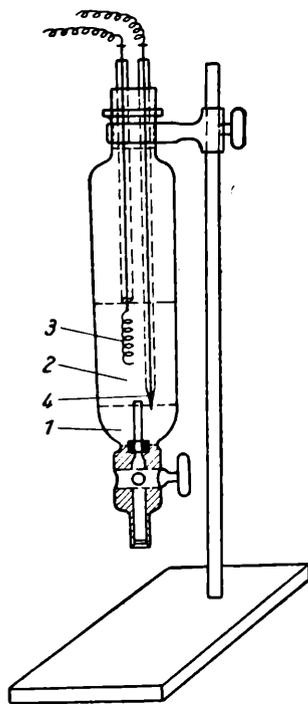


Схема прибора:
1 — ртуть; 2 — электролит;
3 — анод; 4 — катод

чивали определение титана купферроновым методом. В присутствии ванадия необходимо последующее его отделение от двуокиси титана.

С. В. БУДАЕВ и В. В. СТРОГАНОВА

ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В БАББИТАХ Б83-Б92

(Ново-Краматорский машиностроительный завод имени И. В. Сталина, г. Электросталь)

Существующий метод определения меди в баббитах основан на осаждении ее в щелочном растворе сернистым натрием, отделении осадка, его растворении и выделении меди электролизом. Продолжительность определения меди по этому методу составляет 2,5—3 часа. В нашей лаборатории разработано колориметриче-

ское определение меди без отделения ее от олова. Проведение анализа занимает 20—25 мин.

Метод основан на образовании медно-аммиачного комплекса с применением виннокаменной кислоты для удержания олова, сурьмы и других элементов в растворе.

Ход анализа

0,5 г баббита в конической колбе емкостью 250 мл растворяют в 10 мл соляной кислоты (1,19), добавляя 5—6 капель азотной кислоты (1,40). Кипятят раствор до удаления окислов азота, горячей жидкости добавляют 25 мл 12%-ного раствора виннокаменной кислоты, хорошо перемешивают, прибавляют 25%-ный аммиак до образования медно-аммиачного комплекса и дают в избыток еще 15 мл аммиака. Охлаждают раствор, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В другую мерную колбу емкостью 100 мл наливают 25 мл 12%-ного раствора виннокаменной кислоты, 50 мл 25%-ного аммиака и доводят объем дистиллированной водой приблизительно до 85 мл. Добавляют из бюретки титрованный раствор азотнокислой меди до одинаковой окраски обоих растворов, затем объем доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и колориметрируют в визуальном колориметре.

Предлагаемый метод был нами проверен на образцах баббита с различным содержанием меди (см. таблицу).

Результаты определения меди в баббитах

№ проб баббита	Найдено меди, %		Расхождения, %	
	обычным методом	предлагаемым методом	абсолютное	относительное
201	6,04	6,10	+0,06	+0,99
202	6,36	6,42	+0,08	+1,2
210	5,86	5,76	-0,1	-1,7
230	5,16	5,06	-0,1	-1,9
237	4,48	4,42	-0,06	-1,3
245	3,10	3,12	+0,02	+0,6
254	2,95	2,90	-0,05	-1,7
276	2,54	2,60	+0,06	+2,3
208	2,40	2,30	-0,1	-4,1
175	2,10	2,10	—	—

Метод позволяет определять от 2 до 6,5% меди в баббитах в течение 20—25 мин.

Ю. Б. ГЛУШКИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЦИНКОВЫХ СПЛАВАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОЛЛЕКТОРА

Для анализа цинковых сплавов, содержащих 1—5% Al, 1—9% Cu и 86—95% Zn, нами применяется описываемый ниже способ определения алюминия.

В качестве коллектора для осаждения алюминия был использован основной ацетат железа. Предварительными опытами было установлено необходимое количество коллектора для увлечения в осадок всего алюминия, содержащегося в сплаве.

Ход анализа

1 г сплава растворяют в 40 мл соляной кислоты (1:1). После растворения жидкость разбавляют водой до 100—150 мл и осаждают медь сероводородом. Осадку дают отстояться, фильтруют с бумажной массой и промывают сероводородной водой. Фильтрат упаривают до удаления запаха сероводорода (до объема 80—100 мл), охлаждают, прибавляют 10 г хлористого аммония и в зависимости от содержания алюминия в сплаве от 10 до 25 мл 0,14-н. раствора хлорного железа, содержащего в 1 мл 0,0025 г железа.

Приготовленный таким образом раствор нейтрализуют 15%-ным раствором аммиака по индикатору метилкрасному до не исчезающей опалесценции, которую растворяют в 1—2 каплях соляной кислоты (1:2), при-

бавляют от 2 до 4 г уксуснокислого натрия и разбавляют горячей водой до 350—400 мл. При этом осаждаются только ацетаты алюминия и железа в результате гидролиза, между тем как ацетат цинка остается в растворе. Жидкость нагревают до кипения, дают осадку несколько отстояться, фильтруют и промывают 1%-ным раствором уксуснокислого натрия.

Для окончательного освобождения от возможно адсорбированного цинка осадок ацетатов алюминия и железа растворяют в 20 мл соляной кислоты (1:1), нагревают, фильтруют и промывают 150 мл горячей воды. Прибавляют 2—3 г хлористого аммония и нейтрализуют по метилкрасному до не исчезающей опалесценции, которую растворяют добавлением 1—2 капель соляной кислоты (1:2) и проводят осаждение 10%-ным аммиаком. Осадок гидроокисей промывают 2%-ным раствором хлористого аммония, переносят в платиновый тигель, прокалывают в муфельной печи при 1100° и взвешивают. Из полученного веса осадка вычитают количество окиси железа, введенной в качестве коллектора.

Наибольшая погрешность при анализе этим методом цинкового сплава, содержащего до 5% алюминия, не превышает 0,05%.

Г. В. ЗАВАРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРААМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ПАСК-НАТРИЯ

(Чернореченский химический завод имени М. И. Калинина)

Обычно синтез парааминосалициловой кислоты ведут действием на метааминофенол углекислоты в присутствии бикарбоната калия, при нагревании под давлением. После фильтрования содержимого автоклава от выкристаллизовавшихся избыточных аминофенола и бикарбоната получается темная от смолистых веществ жидкость, содержащая аминофенол, бикарбонат и калиевую соль ПАСК. Присутствие переменных количеств аминофенола в таких растворах не позволяет применить для определения содержания ПАСК такие неспецифические методы, как бромирование или диазотирование. Применению колориметрического метода определения ПАСК с хлорным железом также мешает аминофенол.

Известно, что ПАСК очень легко декарбоксилируется, отщепляя CO_2 , с образованием аминофенола. Это свойство использовалось и для количественного определения ПАСК в твердых образцах; навески нагревались до плавления в токе азота, отщепляющаяся углекислота поглощалась титрованным раствором едкого барита.

Имеются сведения, что ПАСК разлагается и в водных растворах при продолжительном нагревании до 110° . Наши опыты показали, что разложение ПАСК в растворах идет уже при обычном их кипячении, причем присутствие небольших количеств минеральных кислот значительно ускоряет реакцию. В подходящих условиях декарбоксилирование идет настолько гладко, что может служить основой точного аналитического метода определения ПАСК в присутствии аминофенола. Тот же метод применим и для анализа пасты, получающейся при выделении ПАСК в растворах из карбоксилатора.

Нередко выделенный таким образом ПАСК при избытке кислоты или

при плохом размешивании во время выделения захватывает минеральную кислоту, образуя соль, например $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \cdot \text{COOH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

Захваченная таким образом минеральная кислота с трудом отмывается, причем происходят большие потери ПАСК. «Метод кипячения» позволяет определить в таких пробах отдельно парааминосалициловую и минеральную кислоты.

Ход анализа

0,5 г сухой пробы или 1 г пасты, отвешенные на аналитических весах, растворяют в 20 мл спирта в стаканчике емкостью 150 мл. Полученный раствор, если он светлый, титруют по фенолфталеину 0,1-н. раствором КОН. В случае окрашенного раствора, проводят потенциометрическое титрование так же, как при анализе растворов из карбоксилатора (см. ниже). Расход 0,1-н. раствора КОН на 0,50 г пробы обозначают через a .

В такой же стаканчик берут вторую навеску в 0,5 г пробы или 1 г пасты, добавляют 40 мл воды и 10 мл 0,1-н. раствора H_2SO_4 . Смесь нагревают и кипятят 30 мин., добавляя горячей воды по мере упаривания жидкости. Охладив раствор, его титруют тем же способом, который был выбран для определения «общей» кислотности. Вычитая из результатов титрования 10 мл 0,1-н. раствора КОН, расходующиеся на добавленную серную кислоту, рассчитывают кислотность 0,50 г пробы в миллилитрах 0,1-н. раствора КОН, остающуюся после разрушения парааминосалициловой кислоты кипячением, и обозначают ее через b .

Расчет ведут по формуле:

$$\% \text{ ПАСК} = \frac{a - b}{0,5} \cdot 0,0153 \cdot 100.$$

Рассчитывают в процентах содержание серной или соляной кислоты в зависимости от того, какой кислотой пользовались в производстве.

$$\% \text{ HCl} = \frac{b \cdot 0,00365}{0,5} \cdot 100;$$

$$\% \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{b \cdot 0,0049}{0,5} \cdot 100.$$

Большое число анализов, выполненных этим методом, показало, что в чистых образцах ПАСК вся кис-

лотность при кипячении в среде 0,02-н. минеральной кислоты исчезает. При анализе образцов, содержащих соосажденные минеральные кислоты, кислотность, остающаяся после кипячения, совпадала с количеством кислоты, открываемым по аниону после щелочного спекания пробы.

При выполнении анализов возник вопрос о возможности улетучивания соляной кислоты при кипячении раствора навески, подкисленного серной кислотой. Опыты, однако, показали, что при слабом кипячении в течение 30 мин. или 1 час. 50 мл 0,02-н. раствора HCl при условии подливания воды по мере ее испарения заметно уменьшения кислотности не наблюдается.

Ход анализа растворов из карбоксилатора

5 мл раствора разбавляют в стаканчике емкостью 150 мл до 40 мл и осторожно подкисляют по бумажке конго 3-н. раствором серной кислоты, прибавляемым из бюретки. Жидкость немедленно продувают в течение 5 мин. сильной струей воздуха, очищенного от CO₂. Воздух пропускают через трубочку, опущенную до дна стаканчика с такой скоростью, чтобы жидкость бурлила. Разрушив таким образом бикарбонат и удалив CO₂, отфильтровывают частично выпавшую парааминносалициловую кислоту через воронку с комочком гигроскопической ваты. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, содержащую 180 мл воды, воронку с осадком 2—3 раза промывают водой, а затем, наклонив ее над стаканчиком, смывают с нее ватку и осадок. В стаканчик добавляют каплю фенолфталеина и несколько миллилитров 0,1-н. раствора КОН до щелочной реакции. Палочкой с ваткой, смоченной щелочной жидкостью, обтирают стенки стаканчика, причем растворяются приставшие к ним частицы осадка, и затем все содержимое стаканчика смывают в мерную колбу емкостью 250 мл, содержащую главную часть раствора.

Добавив в мерную колбу 3-н. раствор серной кислоты до посинения бумажки конго и еще 0,8 мл кислоты в избыток, жидкость разбавляют до метки и перемешивают. Затем отмеривают две порции по 100 мл раствора из этой мерной колбы в два стакана емкостью 200 мл. Один из них, накрыв стеклом, ставят на плитку, а жидкость в другом немедленно титруют 0,1-н. раствором КОН потенциометрически, хингидронным методом до pH = 8,0—8,2; удобнее всего применять в цепи хингидронный полуэлемент сравнения, имеющий то же значение pH. Расход щелочи в мил-

литрах обозначают через А. Жидкость в первом стакане нагревают до кипения, кипятят 30 мин., охлаждают и тоже титруют, обозначая расход 0,1-н. раствора щелочи через В.

Содержание ПАСК в граммах на 100 мл раствора равно:

$$\frac{A - B}{2} \cdot 100 \cdot 0,0153.$$

В случае попадания в карбоксилатор сульфита, который может быть внесен с аминофенолом, ход анализа немного изменяют; берут 25 мл пробы и подкисляют 3-н. раствором HCl по бумажке конго для разрушения большей части бикарбоната. К кислому раствору после удаления CO₂ осторожно добавляют 3-н. раствор NaOH до щелочной реакции по фенолфталеиновой индикаторной бумажке, причем выпавший при подкислении осадок должен раствориться, раствор смывают в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до 200 мл и добавляют 20 мл 20%-ного раствора CaCl₂. Изредка взбалтывая жидкость с осадком, выжидают 15 мин., проверяют индикаторной бумажкой, осталась ли среда щелочной, и доводят объем до метки. Часть жидкости фильтруют через сухой фильтр, отбрасывают первые порции фильтрата, затем 50 мл фильтрата помещают в стаканчик на 150 мл., подкисляют по бумажке конго 3-н. раствором HCl, продувают воздухом и далее ведут анализ так же, как и при отсутствии сульфита.

В качестве контрольного мы разработали для растворов из карбоксилатора метод определения ПАСК по карбоксильной группе, называемый нами «методом прокаливания».

5 мл испытуемого раствора разбавляют в стаканчике на 150 мл до 30 мл дистиллированной водой и подкисляют по бумажке конго 3-н. раствором серной кислоты.

Подкисленную жидкость, содержащую иногда осадок ПАСК, сейчас же, не давая раствору стоять, продувают воздухом, как описано выше, и нейтрализуют, добавив хингидрон, на потенциометрической установке, описанной выше, до pH = 8—8,2, применяя сначала 3-н., а затем 0,1-н. раствор NaOH.

Раствор выпаривают в платиновой чашке, а остаток высушивают при 100° в течение часа в сушильном шкафу и прокалывают.

Поскольку при pH=8 аминофенол находится в свободном состоянии, а ПАСК полностью образует соль щелочного металла, то в остатке после прокалывания будет находиться только хлористый натрий и сода, образовавшаяся из соли ПАСК по реакции: $4C_6H_3(NH_2)(OH)COONa + 35O_2 = 2Na_2CO_3 + 26CO_2 + 2N_2 + 12H_2O$.

Прокалывание ведут в едва начинающем краснеть муфеле. Остаток солей должен быть рыхлый, белый или слегка сероватый от вкраплений частичек угля.

Таблица 1

Анализы искусственных смесей, соответствующих по составу растворам из карбоксилатора

Состав смеси, г/100 мл			«Метод кипячения»		«Метод прокаливания»	
КНСО ₃	амино-фенол	ПАСК	найдено ПАСК г/100 мл	средняя ошибка	найдено ПАСК г/100 мл	средняя ошибка
16,0	8,0	9,70	9, 87; 9,94	+0,20	9,67; 9,70	-0,01
16,0	5,0	12,60	12, 55; 12,55	-0,05	12,60; 12,80	+0,10
16,0	2,6	12,60	12,7	+0,10	12,54; 12,58; 12,76	+0,03
16,0	8,0	4,85	4,97	+0,12	—	—
16,0	2,6	9,70	9,79	+0,07	—	—
16,0	2,6	4,85	4,97; 4,97	+0,12	—	—

Таблица 2

Анализы производственных растворов из карбоксилатора

«Метод кипячения»		«Метод прокаливания»	
отдельные результаты, г/100 мл	среднее	отдельные результаты, г/100 мл	среднее
7,34; 7,61; 7,47; 7,46	7,47	7,56; 7,43; 7,56	7,52
13,50; 13,50; 13,40	13,47	13,59; 13,68; 13,68	13,65

Прокаленный остаток растворяют в горячей воде, фильтруют, смывают в колбочку, охлаждают и титруют в присутствии метилоранжа 0,1-н. раствором НСl до яркокрасного цвета.

Вскипятив раствор, который должен быть кислым, добавляют к нему после охлаждения по 0,1 г КJ и КJО₃ и титруют выделившийся иод 0,1-н. раствором тиосульфата с крахмалом. Если на титрование пошло K мл раствора НСl и T мл раствора тиосульфата, то содержание ПАСК будет:

$$\frac{(K - T) \cdot 0,0153}{5} \cdot 100, \text{ г/100 мл пробы.}$$

«Метод прокаливания» применим без всяких изменений к растворам, содержащим сульфит, так как последний не мешает при нейтрализации до $\text{pH} = 8$, а в конечной стадии анализа при прокаливании переходит в сульфат.

Предложенные методы были проверены на анализах искусственно составленных смесей (табл. 1). Кроме того, проводился анализ производственных проб обоими описанными методами (табл. 2).

В табл. 3 мы привели результаты анализа нескольких производственных проб методом кипячения. Эти

Таблица 3

Параллельные анализы производственных растворов

№ анализа	Количество 0,1-н. раствора КОН, мл			Найдено ПАСК г/100 мл
	титрование без кипячения	титрование после кипячения	разность	
1	19,77	8,14	11,63	8,89
2	19,17	7,65	11,52	8,81
1	18,67	3,18	15,49	11,85
2	24,92	9,54	15,38	11,76
1	18,77	2,39	16,38	12,53
2	23,26	6,95	16,29	12,47

данные показывают, что расход титрованного раствора едкого калия при параллельных анализах одной и той же пробы бывает различным.

Одновременно таблица характеризует сходимость параллельных определений, рассчитываемых по разности расхода раствора КОН при выполняемых двух титрованиях.

Выводы

1. Описаны два метода определения ПАСК, пригодные для контроля производства ПАСК карбоксилированием аминифенола в присутствии

бикарбоната калия. Оба метода основаны на том, что в растворах при $pH = 8$ ПАСК присутствует в виде соли, в то время как метааминофенол еще не образует фенолята. По основному из предлагаемых методов анализ занимает 1,5 часа. Второй метод («метод прокаливания») требует для выполнения около 8 час., он позволяет определять общее содержание карбоксильной группы и полезен как контрольный.

И. Б. КОГАН

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА В ВОЗДУХЕ

(Украинский центральный институт гигиены труда и профзаболеваний)

Определение паранитрохлорбензола

Восстановление нитросоединений на катодно-ртутном катоде происходит в кислых, нейтральных и щелочных средах. Этот процесс для паранитрохлорбензола, по нашим предположениям, протекает при n , равном 6, где n число фарадей электричества, требуемое на моль электродной реакции. Коэффициент диффузии восстанавливающегося вещества $D \approx 0,48 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Растворы очищенного вещества готовились нами в метаноле, количество которого в полярографируемом растворе не превышало 50% от общего объема жидкости.

Полярографированию подвергались $7,9 \cdot 10^{-5} \div 1,58 \cdot 10^{-5}$ м. растворов паранитрохлорбензола. Потенциал полуволны восстановления паранитрохлорбензола равен $-0,4 \text{ в}$; с возрастанием pH потенциал смещается в сторону более отрицательных значений, причем несколько уменьшается и диффузионный ток. Полярографическое определение паранитрохлорбензола производилось на фоне фосфатного буфера с $pH = 8,0$ и в 1-н. растворе KCl .

При изменении содержания метанола в растворе от 40 до 60% потенциал полуволны практически не изменяется. В растворах с содержанием 70—80% метанола потенциалы диффузионных волн по сравнению с водными растворами значительно меньше, вследствие уменьшения подвижности восстанавливающихся ионов. В полярографируемом растворе не должно содержаться более 1 мл метанола. Для увеличения чувствительности метода мы предлагаем испарять метанол под вакуумом. Раствор паранитрохлорбензола в метаноле помещают в ампулу, присоединяют последнюю к вакуум-насосу и откачивают

воздух, при этом паранитрохлорбензол практически почти не испаряется. Чувствительность метода 5—10 γ паранитрохлорбензола в 5 мл жидкости; точность метода 5—7%.

Определение динитрохлорбензола

Исследованиями ряда авторов¹ показано, что динитросоединения с успехом могут быть определены полярографическим методом. Две нитрогруппы динитроизомеров бензола характеризуются получением двух волн приблизительно одинаковой высоты. Нами проводилось полярографирование растворов, содержащих от $4,9 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л очищенного динитрохлорбензола. Полярографируемый раствор в количестве 2 мл на 50% состоял из метанола. Через жидкость в течение 20 мин. пропускался ток водорода. Потенциал второй полуволны был равен $-0,54 \text{ в}$, а первой $-0,3 \text{ в}$.

Установлено, что в кислых растворах (pH от 1,6 до 5,6) поляризационная кривая имеет одну волну. При больших значениях pH на кривой появляется вторая волна. Обе поляризационные волны по мере увеличения pH сдвигаются в сторону более отрицательных значений. Наиболее четкие волны получаются при $pH = 8,0$. Вторая волна по высоте почти совпадает с первой.

Коэффициент диффузии динитрохлорбензола на фоне фосфатного буфера и 1-н раствора KCl равен $0,81 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$.

¹ И. А. Коршунов, А. В. Рябов, Л. Н. Сазанова и А. С. Кириллова, Заводская лаборатория, XIV, 5, 519 (1948); М. Шиката и Н. Хозаки, Мемориал коллекции агр., Киото, 17, 1, 21 (1931); Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, XIV, 7, 67 (1948).

Раздельное определение паранитрохлорбензола и динитрохлорбензола

Паранитрохлорбензол на фоне буферных растворов при $pH=8,0$ имеет потенциал восстановления $-0,4$ в. В тех же условиях динитрохлорбензол имеет потенциал восстановления $-0,54$ в для второй волны и $-0,3$ в для первой. Это обстоятельство позволяет определять небольшие количества динитрохлорбензола в присутствии паранитрохлорбензола. При этом пользуются градуировочными прямыми, для построения которых применяют растворы обоих веществ в метаноле. В качестве индифферентного электролита применяют смесь $0,5$ мл фосфатного буфера с $pH=8$ с таким же объемом 1-н. раствора KCl и 1 мл метанола. В табл. 1 приведены некоторые данные определений. При полярографировании первая волна относится к динитрохлорбензолу, вторая отвечает сумме этого вещества с паранитрохлорбензолом.

Таблица 1

Результаты раздельного определения динитрохлорбензола и паранитрохлорбензола

Динитрохлорбензол, γ		Паранитрохлорбензол, γ	
взято	найдено	взято	найдено
10	11	10	10,5
15	15	10	8,0
5	5	20	18
5	5	15	15
20	20	4	3,5
5	5	15	13,5
10	10	15	14,5
20	21	5	3,5
15	15	10	9,3
10	9,8	15	13
20	20	—	—

Воздух, содержащий эти вещества, отбирается в эвакуированную бутылку с последующим восстановлением хлорбензола в 5 мл метанола. Для анализа указанных веществ при относительно больших концентрациях отбирают не больше 1 мл жидкости из бутылки. При малых концентрациях отмеренное максимальное количество поглотительной жидкости выливают в ампулу и испаряют метанол при разрежении $10-15$ мм рт. ст. до объема в 1 мл, а затем полярографируют.

Определение нитротолуолов

Орто-, мета- и паранитротолуолы восстанавливаются на капельном ртутном катоде, образуя хорошо выраженные диффузионные волны почти одинаковой высоты.

Нами изучено восстановление нитротолуолов в интервале значений pH от $1,2$ до $13,04$. Установлено, что величина pH фона оказывает влияние на потенциал полуволны лишь в кислых растворах. В буферных растворах с $pH=8,0$ потенциал полуволны

для ортонитротолуола равен $-0,75$ в, для мета $-0,71$ в и для пара $-0,72$ в.

В качестве фона при съемке полярограмм для построения градуировочных графиков мы пользовались буферной смесью² со значением $pH=8,0$.

Зависимость силы тока от концентрации выражается следующими уравнениями: для ортонитротолуола $i_d=12,43C$; для метанитротолуола $i_d=13,44C$ и для паранитротолуола $i_d=11,46C$.

Здесь C — концентрация вещества в миллимолях на литр; сила тока выражена в микроамперах.

Если предположить, что нитротолуолы восстанавливаются до аминотолуолов, то $n=4$. При этом предположении следует, что для ортонитротолуола $D=0,23 \cdot 10^{-5}$ см²/сек; для метанитротолуола $D=0,23 \cdot 10^{-5}$ см²/сек и для паранитротолуола $D=0,19 \cdot 10^{-5}$ см²/сек.

Для вычисления содержания орто-, мета- и паранитротолуолов в анализируемой пробе мы пользовались градуировочным графиком.

Результаты определений приведены в табл. 2.

Таблица

Результаты полярографического определения орто-, мета- и паранитротолуола

Ортонитротолуол, γ		Паранитротолуол, γ		Метанитротолуол, γ	
взято	найдено	взято	найдено	взято	найдено
5	4,75	8,6	8,4	15,4	14,5
10	9,5	12,9	12,12	3,64	3,6
15	15,5	17,2	16,62	4,76	5,0
5	5	6,45	6,25	9,24	10,0
9,6	9,0	10,75	10,62	13,16	12,8

Совместное определение орто-, мета- и паранитротолуолов

При выполнении количественных определений орто-, мета- и паранитротолуолов в электролизер наливали по 1 мл спиртовых растворов этих веществ. Затем вводили $0,5$ мл фосфатного буфера и $0,5$ мл 1-н. раствора KCl ; продували током водорода в течение 20 мин., после чего проводили полярографирование. Методика при построении калибровочных графиков была такой же. Определение изомеров нитротолуолов можно проводить по калибровочному графику для паранитротолуола.

Разработанные методы определения нитрохлорбензола, динитрохлорбензола и нитротолуолов в воздухе были проверены в заводских условиях, результаты получены вполне удовлетворительные.

² Состав буферной смеси: $0,5$ мл фосфатного буфера ($0,2$ -м. раствор двузамещенного фосфата натрия и $0,1$ -м. раствор лимонной кислоты) и $0,5$ мл 1-м. раствора KCl . К 1 мл раствора фона добавлялся 1 мл спиртового раствора нитротолуола.

Р. И. БЕЙЛИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В ВОЗДУХЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

(Ново-Краматорский завод имени И. В. Сталина, г. Электросталь)

Газоанализатор ¹ ИГ-1 дает возможность быстро и точно определять сернистый ангидрид в воздухе в пределах от 0,262 до 26,2 мг/л. В условиях нашего завода такая концентрация газов в воздухе бывает очень редко. Это заставило внести некоторые изменения в конструкцию аппарата, что дало возможность за 3—5 мин. определять SO₂ в воздухе в пределах от 0,002 до 0,2 мг/л.

Нами была взята иная концентрация поглотительного раствора и поглотительный

раствором служит иодноватокислый калий в присутствии крахмала. В основу метода положена реакция восстановления иодноватокислого калия сернистым ангидридом до иодистого калия и выделения свободного иода в присутствии серной кислоты.

Выделившийся свободный иод с крахмалом окрашивает поглотительный раствор в синий или голубой цвета.

Приступая к работе с прибором (см. рисунок), нужно закрыть кран 1, а пробку 2 открыть. Затем, нажимая резиновую грушу 3, через трубку 4 наполнить измерительный цилиндр 5 водой из резервуара 6. Пробным спуском воды через кран 1 и перекачиванием ее обратно в цилиндр с помощью груши следует убедиться в исправности системы перекачивания. В каждый поглотитель наливают по 2 мл поглотительного раствора. Один из наполненных поглотителей подсоединяют к прибору, остальные остаются в резерве для следующего анализа. При отборе пробы нужно пробку 2 закрыть, а кран 1 открыть и следить внимательно за поведением погло-

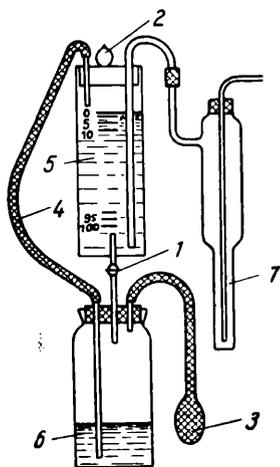


Схема устройства индикаторного газоанализатора ЛК-1

сосуд несколько измененной формы, кроме того, были введены титрометрические и нефелометрические определения.

В новой конструкции предусмотрено автоматическое установление метки «ноль», что обеспечивает надежную и четкую работу и позволяет избежать повторных анализов и, следовательно, сэкономить реактивы.

Предлагаемый прибор конструктивно проще, что при работе в цеховых условиях дает возможность использовать малоквалифицированных работников. Аспирирующая жидкость окрашена метиленсиним.

Принцип работы прибора заключается в следующем: исследуемый воздух просасывается с определенной скоростью (1 мл/сек) через поглотительный раствор; объем воздуха, пропущенного до изменения цвета индикатора, определяет содержание сернистого газа. Поглотительным

Таблица 1

Объем пропущенного воздуха, мл	Содержание SO ₂ , мг/л	Объем пропущенного воздуха, мл	Содержание SO ₂ , мг/л	Объем пропущенного воздуха, мл	Содержание SO ₂ , мг/л
650—600	0,0020	195	0,0072	75	0,015
590—550	0,0024	190	0,0074	70—65	0,020
540—510	0,0026	185	0,0076	60—55	0,022
500—480	0,0028	180	0,0078	50	0,028
470—450	0,0030	175	0,0080	45	0,030
440—420	0,0032	170	0,0082	40	0,034
410—400	0,0034	165	0,0086	35	0,040
390—380	0,0036	160	0,0088	30	0,045
370—360	0,0038	155	0,0092	25	0,056
350—340	0,0040	150	0,0094	24—23	0,060
330—320	0,0044	145	0,0098	22—20	0,070
310—300	0,0046	140	0,01	19—18	0,078
295—290	0,0048	135	0,0106	17—16	0,086
285—280	0,0050	130	0,0108	15	0,094
275—265	0,0052	125	0,0114	14	0,10
260—255	0,0054	120	0,0118	13	0,108
250—245	0,0056	115	0,0124	12	0,118
240—235	0,0060	110	0,0128	11	0,128
230—225	0,0062	100	0,0142	10	0,142
220—215	0,0064	95	0,0146	9	0,158
210	0,0066	90	0,0158	8	0,160
205	0,0068	85	0,0166	7	0,200
200	0,0070	80	0,0176		

¹ Предложен в 1950 г. М. Е. Раппопорт.

тительного раствора в поглотителе 7, через который просасывается воздух. Как только раствор окрасится в синий или голубой цвет, нужно быстро закрыть кран 1 и отсчитать по шкале на измерительном цилиндре расход вытекшей из него воды.

Чтобы узнать содержание SO_2 в исследуемом воздухе, нужно найти в прилагаемой таблице (табл. 1) в графе «Объём пропущенного воздуха» цифру, соответствующую расходу воды при отборе, по следующей графе той же таблицы получают ответ.

Для проверки работы аппарата при определении малых концентраций SO_2 в воздухе был проведен ряд сравнительных результатов. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты сравнительных анализов

Содержание SO_2 , мг/л		Содержание SO_2 , мг/л	
определено методом Житковой	определено на аппарате ЛК-1	определено методом Житковой	определено на аппарате ЛК-1
0,06	0,054	0,25	0,27
0,01	0,01	0,21	0,22
0,18	0,16	0,43	0,42
0,005	0,004	0,55	0,54
0,0018	0,002	0,58	0,57
0,012	0,010	0,63	0,64
0,011	0,010	0,67	0,67

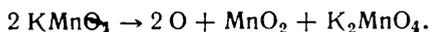
Я. М. ПЕРЕЛЬМАН

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МИКРОМЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИРАМИДОНА

(Ленинградский химико-фармацевтический институт)

В настоящей работе мы поставили своей задачей потенциометрическое исследование реакции окисления пирамидона перманганатом с целью разработки микрометода количественного его определения.

В литературе¹ приводится следующее уравнение реакции раскисления перманганата:



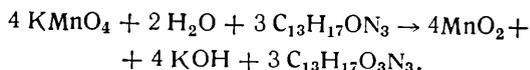
Сначала были поставлены опыты по титрованию пирамидона перманганатом в сернокислой среде, которые не привели к желаемым результатам. Повидному, при этом идет процесс более глубокого окисления молекулы, вследствие чего не удается вывести каких-либо стехиометрических соотношений. Далее были проведены титрования в щелочной среде. Полученные результаты показали, что реакция раскисления перманганата не протекает в соответствии с приведенным выше равенством.

Дальнейшими опытами было установлено, что однозначное протекание реакции достижимо лишь при окислении пирамидона в среде без специального подщелачивания (щелочность, обусловленная пирамидоном, повышает pH до 8,60).

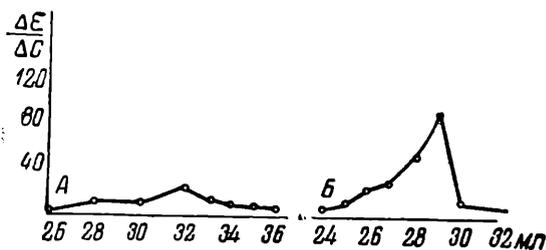
На рисунке показана кривая титрования пирамидона.

Титрование в нейтральной среде сопровождается резким скачком потенциала в точке эквивалентности.

Для стехиометрических расчетов нами принята следующая схема реакции:



Дальнейшие опыты показали, что подобное титрование может быть рекомендовано и для очень малых количеств пирамидона.



Титрование 0,0965 г пирамидона в 15 мл воды 0,1-н. раствором перманганата в присутствии 20 мл 0,1-н. раствора щелочи (кривая А) и такого же количества воды (кривая Б)

При этом наблюдается аналогичное влияние щелочи, как и при титровании больших количеств. Максимум скачка потенциала для щелочных растворов ниже, чем для нейтральных; результаты титрований в присутствии щелочи завышены примерно в такой же степени, а при титровании чистых растворов получены практически приемлемые результаты. Даже столь слабые щелочи, как бикарбонат, бура и ацетат натрия, сдвигают результаты в сторону по-

¹ Шулек и Меннарт. Цайтирифт фикс-аналитише Хемии, 89, 426—439 (1930).

вышения. При титровании чистых растворов относительная погрешность не превышает 0,4%.

Антипирин, фенацетин, кофеин, крахмал и сахар (последний, если он присутствует в ограниченных количествах) не влияют на результаты. Салицилат натрия и кодеин мешают определению, приводя к несколько завышенным результатам.

Ход анализа

0,01—0,012 г пирамидона растворяют в 10—15 мл воды и медленно, при помешивании стеклянной палочкой, прибавляют

из бюретки 0,01-н. раствор перманганата калия в количестве, несколько меньшем, чем требуется по строгой эквивалентности (на 2—3 мл), после чего продолжают титрование, прибавляя по 1 мл и измеряя потенциал через 3 мин. после добавления титрованного раствора до скачка потенциала. Титрование заканчивают после перехода скачка на 1—2 мл. Для расчёта эквивалентной точки берут максимум $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta C}$ (по вторым разностям); 1 мл 0,01-н. раствора перманганата калия соответствует 0,3469 мг пирамидона.

Г. К. КУЗНЕЦОВ

БЫСТРЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ САХАРА

(Ужгородский государственный университет)

В литературе описан способ определения сахара, основанный на титровании горячих растворов феррицианида калия раствором глюкозы, в присутствии пикриновой кислоты как индикатора¹. Скорость появления окраски индикатора при этом зависит от степени нагрева и от его концентрации. Кроме того, интенсивность окраски изменяется с течением времени, что затрудняет определение конца титрования.

С целью упрощения количественного определения сахара мы предлагаем безиндикаторный способ, также основанный на восстановлении инвертированной сахарозой феррицианида калия, но без применения индикатора пикриновой кислоты. Конец реакции определяется по исчезновению желтой окраски феррицианида.

Реакция протекает полностью в кипящем щелочном растворе. Метод применим при содержании сахара более 0,5%.

Анализируемый раствор должен быть разбавлен так, чтобы его концентрация не превышала 0,5—1%. Ошибка метода 0,2%, а при пользовании микробюреткой не превышает 0,01%.

Ход анализа

Для приготовления рабочих растворов 27,6 г $K_3Fe(CN)_6$ растворяют в 200 мл воды. Отдельно растворяют 28 г КОН в 200 мл воды, растворы сливают и доливают дистиллированной водой до 500 мл. Если раствор мутный, то его фильтруют. Титр приготовленного раствора устанавливают по глюкозе или по сахарозе, если в анализируемых растворах предполагается определять сахарозу. Сахар, по которому производят установку титра феррицианида калия, должен находиться в воздушно-су-

хом состоянии. Берут точную навеску 0,6 г глюкозы, растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл и этим раствором наполняют бюретку. Если навеска феррицианида калия была взята на аналитических весах и реактивы химически чистые, то на 10 мл раствора феррицианида калия затрачивается при титровании 10 мл раствора глюкозы, и титр феррицианида калия по глюкозе будет 0,006, а по сахарозе² 0,0057. Для установки титра раствора феррицианида калия по сахарозе берут 0,75 г сахарозы, растворяют в 50 мл воды, приливают 2 мл концентрированной соляной кислоты (1,19), нагревают до кипения, кипятят 2 мин., быстро охлаждают и нейтрализуют небольшими порциями сухой соды до прекращения выделения углекислого газа. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки дистиллированной водой. Приготовленным раствором сахара наполняют бюретку. При точных навесках и химически чистых препаратах на 10 мл раствора $K_3Fe(CN)_6$ затрачивается на титрование 10 мл раствора инвертированной сахарозы, и титр феррицианида по сахарозе будет равен 0,0057.

Для определения титра феррицианида калия в стаканчик пипеткой отмеривают 10 мл его раствора, прибавляют 30 мл дистиллированной воды, нагревают и кипящий раствор титруют раствором сахара до обесцвечивания желтой окраски жидкости. Стаканчик надо брать небольшого диаметра, чтобы получился столб жидкости примерно 4 см.

Жидкость в стаканчике в процессе титрования должна кипеть; вначале можно титровать быстро, а под конец по каплям. Если из бюретки в стаканчик сразу было влито много раствора сахара и кипение

¹ Демьянов и Прянишников. Общие приемы анализа растительных веществ (1934).

² Чтобы выразить титр феррицианида по сахарозе, надо титр по глюкозе умножить на переходный коэффициент 0,95 (0,006 · 0,95 = 0,0057).

прекратилось, дотитровывать можно только после возобновления кипения.

При анализе помещают в стаканчик пипеткой 5 мл исследуемого раствора сахарозы, приливают 45 мл дистиллированной воды и инвертируют, как описано выше. Приготовленным раствором наполняют бюретку и титруют им так же, как это описано при установке титра феррицианида калия. При анализе сильно окрашенных жидкостей, например, ликеров, наливок и т. д., во время инверсии эти растворы обесцвечиваются, что дает возможность титровать их также без индикатора.

Вычисление производят по формуле:

$$C = \frac{114}{y}$$

Здесь C — объемный процент содержания сахара; y — количество миллилитров раствора сахара, израсходованного на титрование.

При определении глюкозы расчет производят по формуле: $C = \frac{120}{y}$.

Предлагаемый нами метод не требует применения индикаторов и обеспечивает точность анализов от 0,2 до 0,01%.

Р. С. НЕЙМАН, Н. А. ПОНОМАРЕВА и К. М. ФЕДОРОВА

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДРЕВЕСНЫХ КАМЕДЕЙ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна)

Под понятием «древесные камеди» подразумевается комплекс веществ, извлекаемых из целлюлозы в стандартных условиях. Эти условия мало отличаются от принятых при определении содержания гемицеллюлозы. Идентичность методов определения соответствует аналогии между условными понятиями «геми-целлюлозы» и «древесных камедей». Повидимому, эти компоненты природной целлюлозы отличаются только степенью полимеризации макромолекул составляющих их полисахаридов. Раздельное определение их является по существу частичным фракционированием геми-целлюлозы, позволяющим установить содержание наиболее низкомолекулярной фракции, затрудняющей переработку целлюлозы и вредно влияющей на свойства получаемых из нее изделий.

Определение древесных камедей заключается в извлечении их путем экстрагирования 5%-ным раствором NaOH и последующем количественном определении в щелочном экстракте окислением отмеренным избытком $K_2Cr_2O_7$ и титрованием непрореагировавшего окислителя.

При определении древесных камедей проверялось влияние каждого из факторов: т. е. способа измельчения образца целлюлозы, продолжительности обработки щелочью и способа фильтрования щелочного экстракта.

Измельчение целлюлозы на терке (распушение) приводит к более полному извлечению камедей по сравнению с измельчением нарезыванием. Так как по принятому стандарту для определения α - и геми-целлюлозы образцы готовят путем нарезывания отобранной средней пробы, то целесообразно для определения содержания камедей отбирать навески от этого же образца.

Проведенными опытами установлено, что растворение образца в щелочи заканчивается в течение двух часов и дальнейшее увеличение времени не повышает степени извлечения. Обработка щелочью в течение 45 мин., представляющая интерес в смысле сокращения продолжительности определения в условиях производственных лабораторий, дает некоторое снижение содержания камедей (примерно на 0,10—0,15%) при хорошей сходимости параллельных определений.

При фильтровании щелочного экстракта необходимо тщательно следить, чтобы фильтрат не содержал волоконца и был совершенно прозрачен.

Параллельные определения с применением стеклянного фильтра № 3 или фильтрующей воронки при соблюдении соответствующих условий дают хорошо сходящиеся результаты.

При определении содержания камеди в полученном щелочном экстракте проверялось влияние порядка введения реактивов в процессе окисления, температуры и продолжительности окисления, а также способа оттитровывания избытка окислителя.

Порядок введения реактивов, к сожалению, обычно не указывается даже в стандартных описаниях методов окислительно-титрования органических соединений. Однако он имеет существенное значение. Серную кислоту необходимо добавлять к щелочному экстракту после окислителя во избежание выделения и потерь летучих органических соединений. Несоблюдение надлежащего порядка введения реактивов может привести к ошибкам, достигающим 20%. При добавлении к приготовленной для окисления пробе концентрированной серной кислоты происходит разогревание жидкости до 130—135°.

Проведенные исследования показали, что окисление полностью заканчивается в течение 5 мин. и температура к концу процесса падает примерно до 90°. Увеличение продолжительности окисления до 30 мин. не меняет полученных результатов, даже если до конца процесса окисления выдерживается температура 130—135°.

Для оттитровывания избытка хромпика можно было бы остановиться на иодометрическом методе, но ввиду высокой стоимости реактивов этот метод использовался только для проверки рекомендуемого перманганатного. Проводить титрование так же, как принято в стандарте для определения содержания геми-целлюлоз, неудобно вследствие большой разницы в концентрациях и необходимости разбавления раствора. Поэтому нами рекомендуется оттитровывать избыток хромпика перманганатом.

Учитывая недостаточную стабильность раствора соли Мора и специфические условия заводских лабораторий, применялось холодное титрование раствора щелочи, расходуемого на экстрагирование камедей. При соблюдении этого условия полученные расхождения во всех случаях не превышают обычных пределов, допускаемых для объемных методов.

Принимая во внимание результаты, полученные при проверке влияния различных факторов на выход камедей при определении содержания их в целлюлозе, можно рекомендовать следующий ход анализа:

10 г воздушно-сухой целлюлозы с определенной влажностью помещают в банку с притертой пробкой емкостью 250—300 мл и заливают 200 мл 5%-ного раствора щелочи. Содержимое банки выдерживают при частом встряхивании в водяном термостате при температуре 20° в течение 2 час. После этого содержимое фильтруют через стеклянный фильтр № 3 или фильтрующую воронку без применения плотняного и бумажного фильтров. Первые порции фильтрата обязательно пропускают повторно через воронку, что гарантирует отсутствие волокон в щелочном экстракте.

Волокнистую массу хорошо отсасывают, отжимают стеклянной пробкой и не промывают.

В фильтрате камеди определяют окислением бихроматом калия, для чего 25 мл щелочного раствора отбирают в мерную

колбу емкостью 250 мл, прибавляют в нее из бюретки 20 мл 1,5-н. раствора бихромата и осторожно вводят 35 мл серной кислоты (1,84). Несколько раз взболтав, оставляют смесь на 5 мин., затем охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают, отбирают пипеткой 50 мл в коническую колбу, добавляют 200 мл дистиллированной воды и избыток 0,1-н. раствора

Определение содержания камедей в различных образцах целлюлозы

Образец целлюлозы	Содержание камедей %	α -целлюлоза, %	Сорность
Лит. Ф. облагороженная	1,83; 1,85; 1,85	94,57	72
Лит. Ф 1011/31	3,32; 3,35	90,01	464
Свердловская облагороженная 468/2	3,39; 3,47; 3,49	90,89	752
Сопикамская облагороженная 885	3,84; 3,89	90,53	129,6
Соликамская 503	4,73 4,80	89,26	400

соли Мора, который затем оттитровывают 0,1-н. раствором перманганата.

Одновременно в таких же условиях проводится холостой опыт со щелочью, применяемой для экстрагирования камедей.

В таблице приведены результаты определения камедей предлагаемым методом.

Данные показывают, что количество древесных камедей наряду с сорностью и содержанием α -целлюлозы может характеризовать данный сорт целлюлозы.

В. В. ТРУСОВ

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЖЕЛАТИНЫ

(Научно-исследовательский институт химических реактивов)

Описанные в литературе [1] потенциометрические методы определения металлического серебра, образующего центры светочувствительности фотографических эмульсий, позволяют определить только сумму металлического серебра, т. е. металлическое серебро со свободной поверхностью и серебро, на поверхности которого избирательно адсорбировались некоторые вещества желатины.

В действительности же фотографическая активность эмульсий обусловлена только серебром со свободной поверхностью [2].

Для экспериментальной проверки выказанного представления был проведен ряд опытов, позволивших разработать методику оценки фотографической активности желатины.

Изучалось взаимодействие желатины с атомарным серебром, образующимся при электролизе его азотнокислой соли. Записывалось изменение силы тока во времени при постоянном потенциале.

Практически метод состоял в следующем.

В электролитическую ячейку с внешним катодом [3] и стеклянной диафрагмой [4] вводился 0,02%-ный раствор исследуемой желатины, содержащий 0,01-м. AgNO_3 и 0,033-м. KNO_3 .

Электролиз проводился при 20°. Атомарное серебро выделялось на поляризованном платиновом аноде, имевшем длину 1,5 мм и диаметр 0,3 мм.

Жидкость в электролизере и во внешнем катоде (0,2-н. раствор KNO_3) устанавливалась на одном уровне. Потенциалы электродов и сопротивления цепи в процессе электролиза оставались постоянными.

Перед проведением электролиза платиновый анод обрабатывался концентрированной азотной кислотой, а затем промывался дистиллированной водой. Работа велась на полярографе Я. Гейровского. Применялся аккумулятор на 4 в и гальванометр 3×10^{-9} а/мм, чувствительность 1/50. Электролиз проводился при доступе воздуха с анодной поляризацией от +0,8 до +0,1 в (насыщенный каломелевый полуэлемент). При потенциале 0,1 в вращение потенцио-

метрического барабана останавливалось и начиналась запись электролиза, продолжавшаяся в течение вращения кассеты на 370° или более. В результате записи получаются прямые, образующие с абсциссой полярограммы угол α . При оценке активности желатины удобнее пользоваться показателем 100 tg α . Для семи изученных желатин приведенный показатель имел значения от 10 до 17. Эти цифры характеризуют избирательную адсорбцию желатины на серебре в момент его образования.

Высокоактивные желатины дают наибольший показатель, а малоактивные — наименьший.

В случае синтеза фотографической эмульсии по какой-либо одной методике предлагаемый полярографический способ позволяет с достаточной для практических целей точностью установить время достижения максимальной светочувствительности, обусловленной качеством примененной желатины.

Было показано [5], что сенсibilизаторы находятся в желатинах в достаточном количестве, поэтому решающую роль в фотографическом процессе надо приписывать вредным примесям, отравляющим серебряные центры светочувствительности, например цистину. Если удастся получить не содержащую вредных примесей желатину, то светочувствительность и скорость созревания фотографических эмульсий будет значительно увеличена.

Описанная методика может быть рекомендована для стандартных испытаний фотографической активности желатины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доклады АН СССР, 54, 8, 713 (1946).
2. Заводская лаборатория, XIII, 3, 303; (1947).
3. Цайтшифт фюр ангевандте хеми, 50, 375 (1937).
4. Заводская лаборатория, XVI, 3, 1018 (1951).
5. Доклад АН СССР, 81, 5, 867 (1951).

С. Г. ВОИНОВ и В. А. БОЯРШИНОВ

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ДЕФОРМИРОВАННОЙ ШАРИКОПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ ПО НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ВКЛЮЧЕНИЯМ¹

(Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии)

О контроле загрязненности шарикоподшипниковой стали неметаллическими включениями по максимальному баллу

В технической литературе неоднократно указывалось [1, 2, 3], что существующая методика контроля качества шарикоподшипниковой стали по ГОСТ 801—47 не дает достоверных сведений о качестве контролируемого металла. Часто бракуется чистый металл и значительно более загрязненный признается годным.

Непригодность существующей методики оценки качества шарикоподшипниковой стали по максимальному баллу обуславливается наличием в металле каждой плавки областей, содержащих значительные количества неметаллических включений. Присутствие такой области на площади 3—5 шлифов, отобранных для контроля, является вопросом случая. Увеличение числа образцов, отбираемых для контроля, или их площади не уточняет оценки, а приводит лишь к увеличению вероятности забракования плавки или партии металла.

В табл. 1 приведены данные оценок загрязнения металла по максимальному баллу 222 образцов плавки № 9815 Кузнецкого металлургического комбината (круг 120 мм).

Очевидно, что при оценке плавки по трем или пяти образцам возможен случай, когда все эти образцы будут иметь балл по оксидам — 0,5, т. е. металл будет аттестован как

очень чистый, и возможен случай, когда все образцы будут иметь балл 4 и выше, т. е. металл будет признан бракованным.

Таблица 1
Результаты оценки загрязненности металла по максимальному баллу 222 образцов плавки шарикоподшипниковой стали (круг 120 мм)

Балл	Количество шлифов	
	оксиды	сульфиды
0,5	75	161
1,0	17	42
1,5	6	10
2,0	26	7
2,5	17	2
3,0	16	—
3,5	28	—
4,0	14	—
Больше 4,0	23	—
Всего	222	222

Кроме малой достоверности методики контроля по ГОСТ 801—47, следует указать также на другие ее недостатки, имеющие существенное значение. Площадь просматриваемых шлифов зависит от сечения контролируемого профиля, а следовательно, при одной и той же степени загрязненности металла вероятность забракования его в более крупном профиле больше, чем в мелком, так как площадь просматриваемых шлифов в первом случае больше.

Приводимая в ГОСТ 801—47 шкала эталонов неметаллических

¹ В порядке обсуждения.

включений случайна. В табл. 2 приведены величины площади, занимаемые оксидными и сульфидными включениями по данным эталонов ГОСТ 801—47².

Таблица 2

Площади, занимаемые металлическими включениями (по данным эталонов ГОСТ 801—47, мм² · 10⁻³)

Балл	Оксиды		Сульфиды	
	а	б	а	б
1	0,275	0,253	0,376	0,331
2	0,488	0,366	0,947	1,032
3	1,101	1,245	2,193	1,756
4	1,162	1,300	2,345	2,488

Как видно из этой таблицы, между площадью, занимаемой включениями, и баллом никакой закономерности нет. Более того, есть случаи, когда площадь, занимаемая включениями на эталоне более высокого балла, меньше, чем площадь, занимаемая включениями на эталоне более низкого балла.

Поскольку шкалы для оценки различных видов включений по ГОСТ 801—47 не согласованы между собой, то и нормы по сумме балла являются также необоснованными.

В ГОСТ 801—47 отсутствует также шкала для оценки шаровидных включений, пластичных и полупластичных включений оксидного происхождения (типа пластичных и полухрупких силикатов).

О методе контроля шарикоподшипниковой стали по среднему баллу

Н. К. Соколова и М. И. Виноград предложили новую методику оценки загрязненности, согласно которой основным показателем качества металла берется средний балл из максимальных для каждого шлифа. Число шлифов увеличивается до 12, в сомнительных же случаях предусматривается дополнительный отбор

еще 12 образцов. Эта методика имеет определенные преимущества по сравнению с методикой ГОСТ 801—47, так как в ней оговорена величина площади исследуемого шлифа, а большее число образцов обуславливает большую точность оценки степени загрязненности. Но основной недостаток методики ГОСТ 801—47 — недостоверность контроля — не устраняется (при числе образцов, которое практически может быть изготовлено и оценено при контроле плавки или партии металла в заводских условиях). Высказанное положение может быть иллюстрировано результатами статистических расчетов.

Из теории математической статистики известно, что если распределение признака в генеральной совокупности нормальное, то квадратическое отклонение выборочной средней величины связано с квадратическим отклонением отдельных значений следующим уравнением:

$$\sigma_{\text{ср}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

где $\sigma_{\text{ср}}$ — квадратическое отклонение выборочной средней величины; σ_x — квадратическое отклонение отдельных значений; n — число значений, из которых берется выборочное среднее.

Из этого уравнения следует, что с увеличением числа образцов квадратическое отклонение выборочной средней величины уменьшается, т. е. среднее значение становится более устойчивым, меньше отклоняется от истинного значения средней генерального распределения.

Однако все это верно только для нормального распределения признака в генеральном распределении. На рис. 1 дано сравнение фактического и нормального распределения оценок загрязненности шлифов. Из рисунка следует, что фактическое распределение значительно отличается от нормального; особенно сильно это различие проявляется в интересующей нас области высоких баллов.

² По данным металлографической лаборатории ЦНИИЧМ.

Пользуясь зависимостями математической статистики [4], можно для определенного числа образцов рассчитать вероятность нахождения

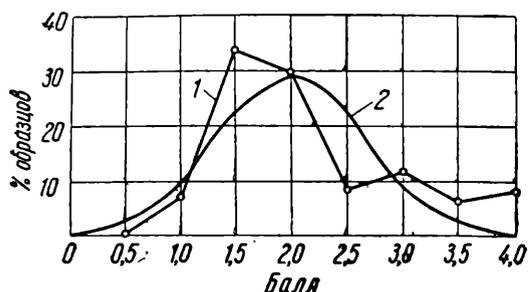


Рис. 1. Фактическое и нормальное распределение образцов по оксидным включениям:

1 — данные оценки 2550 образцов завода «Электросталь»; 2 — нормальное распределение

среднего значения загрязненности в определенном интервале по обе стороны от истинного значения среднего балла (т. е. среднего значения, полученного из очень большого числа образцов).

Результаты такого расчета приведены в табл. 3. В основу расчета положена величина среднего квадратического отклонения, $\sigma = 0,67$, полученная при оценке оксидных включений 150 шлифов одной плавки завода «Электросталь».

Таблица 3

Вероятность нахождения среднего значения загрязненности в определенных пределах в зависимости от числа образцов

Число шлифов	Вероятность нахождения среднего значения загрязненности в пределах			
	0,2 балла	0,3 балла	0,4 балла	0,6 балла
5	0,26	0,38	0,48	0,68
10	0,35	0,50	0,63	0,82
15	0,43	0,61	0,75	0,915
25	0,54	0,74	0,86	0,975
50	0,70	0,88	0,96	0,998
100	0,86	0,975	0,997	1,000

Величина вероятности для 5, 10 и 15 образцов верна только для нормального распределения, начиная же с 25 образцов и больше она примерно верна и для распределения, отличающегося от нормального [4].

Анализ данных табл. 3 показывает, что использовать средний балл для оценки качества металла по неметаллическим включениям не представляется возможным из-за большой дисперсии его значений. Так, при 25 образцах вероятность того, что средний балл будет находиться в интервале 0,2, равна только 0,54. Из практики известно, что величина среднего балла различных плавков колеблется в пределах 0,9 балла. В этих пределах лежат и хорошие и плохие плавки. Таким образом, при классификации шарикоподшипниковой стали на три сорта интервал для каждого сорта будет составлять 0,3 балла. Но для того чтобы производить рассортировку с интервалом в 0,3 балла с надежной точностью, необходимо требовать от применяемого метода большую точность, чем 0,3 балла.

Из табл. 3 видно, что получить надежную оценку в пределах 0,2 балла можно только при числе образцов больше 100, так как при 100 образцах вероятность нахождения среднего балла в пределах 0,2 балла составляет только 86%, т. е. 14% всех средних значений при многократном испытании плавки не будут находиться в пределах 0,2 балла при условии, что истинное среднее лежит точно в середине этого интервала. Конечно, такое большое число образцов неприемлемо для практики.

При меньшем количестве образцов точность метода среднего балла понижается. Если даже допустить, что распределение оценок образцов подчинено нормальному закону, то при 15 образцах 91% средних значений будет укладываться только в интервал 0,6 балла. Столь большой интервал колебаний среднего в результате случайного набора 15 образцов делает его совершенно непригодным для оценок качества металла.

Таким образом, можно сделать вывод, что точность метода среднего балла при числе 10—15 и даже 25 образцов недостаточна для использования его как показателя качества плавки. При увеличе-

нии числа образцов точность среднего балла повышается медленно, достигая необходимой величины только при числе образцов выше 100, но такое количество образцов нельзя рекомендовать для практического применения.

О методе контроля шарикоподшипниковой стали по загрязненным полям зрения

Метод контроля по загрязненным полям зрения дает наибольшую точность оценки качества стали и наибольшую сходимость результатов при многократных оценках.

Прежде чем перейти к обсуждению методики, необходимо рассмотреть вопрос упорядочения шкалы эталонов для оценки неметаллических включений и ряд других моментов, без решения которых при любой методике нельзя получить достоверных результатов.

Как указывалось выше, в шкале, принятой ГОСТ 801—47, нет необходимой закономерности между баллом и площадью, занимаемой включениями в поле зрения. Следовательно, отсутствует возможность уточнить результаты зрительной оценки шлифа или отдельного поля зрения, что часто бывает необходимо при решении различных производственных вопросов.

Нами было предложено взять за основу оценки определенную площадь, занимаемую включениями в поле зрения микроскопа, при диаметре поля зрения 0,8 мм. Площади же, занимаемые включениями в эталонах для отдельных баллов, связываются между собой геометрической прогрессией с знаменателем 2, т. е. если площадь включения первого балла принята равной 1, то для второго балла будет 2, для третьего — 4, для четвертого — 8.

Далее, поскольку шкала ГОСТ 801—47 не предусматривает оценки включений круглой формы, пластичных и полупластичных включений оксидного характера, а включения этих типов встречаются в стали довольно часто и имеют серьезное значение для службы изделий из шарикоподшипниковой стали, то целесо-

образно для их оценки ввести две новые шкалы эталонов. Таким образом, оценка качества шарикоподшипниковой стали по неметаллическим включениям должна производиться по четырем шкалам: шкала строчечных оксидных включений, шкала сульфидных включений, шкала шаровидных включений, шкала полухрупких (силикатных) включений.

Площади, занимаемые включениями разного типа, но одного балла, должны быть также связаны между собой. Такой связью должно быть соотношение отрицательного действия различного вида включений на стойкость шарикоподшипников. Вопрос этот мало изучен, но на основе имеющихся наблюдений можно принять соотношения, приведенные в табл. 4. Здесь принято, что наименее вредными являются сульфидные включения, наиболее вредными — шаровидные.

Таблица 4

Площади, занимаемые включениями в поле зрения с диаметром 0,8 мм (в $мм^2 \cdot 10^{-3}$)

Балл	Оксиды	Сульфиды	Шаровидные	Силикаты
1	0,27	0,5	0,2	0,37
2	0,55	1,0	0,4	0,75
3	1,10	2,0	0,8	1,5
4	2,20	4,0	1,6	3,0

Строчечные оксидные включения и полухрупкие занимают промежуточное положение между сульфидными и шаровидными.

Величина просматриваемой площади, в отличие от ГОСТ 801—47, принята постоянной и при предлагаемом методе равна около 5000 полей зрения, что составляет 2500 $мм^2$. При просмотре всей этой площади довольно хорошо выявляется истинное качество металла.

Самый метод подсчета загрязненных полей зрения состоит в следующем. Просматривают под микроскопом при увеличении 90—110 образцы, имеющие суммарную площадь шлифов 2500 $мм^2$. Фиксируют все поля зрения, имеющие включения 3-го и 4-го баллов. При контроле

стали для приборостроения фиксируют также поля зрения, имеющие включения 2-го балла. Числа зафиксированных полей зрения с включениями разного рода суммируют по группам и находят процент загрязненных полей зрения 3-го и 4-го баллов от общего числа просмотренных полей зрения.

Эти величины и являются показателем качества шарикоподшипниковой стали.

На основе изучения качества шарикоподшипниковой стали различных заводов можно предложить следующий проект норм по загрязненным полям зрения для стали различного назначения (табл. 5).

Из каждого образца изготавливается по два темплета.

Таким образом, плавка контролируется по 10 темплетам с общей просматриваемой площадью около 2500 мм² (5000 полей зрения, расположенных по всем зонам слитка).

О точности предлагаемой методики оценки загрязненности стали дают представление результаты статистических расчетов. Из этих расчетов следует, что если металл будет поставляться потребителю с оценкой на 0,2—0,3% меньше допустимого предела по загрязненным полям зрения для данного класса, то рекламации практически исключаются.

Таблица 5

Максимальная допустимая загрязненность шарикоподшипниковой стали неметаллическими включениями

Категория стали	Суммарный процент загрязненных полей зрения			
	1-го балла	2-го балла	3-го балла	4-го балла
Сталь общего назначения:				
Среднего качества (горячекатаная)	Не учитывается	Не учитывается	2,0	1,5
Повышенного качества (горячекатаная с отжигом)	То же	То же	1,5	1,0
Высшего качества (калиброванная)	»	»	1,0	0,5
Сталь для приборостроения:				
холодногнутая	»	1,0	0,5	0,0
горячекатаная	»	1,5	1,0	0,0

Результаты опытной оценки загрязненности десяти производственных плавок стали марки ШХ15 по загрязненным полям зрения приведены в табл. 6.

Чтобы избежать получения неверных данных, предлагается следующий отбор образцов для контроля на неметаллические включения.

От головных и хвостовых концов штанг А и С вырезают по одному образцу и один образец вырезают от хвостового конца штанги Н (рис. 2).

Образцы изготавливаются из мест, непосредственно находящихся у оси прокатанной заготовки. Размер образца 12×15×20 мм.

Таблица 6

Результаты оценки загрязненности стали марки ШХ15

Номер плавки	Суммарный процент включений 3-го балла	Суммарный процент включений 4-го балла
6018	1,10	—
6020	0,68	0,34
5942	1,06	0,10
6017	1,30	0,14
5947	1,04	0,54
6005	1,48	0,18
5938	1,04	0,54
5940	0,96	0,74
5994	0,90	0,62
5917	0,68	0,42

Приведем несколько примеров. При допустимом пределе загрязненных полей 0,5% вероятность предъявления рекламации плавков, поставленных с оценкой 0,3%, составит только 0,5%; при повторном же испытании вероятность забракова-

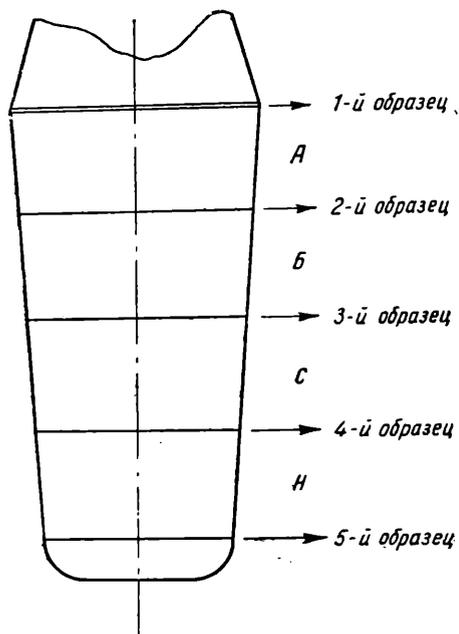


Рис. 2. Предлагаемая методика вырезки образца

ния плавки будет только $\frac{0,5 \cdot 0,5}{100} = 0,0025\%$. Аналогично при допустимом пределе 1,00% вероятность предъявления рекламаций для плавков, поставленных с оценкой 0,7, будет 0,5% и с оценкой 0,8 будет 6,5%, а вероятность забракования при повторном контроле соответственно 0,0025 и 0,4%. Таким образом, возможность забракования плавки в результате случайных оценок здесь практически полностью исключается.

Последний вопрос, на котором следует остановиться при рассмотрении новой методики, — это степень ее трудоемкости. Как показали наблюдения, на оценку образца площадью 250—300 мм² затрачивается 10—15 мин.; таким образом, на оценку плавки, когда требуется просмотреть 5000 полей зрения (2500 мм²), потребуется 2,0—2,5 часа. Такую продолжительность следует признать вполне приемлемой для контроля металла в производственных условиях. При полном освоении и некоторой рационализации этой техники подчета время, затрачиваемое на контроль плавки, будет безусловно значительно меньше.

Выводы

1. Существующая методика оценки качества шарикоподшипниковой стали по неметаллическим включениям (ГОСТ 801—47) и оценка качества стали по среднему баллу (из максимальных каждого шлифа) не дает достоверных данных о качестве шарикоподшипниковой стали.

2. Оценка качества стали методом подсчета загрязненных полей зрения дает правильное представление об истинной степени загрязненности металла.

3. Применяемая в настоящее время шкала для оценки неметаллических включений имеет ряд существенных недостатков: шкала не охватывает всех типов включений, в ней отсутствует рациональная связь между баллом и степенью загрязненности, а также между эталонами для различных видов включений. В предлагаемой нами шкале для оценки неметаллических включений эти недостатки устраняются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Старк и Т. Л. Керлин, *Сталь*, 9—10 (1946).
2. И. Н. Голиков и М. И. Виноград, *Заводская лаборатория*, VIII, 7 (1939).
3. Н. К. Соколова и М. И. Виноград, *Сталь*, 7 (1950).
4. В. И. Романовский, *Математическая статистика в опытном деле* (1938).

Л. П. ЗАЙЦЕВА и Т. Г. ПОРОХОВА

ПРИМЕНЕНИЕ ЦВЕТНОЙ МИКРОСКОПИИ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЛУЧАХ К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРЫ БРОНЗ И ЛАТУНИ

(Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина)

Основы метода цветной микроскопии в ультрафиолетовых лучах (называемого также «методом цветовой трансформации») и аппаратура, применяемая для его осуществления, описаны в ряде статей [1, 2, 3]. Напомним лишь, что этот вид микроскопии заключается в наблюдении цветных изображений, окраска составных частей которых определяется характером отражения или поглощения микроструктурными составляющими световых лучей как видимой, так и невидимой областей спектра. При исследовании шлифов в отраженном свете различия в окраске микросоставляющих изучаемого сплава соответствуют неодинаковым кривым, изображающим интенсивность отражения света разными фазами в тех или иных участках спектра. В тех случаях, когда некоторые из изучаемых фаз имеют сходные спектральные характеристики отражения, приходится прибегать к травлению шлифов и получать тот или иной цвет не за счет избирательного отражения, а за счет неодинакового поглощения световых лучей тонкими пленками химических соединений, образующихся при травлении на поверхности шлифа [4].

Наблюдаемая окраска деталей микроструктуры сплава позволяет судить об их химическом составе или установить число присутствующих фаз. Данная окраска фаз воспроизводится, однако, лишь при определенных условиях опыта, поэтому для успешного применения микроскопии в ультрафиолетовых лучах к металлографическому анализу необходимо предварительно выработать для каждого сплава определенную и постоянную методику травления и условия наблюдения. То и другое должно обеспечить по-

лучение наиболее яркой окраски и контрастности разных фаз этого сплава. Установление методики анализа следует начать с простейших систем, для которых хорошо известны структурные составляющие и фазы. После определения наиболее выгоднейших условий наблюдения и получаемого цвета каждой фазы (металла, химического соединения, твердого раствора и т. п.) можно исследовать при тех же условиях более сложные сплавы.

Материалы и методика исследования

Материалом для исследования служили сплавы системы Cu—Zn (латунь) и системы Cu—Sn и Cu—Al (бронзы); химический состав и микроструктура в литом состоянии приведены в табл. 1.

Целью работы являлось: 1) опробование методики травления шлифов, обеспечивающей получение яркой цветной окраски фаз при исследовании в ультрафиолетовых лучах; 2) выбор условий визуального просмотра и фотографирования микроструктуры (длины волны ультрафиолетового и видимого света).

Исследование проводилось с помощью металлографического микроскопа, дающего возможность визуального наблюдения и фотографирования в отраженных ультрафиолетовых лучах¹. Был использован двухцветный метод цветопередачи, когда сложное цветное изображение получается путем оптического сложения двух исходных одноцветных изображений. В наших опытах при визуальных наблюдениях суммирова-

¹ Подробнее об устройстве визуального микроскопа с ультрафиолетовым освещением см. [3].

Таблица 1

Система	Химический состав*, %			Микроструктура (литое состояние)
	Zn	Al	Sn	
Cu — Zn	20,0	—	—	Твердый раствор α дендритного строения
Cu — Zn	40,0	—	—	Двухфазная структура $\alpha + \beta'$
Cu — Zn	51,0	—	—	Двухфазная структура $\beta' + \gamma$
Cu — Al	—	5,0	—	Твердый раствор α дендритного строения
Cu — Al	—	12,0	—	Неравновесный сплав $\alpha + \beta$
Cu — Al	—	17,0	—	Твердый раствор γ
Cu — Sn	—	—	8,0	Твердый раствор α дендритного строения (мелкие участки эвтектоида обнаруживаются лишь при исследовании в ультрафиолетовых лучах)
Cu — Sn	—	—	18,0	α -Фаза с участками эвтектоида
Cu — Sn	—	—	32,0	Химическое соединение Cu_4Sn

* Остальное медь.

лись зеленое изображение, получаемое за счет флуоресценции в ультрафиолетовых лучах поверхности экрана, находящегося внутри микроскопа, и красное, образованное в плоскости того же экрана прямыми лучами источника света, прошедшими через всю систему микроскопа. Длина волны ультрафиолетовых лучей составляла 365—300 м μ .

При фотографировании микроструктур с одного и того же места шлифа делались два «серых» снимка для хромоскопа: первый — в инфракрасной области, в лучах с длиной волны 750 м μ , на специальной пленке, чувствительной к инфракрасным лучам, и второй — в коротковолновой ультрафиолетовой обла-

сти при длине волны 280—250 м μ (на обычных фотопластинках). Снимок, сделанный в лучах с длиной волны 750 м μ рассматривался на хромоскопе под красным светофильтром, а полученный в ультрафиолетовых лучах, — под зеленым.

При визуальных наблюдениях источником света служила ртутная лампа сверхвысокого давления, при фотографировании — лампа высокого давления.

Лучшие результаты — большее цветовое различие между фазами — дал фотографический метод, вследствие чего он и был выбран нами для дальнейшего исследования; визуальные наблюдения проводились для предварительного просмотра

шлифов. Фазы, присутствующие в исследуемых сплавах, имеют довольно близкие спектральные характеристики отражения.

На рис. 1 приведены в виде примера кривые интенсивности отражения лучей различной длины волны

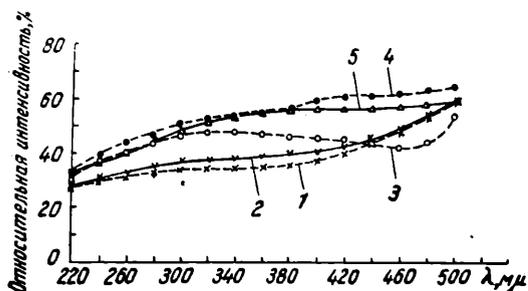


Рис. 1. Спектральные характеристики отражения ультрафиолетовых световых лучей поверхностью шлифов твердых растворов:

1 — Cu—Zn(α); 2 — Cu—Al(α); 3 — Cu—Zn(β_1); 4 — Cu—Zn(γ); 5 — Cu—Al(γ)

некоторыми твердыми растворами произвольно выбранной концентрации. Вследствие малого различия в характеристиках отражения не удалось получить сразу достаточно контрастной цветовой картины. Было применено травление, причем из опробованных травителей лучшие результаты дал реактив, состоящий из $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$, применяемый в обычной металлографии для двухфазных латуней и бронз. Приводимые ниже структуры протравлены этим травителем.

Результаты исследования сплавов системы Cu — Zn

Сплав, содержащий 20% Zn, как известно, является однофазным и состоит из твердого раствора α . После фотографирования в ультрафиолетовых лучах в указанных условиях при наблюдении на хромоскопе в сплаве обнаруживается ясное дендритное строение — желтые и желто-красноватые участки твердого раствора. Различная окраска указывает на неоднородность состава твердого раствора: красноватые участки имеют более высокую концентрацию Zn. В сплаве с 40% Zn при рассматривании диапозитивов на хромоскопе можно видеть ярко-

красные участки β' -фазы, расположенные между желтыми зернами α -фазы. Подобная структура представлена на рис. 2¹. Зерна α -фазы имеют здесь немного более красноватый оттенок, чем желтые участки в дендритной структуре, что свидетельствует о повышенной концентрации цинка в данном твердом растворе.

В сплаве, содержащем 48% Zn, наблюдается полиэдрическая структура β' твердого раствора с равномерной красной окраской всей поверхности шлифа, так как β' -фаза образуется вследствие вторичного превращения в твердом состоянии.

На рис. 3 представлена структура сплава с 51% Zn. Новая фаза γ , расположенная по границам и внутри красных зерен, окрашена в светложелтый цвет.

Таким образом, при исследовании сплавов системы Cu — Zn в ультрафиолетовых лучах можно получить различную характерную окраску для каждой фазы: твердый раствор α желтого цвета, с красным оттенком при повышении концентрации цинка; β' -фаза — красная; γ -фаза — светложелтая.

При исследовании сложных сплавов указанные цвета фаз могут служить «цветовыми эталонами» при данных условиях травления и фотосъемки.

Исследование сплавов систем Cu — Al и Cu — Sn

В системе Cu — Al область растворимости алюминия в меди распространяется до 9—10% Al; сплав с 5% Al является однофазным и в литом состоянии имеет дендритную структуру твердого раствора α .

После съемки протравленного образца и последующего просмотра в указанных выше условиях оказалось, что структура состоит из розовых и светлокрасных дендритов, указывающих на различную концентрацию алюминия в твердом растворе.

² В статье приводятся лишь наиболее характерные микрофотографии сплавов Cu—Zn, дающие представление об окраске различных фаз.



Рис. 2. Микроструктура сплава
Cu-Zn (48% Zn), $\gamma + \gamma'$, $\times 200$



Рис. 3. Микроструктура сплава
Cu-Zn (51% Zn) $\gamma' + \gamma$, $\times 200$



Рис. 4. Микроструктура сплава
Cu-Al (11,5% Al), $\gamma + \beta$ (не-
равновесное состояние), $\times 200$

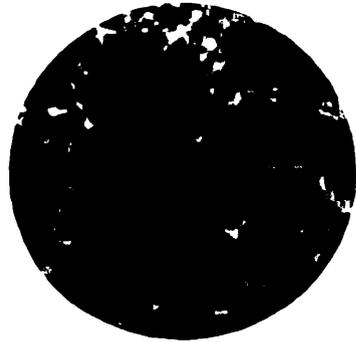


Рис. 5. Микроструктура сплава
Cu-Sn (18% Sn), $\gamma + \text{эвтектоид}$
 $\times 200$



Рис. 6. Микроструктура сплава
Cu - Cu₃P (дозвтектический).
 $\gamma + \text{эвтектика}$, $\times 200$



Рис. 7. Микроструктура сплава
Cu₂S + Ni₃S₂, (50% Ni₃S₂),
 $\times 200$

На рис. 4 изображена структура сплава с 11,5% Al, состоящая из α - и β -фаз. Краснорозовые участки соответствуют фазе α , зеленые — фазе β . В сплаве с 17% Al наблюдается полиэдрическая структура — желто-зеленые зерна твердого раствора γ .

При исследовании оловянистых бронз было установлено, что α -фаза отличается красным цветом, фаза Cu_4Sn — зеленым. На рис. 5 изображена доэвтектоидная бронза с 18% Sn. На красном поле α -фазы выделяется эвтектоид, состоящий из красных участков α и зеленых Cu_4Sn . В оловянистой бронзе с 8% Sn, на красном фоне твердого раствора отчетливо видны мелкие участки эвтектоида (зеленые включения), образовавшегося при быстром охлаждении сплава. На черно-белой фотографии, сделанной в видимом свете, мелкие включения было невозможно обнаружить.

Из изложенного видно, что в данных условиях исследования все фазы в бронзах различаются между собой по цвету.

Из неметаллических включений исследовались загрязнения фосфором и серой. Соединения Cu_3P и Cu_2S хорошо видны на нетравленном шлифе. На рис. 6 изображен доэвтектический сплав $\text{Cu-Cu}_3\text{P}$; красные зерна соответствуют твердому раствору α , эвтектика состоит из красных участков α (на фотографии они выглядят черными вследствие весьма малого размера) и желто-зеленых участков Cu_3P . Включения Cu_2S на нетравленном шлифе выглядят яркозелеными, что видно на рис. 7 (сплав $\text{Cu}_2\text{S-Ni}_3\text{S}_2$, содержащий до 50% Ni_3S_2). Зеленые участки, соответствующие Cu_2S , являются первичными выделениями на общем фоне эвтектики, состоящей из зеленых участков Cu_2S и красных Ni_3S_2 .

В случае загрязнения бронз подобными включениями они будут хорошо видны на основном поле твердого раствора благодаря яркой окраске.

Выводы

1. Исследовалась возможность распознавания фаз в сплавах на медной основе с помощью микроскопии в ультрафиолетовых лучах. Установлена методика исследования указанных сплавов.

Вследствие малого различия между спектральными характеристиками отражения света различными фазами в этих сплавах, необходимо применять травление шлифов. Наиболее подходящим травителем оказался солянокислый раствор хлорного железа.

2. Исследование микроструктур в ультрафиолетовых лучах возможно двумя методами — визуальным и фотографическим. Более яркую и различную окраску фаз для исследованных сплавов удалось получить методом фотографирования в следующих условиях: 750 м μ — красный фильтр; 251—280 м μ — зеленый фильтр.

3. В указанных условиях травления, наблюдения и съемки шлифов все фазы систем Cu-Zn , Cu-Sn , Cu-Al имеют различный цвет. Таким образом, описываемый метод дает возможность производить качественный химический анализ отдельных фаз в сплавах на медной основе. Установленные в работе цвета фаз простых медных сплавов могут служить эталонами при металлографическом анализе структуры более сложных медных сплавов, с помощью ультрафиолетовых лучей.

4. Неметаллические включения Cu_2S и Cu_3P также имеют характерную яркую окраску при ультрафиолетовом освещении и хорошо видны на нетравленных шлифах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Брумберг, Известия АН СССР, серия физическая, 6, 32 (1942).
2. Е. М. Брумберг и М. В. Шевченко, Доклады АН СССР, 32, 486 (1941).
3. Е. М. Брумберг, Доклады АН СССР, 52, 503 (1946).
4. Е. М. Брумберг, Г. А. Зайцев и Т. Г. Порохова, Доклады АН СССР, Новая серия, 6 (1950).

Л. И. ЗЕМЛЯНОВА и Ю. М. КУШНИР

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ МИКРОКРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Значение микрокристаллоскопического анализа в микрохимии¹ достаточно известно. Этот метод качественного анализа основан на реакциях образования характерных кристаллических осадков и дает возможность по внешнему виду кристалликов, рассматриваемых под микроскопом, сделать заключение о наличии искомого иона. Наименьшая предельная концентрация ионов, обнаруживаемая при обычном микрокристаллоскопическом анализе, зависит от типа ионов и достигает в некоторых случаях 10^{-6} г-иона/л. Представляло интерес применить для целей микрокристаллоскопического анализа электронный микроскоп, обеспечивающий полезное увеличение примерно на два порядка выше, чем оптический. Это должно значительно понизить наименьшую предельную концентрацию ионов, которая еще может быть обнаружена визуально или фотографически.

Помимо высокой разрешающей способности, электронный микроскоп позволяет производить структурные исследования кристаллических осадков методом электронной дифракции.

В настоящей работе приводятся некоторые данные по применению электронного микроскопа для целей микрокристаллоскопии (электронная микрокристаллоскопия).

Аппаратура и методика исследования

В работе использовался 100-кв электронный микроскоп типа ЭМ-100*. Наименьшее разрешаемое расстояние для этого микроскопа составляет около 50 \AA , полезное увеличение до 40 000 раз. Как показал

опыт, для целей электронной микрокристаллоскопии вполне достаточно электронное увеличение в 10 000—12 000 раз и разрешаемое расстояние порядка 100 \AA . Как электронномикроскопические, так и электрофотографические исследования проводились при напряжении 84 кв.

При применении электронного микроскопа для целей микрокристаллоскопического анализа непригоден метод получения и исследования кристалликов, обычно принятый при пользовании оптическим микроскопом, — помещение капли раствора перед объективом микроскопа. В электронном микроскопе объекты находятся в вакууме, и поэтому жидкие объекты не могут быть исследованы. Такие препараты должны сначала быть высушены, а только затем помещены в электронный микроскоп. Однако при высушивании жидкого объекта, представляющего собой каплю исследуемого раствора, нанесенного на пленку, образуются не только кристаллические осадки, получающиеся при взаимодействии искомого иона с реагентом, но и осадки исходных солей, выкристаллизовавшиеся при испарении растворителя. Толстый осадок на пленке, во-первых, создает фон, полностью маскирующий искомые кристаллы, во-вторых, влечет за собой сильный нагрев вследствие поглощения электронов и частую гибель пленки.

После опробования ряда способов был выбран метод получения кристалликов на коллодиевой пленке, основанный на диффузии ионов.

Сущность метода состоит в следующем. Капля 1,5%-ного раствора коллодия в амилацетате наносится на поверхность раствора, содержащего искомые ионы, и растекается на ней, образуя тонкую пленку. На эту пленку наносится затем капля реагента. В результате диффузии ионов через пленку (от реагента

¹ И. М. Коренман, Микрокристаллоскопия, Госхимиздат (1947).

* Н. Г. Сушкин, Электронный микроскоп, Гостехиздат (1949).

к раствору или наоборот) на верхней или нижней поверхности пленки образуются микрокристаллики. Время, необходимое для образования микрокристалликов, обнаруживаемых в электронном микроскопе, зависит от концентрации раствора и может длиться от нескольких минут до многих часов. При помощи предметного стекла пленка переносится в дистиллированную воду или, если растворимость получающегося вещества в воде велика, — в насыщенный раствор данной соли и промывается 2—3 раза. После промывки на пленке остаются кристаллики исследуемого вещества, а хорошо растворимые исходные продукты полностью отмываются. Затем пленка наносится на сетки и сушится 2—3 часа на воздухе. После этого пленка готова для исследования в электронном микроскопе.

Если раствор содержит несколько типов ионов, подбор реагентов для получения микрокристалликов должен вестись с таким расчетом, чтобы форма образующихся микрокристалликов была характерна только для искомого иона². При выборе такого реагента следует приготовить раствор, заведомо содержащий искомым вид ионов, начав с больших концентраций (0,1-н.), и доводить до наименьшей предельно различимой концентрации. В случае сложного раствора исследование на содержание нескольких типов ионов следует проводить для каждого типа ионов в отдельности.

Ниже излагаются результаты определения ионов Cu, Mn, Ni и Fe. Ионы определялись в растворах, содержащих каждый из этих ионов в отдельности; в растворах, содержащих смесь тех же ионов, и в концентрированных растворах солей цинка, содержащих слабую примесь других ионов.

Обнаружение ионов меди

Для определения ионов меди была выбрана в качестве реагента желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$.

² Некоторые реагенты при определенных условиях могут давать кристаллики одинаковой формы при взаимодействии с разными ионами.

Для исследования был взят раствор сернокислой меди. Описанным выше способом на этот раствор наносилась пленка коллодия, после чего в раствор при помощи пипетки осторожно вводились 3—4 капли гидрата окиси аммония³. Затем на коллодиевую пленку наносилось несколько капель концентрированного (0,1-н.) раствора желтой кровяной соли. Пленка промывалась дистиллированной водой.

В результате взаимодействия ионов меди с желтой кровяной солью на пленке образуются кристаллики $Cu(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ (железистосинеродистая медно-аммониевая соль) характерной кубической формы (рис. 1). Как показали опыты, при помощи электронного микроскопа удается обнаружить присутствие этих кристалликов еще при концентрации $CuSO_4 — 10^{-8}$ г-иона/л. В этом случае для уверенного нахождения в поле зрения микроскопа нескольких кристалликов необходима продолжительность реакции 48—50 час. (в случае больших концентраций достаточно 5—10 мин.). Предельная концентрация ионов меди, обнаруживаемая при помощи оптического микроскопа, равна 10^{-4} г-иона/л.

Обнаружение ионов марганца

Для обнаружения ионов марганца была выбрана в качестве реагента красная кровяная соль ($K_3[Fe(CN)_6]$).

Взаимодействуя через коллодиевую пленку с ионами марганца, красная кровяная соль дает кристаллики $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ (железосинеродистый марганец), характерной кубической формы (рис. 2). Пленки промываются дистиллированной водой. Предельная концентрация раствора, содержащего Mn^{+2} , при которой еще можно обнаружить ионы марганца, составляет 10^{-9} г-иона/л. Продолжительность реакции при этой концентрации составляла 10—15 час.; при 0,01-н. растворе время,

³ Введение гидрата окиси аммония до образования коллодиевой пленки приводит к тому, что коллодиевая пленка получается рваной.

необходимое для прохождения реакции, составляет 20—30 мин. Предельная концентрация ионов марганца, обнаруживаемая при помощи оптического микроскопа, равна 10^{-5} г-иона/л.

Обнаружение ионов никеля

Для обнаружения ионов никеля наиболее подходящим оказался аммиачный раствор диметилглиоксима $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$. Характерные кристаллики никель-диметилглиоксима $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NO})_2\text{Ni}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$, образующиеся на коллодиевой пленке при взаимодействии ионов никеля с диметилглиоксимом после промывки дистиллированной водой, приведены на рис. 3.

Предельная концентрация раствора NiSO_4 , при которой еще можно обнаружить ионы никеля, равна 10^{-5} г-иона/л. Продолжительность реакции при этой концентрации равна 40 час.; при концентрации 0,1-н. необходимо время реакции составляет 3—5 мин. Предельная концентрация ионов никеля, обнаруживаемая при помощи оптического микроскопа, равна 10^{-3} г-иона/л.

Интересно отметить, что под действием нагрева в кристалликах происходят характерные изменения: в непрозрачных вначале столбчатых кристаллах проявляется некоторая внутренняя структура (рис. 4).

Обнаружение ионов железа

Наиболее подходящим реагентом для обнаружения ионов железа в окисных соединениях оказалась желтая кровяная соль, а в закисных соединениях — красная кровяная соль. В качестве раствора брался раствор хлорного железа и раствор серноокислого закисного железа. Кристаллики $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (железосинеродистое железо — берлинская лазурь), образующиеся в первом случае (рис. 5), и кристаллики $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (железистосинеродистое железо — турбулева синь), образующиеся во втором случае, имеют одинаковый вид, однако электронографические снимки этих веществ

весьма различны (рис. 6, а и б). Таким образом, электронный микроскоп, как было указано выше, дает возможность различать или распознавать те или иные кристаллики не только по их внешнему виду, но и по дифракционной картине.

Предельная концентрация раствора хлорного железа, при которой еще можно обнаружить ионы Fe^{+3} , в данном случае сильно зависит от рода жидкой среды, в которой производится промывка пленки. При промывке в дистиллированной воде предельная концентрация равнялась 10^{-4} г-иона/л; при промывке в насыщенном растворе берлинской лазури эта концентрация понижалась до 10^{-5} г-иона/л.

Длительность реакции, необходимая для обнаружения ионов Fe^{+3} , при концентрации 10^{-5} г-иона/л равна 40 час.; при концентрации 0,1-н. достаточно 10—15 мин. Предельная концентрация ионов железа, обнаруживаемая при помощи оптического микроскопа, равна 10^{-3} г-иона/л.

Заметим, что синий хлопьевидный осадок берлинской лазури, характеризующийся обычно как аморфный, при рассмотрении в электронном микроскопе (см. рис. 5) состоит из хорошо сформированных кристалликов. Средний размер этих кристалликов (900 \AA) лежит за пределами разрешения оптического микроскопа.

Обнаружение ионов меди в концентрированном растворе соли цинка

Представляло интерес проверить возможность определения присутствия перечисленных выше ионов в сильно концентрированных растворах других солей.

В 1-н. раствор серноокислого цинка был введен раствор серноокислой меди (0,01-н. концентрации и ниже). В качестве реагента для обнаружения ионов меди бралась желтая кровяная соль. Пленка коллодия после образования на ней кристалликов $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для растворения цинка сначала промывалась 0,1-н. раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой.

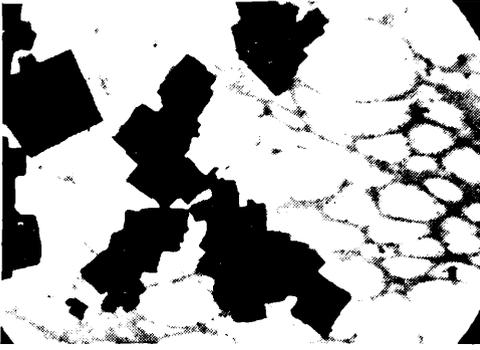


Рис. 1. Кристаллики $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\times 10000$

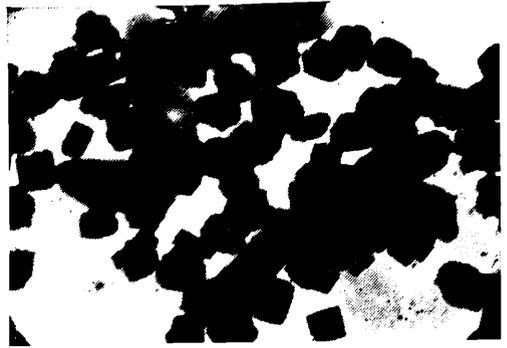


Рис. 2. Кристаллики $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\times 10000$

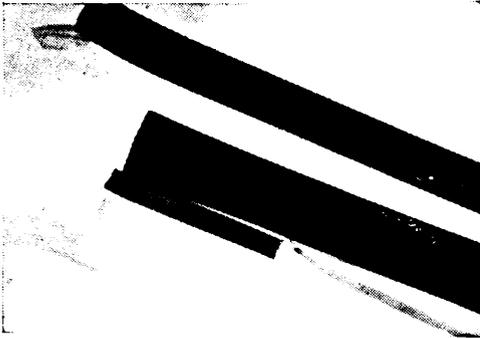


Рис. 3. Кристаллики $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2$, $\times 10000$

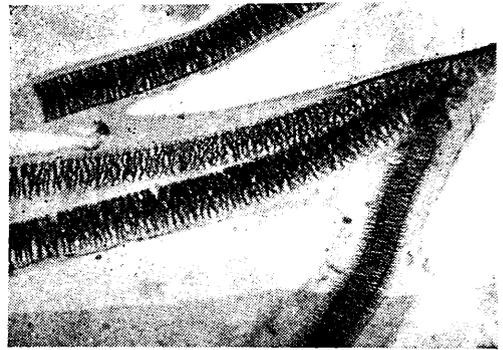


Рис. 4. Кристаллики $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2$ после воздействия электронного пучка, $\times 10000$

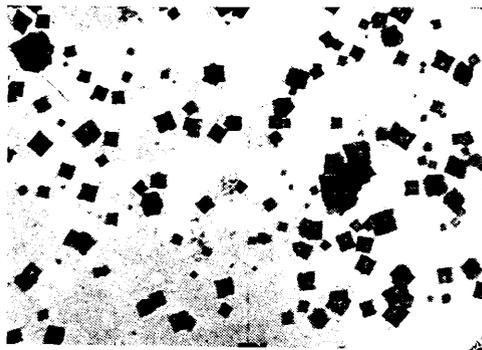
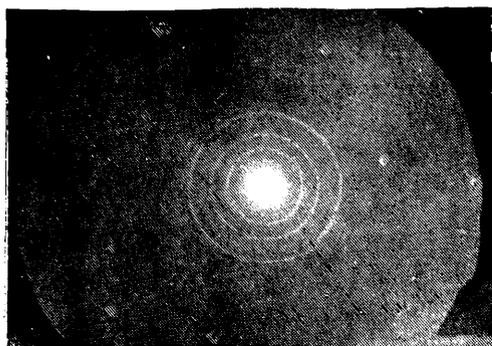


Рис. 5. Кристаллики $\text{Fe}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\times 10000$



а



б

Рис. 6. Электронограммы:
а — $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; б — $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

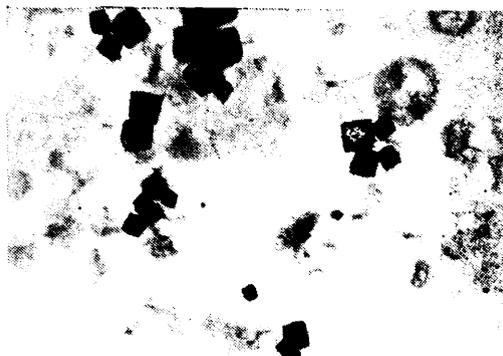
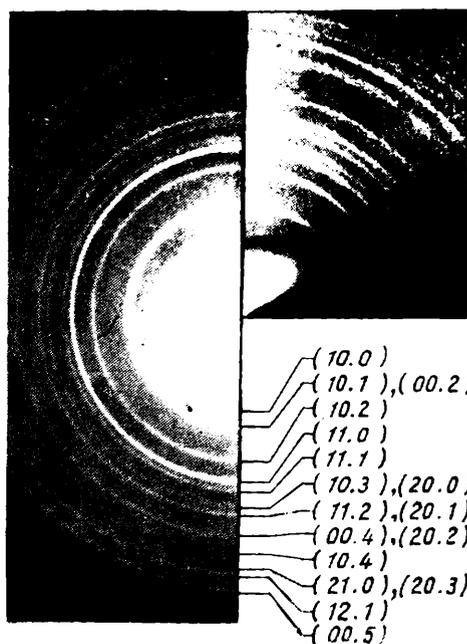


Рис. 7. Кристаллики $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$,
 $\times 10000$

К статье Г. О. БАГДЫКЬЯНЦ и М. П. ЧЕРЕПАНОВОЙ

А

Б



Электронограммы:

А — от порошка гидрокиси магния (получено методом пропускания); Б — от слоя, полученного химической обработкой магния в щелочи (получено методом отражения)

Предельная концентрация меди, при которой еще удалось установить ее присутствие в растворе, оказалась равной 10^{-8} г-иона/л (рис. 7) при продолжительности реакции 48 час.

Выводы

1. Разработана методика применения электронного микроскопа для микрокристаллоскопического анализа.

2. Установлено, что электронный микроскоп по сравнению с оптическим позволяет понизить наимень-

шую обнаруживаемую концентрацию ионов Cu, Mn, Ni и Fe: на четыре порядка — для Cu^{+2} и Mn^{+2} и на два порядка — для Ni^{+2} и Fe^{+3} . Нижний предел обнаруживаемой концентрации в ряде случаев существенно зависит от рода жидкой среды, в которой промывается пленка — носительница объекта.

3. Использование электронного микроскопа в качестве электронографа дает возможность различать природу микрокристалликов даже в тех случаях, когда они имеют одинаковую внешнюю форму.

Г. О. БАГДЫКЬЯНЦ и М. Н. ЧЕРЕПАНОВА

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ НА МАГНИИ

Изучение тонкого слоя, образующегося на поверхности магния и его сплавов после химической или анодной обработки в щелочи, представляет значительный интерес в связи с проблемой защиты этих металлов от коррозии.

На основании опытов по химическому оксидированию чистого магния предполагалось, что такие слои состоят из окиси или гидроокиси магния. Однако однозначно вопрос об их составе не был решен.

В данном сообщении описаны результаты электронографического исследования этих слоев.

Методика получения этих слоев или пленок, а также условий их образования и роста изучалась А. Г. Самарцевым и его сотрудниками.

Поверхность исследуемых образцов до обработки в щелочи полировалась на стеклянной плите пастой ГОИ со спиртом.

При электронографическом исследовании окисных пленок на магнии возникает затруднение в связи с тем, что эти пленки обладают малой электропроводностью и заряжаются электронным пучком. В таких случаях дифракционные изобра-

жения искажаются, а иногда и совсем не могут быть получены¹.

В наших исследованиях заряд на поверхности образцов нейтрализовался путем облучения их пучком медленных электронов (100—200 в) от вспомогательной электронной пушки, которой снабжен применявшийся нами универсальный электронограф² ЭМ-4.

Электронограммы, полученные методом отражения от слоев, образованных на магнии, сравнивались с электронограммой, полученной методом пропускания от препарата, приготовленного из водной суспензии гидроокиси магния³ (см. рисунок), и с результатами расчета для простой гексагональной решетки с параметрами $a = 3,13$ и $c = 4,75$ Å, которой обладает гидроокись магния (брусит) по данным рентгеноструктурного анализа (см. таблицу). Из рассмотрения полученных

¹ Х. Г. Голкинс, *Джорнел Инститьют оф Металс*, 57, 227 (1935).

² Г. О. Багдыкьянц, *Заводская лаборатория*, XVI, 12, 1445 (1950).

³ Гидроокись магния получена осаждением эквимолекулярных количеств сернокислого магния едким натром и промыванием до отсутствия реакции на ион SO_4^{-2} .

данных можно заключить, что исследуемые слои состоят из гидроокиси магния.

Наблюдающееся на электронограмме (рис. А) увеличение относительной интенсивности линий (110), (112) и (201) вызвано тем, что в образце, приготовленном из суспензии, кристаллы имеют преимущественную ориентацию кристаллической плоскости (001), параллельной плоскости подложки.

Наличие ориентации подтверждается тем, что при угле между нормалью к подложке и осью электронного пучка, отличном от нуля, интенсивность вдоль колец переменная.

В пленках, образованных при химической или анодной обработке в щелочи, преимущественная ориентация не наблюдается.

Слои, полученные на магнии при химической обработке в щелочи и затем выдержанные в кипящем растворе хромата калия, также имеют структуру брусита. В них также наблюдается ориентация некоторой

hkl	Порошок гидроокиси d в Å	Химическая обработка d в Å	Анодная обработка d в Å	Результаты расчета d в Å
(001)	4,76	—	—	4,75
(100)	2,67	2,70	2,67	2,71
(002)	2,35	2,36	2,37	2,38
(101)	—	—	—	2,35
(102)	1,77	1,79	1,80	1,79
(110)	1,57	1,57	1,57	1,57
(111)	1,49	1,49	1,50	1,49
(103)	1,37	1,37	1,38	1,37
(200)	—	—	—	1,35
(112)	1,30	1,31	1,31	1,31
(201)	—	—	—	1,30
(004)	1,18	1,18	—	1,19
(202)	—	—	—	1,18
(104)	1,09	1,10	—	1,08
(203)	1,03	1,03	—	1,03
(210)	—	—	—	1,02
(211)	1,00	1,00	1,00	1,00
(005)	0,94	0,94	0,95	0,95
(300)	0,91	0,89	—	0,90
(213)	0,85	0,86	—	0,86

части кристаллов с плоскостью (001), параллельной плоскости исходного металла.

ОТВЕТЫ НА АНКЕТУ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ¹

VI

1. Наиболее плодотворным в металловедении до сих пор было использование электронномикроскопических увеличений для исследования различных дисперсионно твердеющих сплавов. Новые факты, имеющие большой теоретический интерес в вопросах выяснения механизма образования вторичных фаз, явлений дисперсионного твердения, получены при изучении сплавов, преимущественно на алюминиевой основе.

Успешным оказалось применение электронного микроскопа и для изучения структуры ряда практически важных специальных сплавов.

Эти исследования позволили проследить тесную связь между структурой и свойствами (например, высококоэрцитивные и жаропрочные сплавы).

2. Электронный микроскоп, позволяющий в настоящее время видеть детали структуры размером 50—100 Å, несомненно, может дать много нового для металловедения. Здесь прежде всего следует указать на открывающиеся возможности дальнейших исследований тонкой субмикроскопической структуры практически важных сплавов. Сверхмикроскопические увеличения позволят выяснить природу ряда явлений, которым до сих пор нет удовлетворительных объяснений (на-

¹ Ответы I—V см. Заводская лаборатория, XVIII, 7 (1952).

пример, проблема отпускной хрупкости стали). Электронный микроскоп может быть также использован для изучения процессов деформации и рекристаллизации.

3. Широкое распространение электронной микроскопии ограничивается сложностью методов подготовки препаратов.

Что касается применения электронной микроскопии как метода производственного контроля, то здесь металловеды сталкиваются не только с методическими трудностями. О широком распространении метода электронной микроскопии в производстве можно будет говорить после того, как будут установлены определенные связи между субмикроструктурой металла и его свойствами. На решение этого вопроса должны быть направлены усилия металловедов.

4. Наилучшим из современных косвенных методов электронномикроскопического исследования следует считать метод кварцевых отпечатков (одноступенчатый). Разработка совершенного метода исследования, который позволил бы до конца использовать разрешение электронного микроскопа, остается одной из важнейших задач в области электронной микроскопии.

Сомнения в достоверности результатов, полученных с помощью электронного микроскопа, могут возникнуть лишь в связи с методикой подготовки образца (металлографическая подготовка, приготовление отпечатка). Тщательность подготовки образцов, всесторонний контроль результатов, а также комплекс методов анализа, которыми мы располагаем в настоящее время, вполне могут обеспечить достоверность получаемых результатов.

Большое значение имеет при этом параллельное использование методов структурного и фазового анализа, в частности рентгеновского и электронографического. Ограничиваться только электронномикроскопическим исследованием нельзя как по методическим соображениям, так и по существу дела.

5. Поскольку, используя метод отпечатков, мы имеем возможность

контролировать толщину объектов, то практически возможна работа только в узком диапазоне скоростей электронов.

На применяемом нами микроскопе ЭМ-100 обычно работа проводится при ускоряющем напряжении 40—60 кв. Несовершенства применяемой методики не позволяют использовать увеличения больше 30000—40000, так что реализация разрешающей способности современного микроскопа (20—40 Å) является актуальной проблемой. Желательно также иметь возможность, не прерывая работы, непрерывно изменять увеличения микроскопа от оптических до сверхоптических.

6. Для решения вопросов металловедения наибольший интерес представляют электронные микроскопы, дающие возможность непосредственно исследовать структуры «грубых» объектов, а именно: эмиссионный микроскоп и растр-микроскоп. Однако конструктивной разработкой этих типов микроскопов пока у нас уделяется совершенно недостаточное внимание. Имеет исключительное значение возможность дифракционных исследований (на просвет и на отражение), а также возможность эмиссионных исследований. Эти возможности должны быть в ближайшее время реализованы при разработке новых конструкций универсального микроскопа.

7. Необходимо организовать серийное производство стандартного оборудования для металлографических лабораторий. Вопрос об обеспечении вакуумными установками (для напыления, отенения и т. д.) в последнее время потерял свою остроту, учитывая распространение в металлографических лабораториях так называемой «вакуумной» металлографии (методы Векшинского), «вакуумного» травления (последние работы Н. Т. Гудцова), катодного травления и т. д.

8. Микроскоп типа ЭМ-100 обладает рядом существенных недостатков:

а) несовершенна вакуумная система; в нашей лаборатории вакуумная система была радикально изменена, — вместо ртутного диффузионного насоса установлен масляный насос и соответственно изменена остальная часть системы;

б) конструкция фотокамеры рассчитана лишь на одну фотопла-

стинку — необходимо иметь магазин на 3—6 пластинок;

в) сложность настройки осветительной части, требующая от оператора много времени и большого опыта (установка катода и пр.).

Канд. техн. наук Ю. А. СКАКОВ

(Институт стали имени И. В. Сталина)

VII.

Занимаясь разработкой новых конструкций электронных микроскопов, могу высказать свою точку зрения по вопросам целесообразности применения различных типов электронных микроскопов.

Выбор типа электронного микроскопа (магнитный или электростатический) определяется главным образом разрешением и предельным напряжением прибора, которые необходимы для данного вида исследований.

Для тех исследований, где необходимо разрешение не выше 50 Å и напряжение порядка 100 кВ, следует применять микроскопы магнитного типа. Для исследований же, где достаточно разрешение 70—80 Å и напряжение до 50 кВ, могут применяться микроскопы электростатического типа.

Наряду с оптическими и электрическими характеристиками в практической работе с микроскопами не менее существенны: надежность работы прибора, простота настройки и регулировки и легкость его обслуживания. С точки зрения последних факторов, электростатический микроскоп имеет известные преимущества перед магнитным. Вследствие более низких требований к стабилизации питающего напряжения и отсутствия отдельного питания линз, конструкции электростатического микроскопа значительно проще. Поэтому они более удобны в эксплуатации.

Опыт работы с электростатическим микроскопом (50 кВ) показал, что все объекты, изучаемые с помощью магнитного микроскопа, могут успешно исследоваться и

при применении электростатического микроскопа. Кроме того, исследование магнитных материалов в электростатическом электронном микроскопе связано с меньшими помехами по сравнению со случаем применения магнитного электронного микроскопа.

Увеличения, с которыми мы работали, составляли: электроннооптическое — 8000, полезное — 25000—30000. Особенно удачными получались стереоизображения различных объектов.

В связи с тем, что электростатический микроскоп является более простым и дешевым, он должен быть массовым прибором в научных и учебных учреждениях.

Для контрольно-производственных и учебных целей можно иметь малогабаритные упрощенные электростатические микроскопы. Есть все возможности разработать приборы настольного типа, имеющие габариты обыкновенного радиоприемника.

Необходимо разрабатывать все типы электронных микроскопов, отличающихся характером взаимодействия электронов с объектом, — просвечивающие, отражающие, эмиссионные.

Для исследования металлов особенно полезны отражательные и эмиссионные микроскопы. С помощью последних можно, например, исследовать металлы в различных температурных режимах. Особенно ценны эмиссионные микроскопы для изучения работы различных катодов. Они могут быть использованы так же, как контрольные приборы в электровакуумной промышленности. Опыт экс-

плутации эмиссионного микроскопа показал, что с его помощью можно успешно исследовать характер эмиссии и структуру поверхности активированных термокатодов. Разрешающая сила получаемых микрофотографий меньше 500 Å.

С помощью несложных приспособлений в эмиссионном микроскопе можно получить изображения поверхности металлов и тонких металлических пленок.

Дискуссионным является вопрос: нужно ли разрабатывать специализированные электронные микроскопы, рассчитанные на получение только отражательных или только эмиссионных картин? Мне кажется, что такие специализированные приборы целесообразно создавать только для целей контроля материалов в промышленности. Приборы дол-

жны быть простыми и иметь небольшие габариты. Что касается электронных микроскопов, рассчитанных на высокие разрешения и напряжения, то такие специализированные микроскопы разрабатывать нецелесообразно. Любой микроскоп просвечивающего типа может быть приспособлен для получения отражательных или эмиссионных изображений. Для этого необходимо только заменить осветительную систему и объективный блок специальным приспособлением. Все остальные узлы могут остаться без изменения. Поэтому необходимо при разработке новых типов микроскопов стандартизировать узлы микроскопа, что значительно упростит и удешевит изготовление микроскопов в промышленности.

Канд. физ.-мат. наук В. И. МИЛЮТИН

VIII

1. При помощи электронного микроскопа нам удалось обнаружить субмикроскопические выделения графита в модифицированном чугуна¹ (этот результат предполагался ранее, но не был доказан экспериментально), субмикроскопические частички цементита и иголки мартенсита при электро-искровой обработке мягкой стали графитом².

2. Электронный микроскоп может быть использован для решения очень многих проблем. Приведем некоторые из них.

а) Изучение мартенситных превращений процессов распада твердых растворов, в частности, старения сплавов и т. п.

б) Изучение явлений, связанных с пластической деформацией металлов (скольжение, двойникование в монокристаллах, текстуры в поликристаллах и т. п.).

в) Изучение начальных стадий окисления, коррозии металлов при низких и высоких температурах и

других химических реакций в твердой фазе.

г) Изучение отпускной хрупкости легированной стали, причин растрескивания латунных изделий («трещин времени») и т. п.

д) Исследование металлических и других порошков, применяющихся в металлокерамике.

Очень важным оказывается правильно установить размеры монокристаллов, а также форму зерен порошков, в зависимости от технологии их получения, так как это определяет их поведение при пресовании и спекании сложных металлокерамических сплавов.

е) Исследование сплавов переменного состава (полученных по методу С. А. Векшинского).

ж) Изучение явлений «когерентного» (регулярного) сопряжения кристаллических фаз с однотипными и разнотипными решетками — на тонких двойных пленках и пр.

3. Методические трудности при работе на электронном микроскопе заключаются в том, что существующие способы препарирования реплик являются косвенными и всегда

¹ Л. С. Палатник, Известия АН СССР, серия физическая, 15, 373 (1951).

² Л. С. Палатник, Известия АН СССР, серия физическая, 15, 467 (1951).

требуют надежной проверки различными методами.

4. Наилучшими методами электронномикроскопического исследования являются методы изучения тонких пленок (в оригинальном виде) и метод оксидных реплик. Однако при исследовании тонких поверхностных слоев массивных металлов и сплавов с неровным рельефом они неприемлемы. Для любого случая применения косвенных методов необходима проверка полученных результатов другими методами. Например, применявшийся нами алюминиево-полистироловый метод пригоден только для сплавов, обладающих высокой твердостью. При этом должно быть соблюдено определенное соотношение между пластичностью изучаемых фаз сплава и материала, используемого для негативных оттисков. Методы исследования, связанные с изготовлением одноступенчатых и двухступенчатых реплик, оказываются неудовлетворительными, если имеет место недопустимое локальное изменение температуры образцов, например при конденсации пленок из паробразных веществ (кварцевые реплики и др.). Однако во многих случаях эти методы дают хорошие результаты.

5. Электронномикроскопический метод исследования в зависимости от решаемых вопросов почти во всех случаях следует дополнять

рентгенографическим, электронографическим, микроскопическим и другими методами. В частности, полезными оказываются методы микротвердости и микрорентгенографии.

6. Величина оптимального увеличения электронного микроскопа определяется поставленной задачей. В некоторых случаях желательно иметь разрешающую способность до 15—20 Å или даже еще более высокую. Поэтому желательно дальнейшее усовершенствование магнитного электронного микроскопа. Полезно также иметь возможность перехода от оптических увеличений до сверхоптических без нарушения вакуума установки.

7. Универсальный микроскоп должен давать возможность получать стереоснимки и электронограммы, изменять температуры исследуемых объектов, а также иметь серийные (пленочные) кассеты.

8. Лаборатории, располагающие электронными микроскопами, должны иметь аппаратуру для изготовления реплик различными методами и аппаратуру для параллельных исследований.

9. Основным недостатком электронных микроскопов является низкое качество полюсных наконечников.

Доцент, канд. хим. наук Л. С. ПАЛАТНИК
(Харьковский государственный университет)

IX.

Электронные микроскопы следовало бы делить на классы по предельному разрешению микрофотографий. Такое деление определяет конструкцию и стоимость прибора в функции его основного оптического параметра. Подразумевается, что увеличение микроскопа выбирается так, чтобы реализовать разрешающую способность прибора на микрофотографии. Чем выше разрешающая способность прибора, тем он сложнее и дороже как в конструкции, так и в эксплуатации.

1. Приборы первого класса должны обеспечить предельное разре-

шение до 10 Å при работе на про-свет.

Это дорогостоящие приборы, выпускаемые эпизодически и предназначенные для использования в крупных научно-исследовательских центрах. Их установка осуществляется обязательно на подвесном фундаменте. Электроннооптическое увеличение составляет до 80000. В таком приборе необходим конденсор для плавной регулировки апертуры освещения. Для уменьшения влияний асимметрии объективов необходимо будет работать при меньших апертурах освещения, чем обычно; так

как это связано с уменьшением яркости, то напряжение должно быть заметно выше, чем 100 кв, что, в свою очередь, уменьшит дифракционные явления. Так как прибор вплотную подойдет к пределу разрешения по сферической аберрации, то рационально сделать его магнитным с питанием линз от аккумуляторов. Для обеспечения предельно высокого разрешения необходимо отказаться от «универсализма», обеспечив возможность работать только на просвет.

II. Приборы второго класса — с предельным разрешением до 20 Å и электронным увеличением до 40000. Такие приборы следует выпускать мелкими сериями ввиду их высокой стоимости. Высоковольтное питание прибора должно работать надежно до 100000 в, а оптическая система — обеспечивать названное увеличение при этом напряжении. И здесь рекомендуются магнитные системы с аккумуляторным питанием. В таком приборе рационально обеспечить возможность получе-

ния стереоснимков и вариацию увеличения от оптического до сверхоптического без нарушения вакуума.

III. Приборы третьего класса — с предельным разрешением до 50 Å и электронным увеличением до 12000. Приборы должны быть рассчитаны на выпуск в больших сериях и, следовательно, быть дешевыми. Напряжение приборов до 60000 в. Здесь наибольшие перспективы принадлежат электростатическим системам, так как они дешевле магнитных. Однако и магнитостатические микроскопы имеют преимущества в связи с небольшим габаритом их колонны.

Приборы этого класса должны быть возможно универсальнее и во всяком случае обеспечивать возможность получения: а) стереоснимков, б) дифракции с участка объекта, который немедленно может быть рассмотрен на просвет, в) разных увеличений от оптического до сверхоптических без нарушения вакуума.

Канд. техн. наук Г. В. ДЕР-ШВАРЦ

Х

1. Электромагнитный электронный микроскоп ЭМ-3 используется нами для изучения микроструктуры стали и цветных металлов. Микроскоп компактен и удобен по габаритам. Основной методической трудностью при работе с электронным микроскопом является крайнее неудобство регулировки нити накала, что приводит к недостаточной освещенности объекта исследования. Кроме того, усложняет работу и прерывает ее на длительное время отсутствие контроля подачи охлаждающей жидкости и нарушение вакуума при смене образцов.

2. Электронномикроскопические исследования во многих случаях безусловно должны дополняться электронографическим и рентгенографическим анализом.

3. Работа на электронном микроскопе проводится при увеличениях 2000—10000 (первая ступень напряжения в 30000 в). Переход на

большие электронные увеличения затрудняет распознавание структуры рассматриваемых объектов. Было бы желательно иметь диапазон увеличений от оптических до сверхоптических без нарушения вакуума.

4. Для учебных целей было бы целесообразно иметь микроскоп, работающий на отражение, так как приготовление реплик с металлов и сплавов требует большого навыка и дополнительного оборудования — вакуумной установки для напыления.

5. Универсальный электронный микроскоп должен давать возможность просматривать объекты на просвет и отражение, а также получать стереоснимки и вести наблюдение при высоких температурах.

6. В лаборатории наряду с электронным микроскопом должен быть биологический микроскоп и металл-микроскоп.

Необходима также аппаратура для приготовления реплик.

7. К недостаткам электронного микроскопа ЭМ-3 можно отнести: а) трудность содержания в порядке вакуумных устройств, замены масла в насосах, ремонта и наладки электросхем и т. п.; для выполнения этих операций необходим штат электриков и механиков; б) частое перегорание нити накала; в) неудобство регулировки на-

кала нити; г) длительная откачка воздуха (1—1,5 часа) для создания необходимого вакуума.

Электронный микроскоп должен быть прост в обслуживании и не требовать квалифицированных кадров для его эксплуатации. Необходимо предусмотреть возможность одновременной регулировки накала нити и наблюдения за объектом.

Инж. АКСЕНОВА

Н. Г. СЕВАСТЬЯНОВ и Г. Д. ЛЮБАРСКИЙ

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СКЕЛЕТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова)

Скелетные катализаторы приобрели большое значение как в лабораторной практике, так и в промышленности [1, 2]. Однако их изучение представляет значительные трудности, так как медные, и в особенности никелевые, катализаторы весьма энергично реагируют с кислородом воздуха. Катализаторы сохраняют под водой или спиртом. Ряд авторов [3—7], исследовавших структуру катализаторов, рентгенографировали образцы в высушенном состоянии, когда катализаторы уже потеряли свои свойства и изменили структуру. Вопрос о структуре работоспособных «живых» катализаторов может быть решен только съемкой их во влажном состоянии с обязательной защитой от соприкосновения с воздухом в течение всего времени экспозиции. В ином случае на рентгенограммах всегда появляются линии окислов.

Нами разработана методика, позволяющая рентгенографировать влажные катализаторы, защищенные от соприкосновения с воздухом.

Объектами исследования были выбраны наиболее распространенные скелетные катализаторы, приготовленные из сплавов Cu—Al и Ni—Al .

Образец катализатора в виде тонкого порошка, растертого под слоем

воды в мокром состоянии, набивался в закрытый с одного конца целлулоидный капилляр диаметром 0,6 мм. С другого конца капилляр имел воронкообразное расширение, куда после заполнения капилляра помещалась капля воды или невысыхающего нейтрального масла.

Изготовление целлулоидных капилляров по несколько измененному способу, предложенному Софьиной и Коровиным [8], производилось на стальной проволоке (булавка) диаметром 0,5—0,8 мм, которая впаивалась в стеклянную палочку с конусообразным концом¹. Для облегчения снятия готового капилляра свободный конец проволоки слегка подшлифовывался тонкой наждачной шкуркой.

Иголка, предварительно смазанная тонким слоем вазелина, опускалась в раствор целлуоида в чистом безводном ацетоне так, чтобы был покрыт конус, и затем поднималась вертикально из раствора. Чем больше скорость подъема иголки и чем гуще раствор, тем более толстый слой раствора остается на иголке.

¹ Можно также прессовать проволоку в цилиндрическую латунную держалку с конусом (рис. 1, а) или напаять на проволоку каплю олова и придать ей вручную форму конуса (рис. 1, б).

После высушивания на воздухе первого слоя в течение около получаса, наносился второй слой и также высушивался. Высохший капилляр

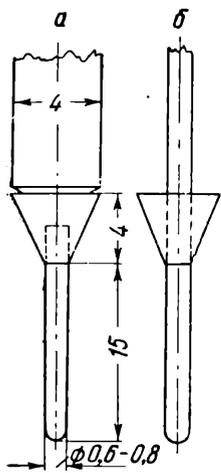


Рис. 1. Приспособление для получения целлюлозных капилляров

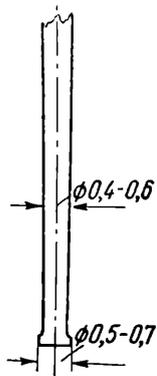


Рис. 2. Пестик для набивания порошков в целлюлозный капилляр

подрезался у основания конуса острым ножом и при поворачивании снимался.

При заполнении капилляра исследуемое вещество небольшими порциями насыпалось в воронку капилляра. При помощи проволоки несколько меньшего диаметра (рис. 2) порошок из воронки проталкивался по частям в рабочую часть капилляра и утрамбовывался.

Затем у заполненного капилляра отрезалась воронка, и небольшой каплей того же раствора целлюлоида капилляр запаивался. Такая герметизация предохраняла образец от соприкосновения с воздухом и парами воды, позволяя производить рентгено съемку даже нестойких (например гигроскопичных) при обычных условиях веществ. Капилляр с образцом укреплялся в рентгеновской камере в вертикальном положении.

Для ориентировочного определения величины частиц (кристаллитов) использована была известная зависимость дифракционного расширения линии на рентгенограмме от размеров кристаллитов:

$$\beta = \frac{0,92\lambda D}{\epsilon \cos \theta}, \quad (1)$$

где β — ширина линии на рентгенограмме, мм; λ — длина волны рентгеновского излучения, Å; ϵ — величина кристаллита, Å; θ — угол отражения, градусы; D — диаметр пленки.

Приведенная формула показывает, что при большей длине волны рентгеновского излучения (мягкое излучение) величина ϵ определяется более точно. Использование далеких линий рентгенограммы (с большим углом θ) также должно было бы способствовать увеличению точности определения, однако практически это не так, потому что интенсивность линий для дисперсных веществ резко убывает с увеличением угла отражения и в большинстве случаев приходится пользоваться для измерений только линиями с небольшим углом отражения.

По семейству кривых, построенных для различных углов отражения θ в координатах ϵ, β , мы могли быстро оценить размеры кристаллитов, измеряя ширину линии на рентгенограмме и исключая из нее геометрическое расширение, обусловленное размерами образца, величиной щелей и их взаимным расстоянием [9].

Определение фазового состава производилось при помощи шаблонов и сводилось к следующему: на полоску картона размером 25 × 170 мм симметрично середине, тушью, наносились штрихи, соответствующие положению линий рентгенограммы исследуемого соединения. Положение штрихов вычислялось по формуле:

$$l = 0,01745D\theta + r \cos^2 \theta, \quad (2)$$

где l — расстояние штриха от середины полоски, мм; r — радиус образца, мм.

Последний член является поправкой к смещению линий, зависящей от поглощения рентгеновского излучения в образце.

Угол θ находится из выражения:

$$\sin \theta = 0,5 \frac{\lambda}{d}, \quad (3)$$

где λ — длина волны применяемого рентгеновского излучения, Å; d — межплоскостное расстояние, Å.

Длина штрихов соответствовала интенсивности линии, которая вычислялась или бралась из таблиц.

Накладывая край шаблона со штрихами (рис. 3) на среднюю ли-

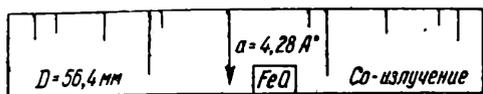


Рис. 3. Шаблон для быстрого определения фазового состава образца

нию рентгенограммы, можно было быстро определять фазовый состав образца.

Использование шаблонов позволяло различать небольшие, порядка 1%, изменения параметров элементарной ячейки.

Разработанная методика была применена для исследования структуры медных и никелевых катализаторов.

вания определялась по водороду, выделявшемуся во время реакции. Приготовленный катализатор промывался водой до полного удаления остатков щелочи и сохранялся под водой до употребления.

Результаты фазового рентгеновского анализа и качественного определения дисперсности медно-алюминиевых катализаторов приведены в таблице.

Образцы никелевых катализаторов³ готовились из сплавов Ni — Al, причем содержание никеля варьировалось от 40 до 50%.

Сплав измельчался и в виде гранул определенного размера выщелачивался в растворе едкого натра.

Рентгенографический анализ указанных образцов никелевых и медных катализаторов показал следующее.

Медный скелетный катализатор практически состоит из смеси метал-

Результаты фазового рентгеновского анализа медного катализатора

Название образца	Обнаружено соединение	Характер линий	Величина частиц, Å
Исходный сплав*	CuAl ₂	Слегка размыты	150
Выщелоченный до 95%	Cu	» »	130
	CuO	» »	200
Выщелоченный и высушенный на воздухе	Cu	» »	100
	CuO	» »	200
Выщелоченный после использования (влажный)	Cu	» »	350
	CuO	» »	300
Выщелоченный после использования (высушенный)	Cu	» »	350
	CuO	» »	300

* Видны очень слабые линии алюминия.

Образцы медно-алюминиевых катализаторов², изготовленные из сплава 49,5% Cu и 50,5% Al (проценты весовые по шихте), выливались на массивную металлическую пластину и измельчались. Гранулы сплава размером 3—4 мм выщелачивались в 10%-ном водном растворе едкого натра. Степень выщелачи-

тельной меди кубической модификации с малым количеством окисла CuO. Последняя, если катализ идет в восстановительной атмосфере, также переходит в медь. Величина кристаллов меди составляет в среднем 200 Å.

Никелевый скелетный катализатор состоит из мелкодисперсного

² Образцы готовились О. М. Подуровской.

³ Образцы готовились Г. Д. Любарским.

никеля кубической модификации. Величина кристаллитов никеля зависит от условий выщелачивания. Окисленный на воздухе катализатор состоит из никеля кубической модификации с небольшим количеством закиси никеля. Пирофорность никелевого катализатора обусловлена не только самим дисперсным никелем, но и абсорбированным на его поверхности активным водородом. Степень выщелачивания, определяемая по выделившемуся водороду, не

характеризует состояния катализатора.

Выводы

1. Разработана оригинальная методика рентгеноъемки влажных образцов катализаторов, позволяющая улавливать на рентгенограмме неустойчивые на воздухе фазы.

2. С помощью разработанного метода проведено исследование медных и никелевых структурных катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лельчук и др. Успехи химии, 14, в. 3, 185 (1945).
2. Баг и Егунов, Промышленность органической химии, 2, 141 (1936).
3. Уразов, Кефели и Лельчук, Доклады АН СССР, 55, 513 (1947).
4. Уразов, Кефели и Лельчук, Доклады АН СССР, 55, 745 (1947).
5. Терминасов и Белецкий, Доклады АН СССР, 63, 411 (1948).
6. Кефели, Сборник «Проблемы кинетики и катализа», 210, изд. АН СССР (1949).
7. Тейлор и Вейсс, Нейчур, 141, 1055 (1938).
8. Софьина и Коровин, Заводская лаборатория, IX, 9, 920 (1940).
9. Бургер, Рентгеновская кристаллография, 360 (1948).

А. М. ЛЕВИН

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КРАЕВЫХ УГЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Сибирский металлургический институт им. С. Орджоникидзе)

Метод измерения краевых углов в области контакта между исследуемой жидкостью и каким-либо другим телом, успешно используемый в физико-химических исследованиях [1, 2], нашел применение при анализе пирометаллургических процессов. И. Н. Плаксин [3] при температурах до 1200° установил зависимость распределения благородных металлов между слоями ванны от эффекта смачивания. А. И. Беляев, применив методику Плаксина для той же области температур, путем измерения краевых углов установил причины анодного эффекта и других явлений, имеющих место при производстве алюминия [4].

С. И. Сапиро [5] оценивал эффект смачивания при высоких температурах путем измерения краевых углов на затвердевших каплях. Преимущество этого метода — исключительная простота, однако он не дает возможности изучения изменения краевого угла в зависимости от времени и температуры. Более того, если даже время и температура не влияют на величину крае-

вого угла, значение последнего может измениться при кристаллизации. Как отмечают С. И. Попель, О. А. Есин и П. В. Гельд [6], при затвердевании капель металла происходит значительное искажение их формы и размеров. В наших опытах обнаружено сильное изменение размеров и формы капель при затвердевании металла с повышенной окисленностью или высоким содержанием газов.

Ю. А. Клячко и Л. Л. Кунин [7] измеряли краевые углы чугуна на некоторых материалах путем фотографирования образцов во время расплавления и формирования капли.

В наших опытах для непосредственного наблюдения и фиксирования процесса формирования капли, а также ее взаимодействия со смачиваемым материалом и изменения краевого угла в зависимости от температуры и времени выбран оптический метод, сходный с применявшимся Плаксиным и Беляевым.

В оптических приборах для измерения краевых углов при нормальных и повы-

шенных температурах теневое изображение образцов получают с помощью специального осветителя. Это требует устройства сквозного отверстия в печи и приводит к подосу воздуха и окислению изучаемых образцов. При высоких температурах такое явление недопустимо. Кроме того, наличие отверстий в печи затрудняет достижение и поддержание постоянства высоких температур. Нами разработан метод измерения краевых углов с использованием собственного светового излучения раскаленных капель.

Конструкция установки изображена на рис. 1. В печь 1 с графитовым сопротивлением вставлена магнезитовая трубка 2 с двумя отверстиями в дне. Зазор 3 между трубкой и графитовой спиралью засыпан порошком глинозема, а у торцов трубки замазан огнеупорной массой.

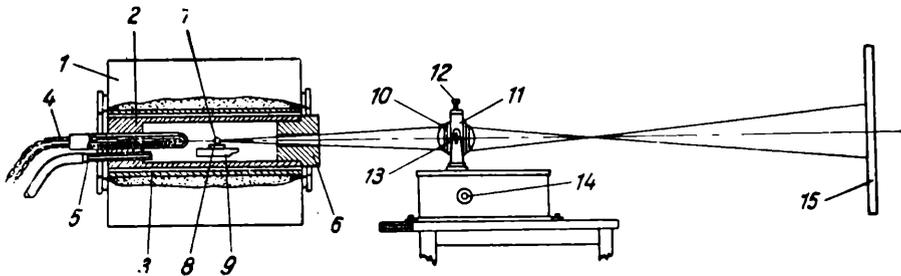


Рис. 1. Схема установки для измерения краевых углов при высоких температурах

В магнезитовую трубку вставлена платино-платинородиевая термопара 4; через другое отверстие по кварцевой трубке 5 во время опыта поступает очищенный и осушенный азот. Снаружи трубчатый муфель закрывается магнезитовой пробкой 6 с отверстием диаметром 10 мм.

Образцы металла (или шлака) 7 и твердого тела, служащего подкладкой 8, помещаются на магнезитовой подставке 9 в рабочее пространство и через отверстие пробки визируются оптическим прибором. Прибор состоит из длиннофокусного объектива 10, вмонтированного в обойму 11. С помощью винта 12 обойма с объективом перемещается в рамке в вертикальном направлении. Рамка может, кроме того, поворачиваться вокруг горизонтальной оси 13 и устанавливаться под углом. Объектив перемещается вдоль оптической оси с помощью кремальеры 14. Контуры капли и опорного вещества с помощью объектива проектируются в увеличенном размере на лист бумаги, служащий экраном 15.

Из этого описания видно, что установка позволяет производить эксперименты в нейтральной атмосфере и при разных температурах. При дневном свете достаточно четкое изображение появляется на экране при температуре около 1350° (рис. 2). В продолжение всего опыта можно наблюдать и фиксировать зарисовкой все стадии взаимодействия твердого тела с образцом расплавленного металла,

начиная от формирования капли до затвердевания. При диаметре капли 2,5--3,0 мм и увеличении в 8—10 раз размер изображения достаточно велик для последующего точного измерения краевого угла.

Изменение этого угла во времени или в зависимости от температуры тотчас обнаруживается по сдвигу изображения с уже обведенного контура. Экран можно передвинуть и повторить зарисовку. Смена образцов требует около 2—3 мин. Для облегчения доступа к муфелю столик с объективом отводится в сторону.

Для измерения краевых углов на зарисованных контурах использовано построение, применявшееся И. Н. Плаксиным и С. В. Бессоновым [8]. Благодаря небольшому размеру исследованных капель ме-

талла и шлака и высокому поверхностному натяжению во всех испытанных образцах форма капли практически не отступала от сферической: все точки контура капли



Рис. 2. Фотография изображения расплавленной капли на экране

выше линии соприкосновения с подкладкой укладывались на окружность. Найдя центр O этой окружности (рис. 3), проводим прямые через него и через точки пересечения контура капли с контуром твердого тела — подкладки. Измерив транспортиром углы α , получаем значения краевого угла: $\theta = \alpha - 90^{\circ}$ (рис. 3,а) или $\theta = \alpha + 90^{\circ}$ (рис. 3,б). Таким построением устраняются ошибки, неизбежные при нахождении краевого угла путем проведения касательных к окружности.

Некоторые результаты измерения краевых углов, произведенного по описанной методике, приведены в таблице.

Расплавленное железо и сплавы на его основе не образуют на исследованных материалах капель с краевыми углами больше 145° . Все исследованные сплавы дают

Значения краевых углов капель некоторых расплавленных сплавов на различных материалах (подкладках)

№ опыта	Вид сплава	Материал основания (подкладка)	Температура °С	Краевой угол, град. (среднее значение из нескольких измерений)	Смачивание по П. А. Ре- биндеру $B = \cos \theta$	Число измерений	Пределы значения краевого угла, град.
1	Армко-железо	Глинозем	1530—1600	139	-0,755	29	134—145
2	»	Известь	1530—1560	132	-0,669	14	128—138
3	»	Магнезит	1530—1600	126	-0,588	45	118—136
4	»	Кварц прозрачный	1530—1580	115	-0,423	19	109—121
5	»	Кварц непрозрачный	1530—1600	108	-0,309	17	98—114
6	»	Ошлакованный Магнезит ¹	1530—1560	97	-0,122	5	94—100
7	»	To же ²	1530—1560	100	-0,174	7	91—114
8	»	To же ³	1530—1560	102	-0,208	8	93—116
9	Сплав железа с 0,83% С	Магнезит	1530—1570	128	-0,616	4	123—132
10	Синтетический чугун	»	1320—1400	124	-0,559	4	117—130
11	»	»	1520—1590	110	-0,342	4	105—120
12	Окислительный шлак	Армко-железо расплавленное	1530—1560	90	—	4	≤ 90
13	Армко-железо	Графит	t_s^*	64	-0,438	6	56—70
14	Синтетический чугун	»	t_s^*	110	-0,342	2	107—113

1 Магнезит ошлакован железной рудой.

2 Магнезит ошлакован окислительным шлаком.

3 Магнезит ошлакован восстановительным шлаком.

* Температура плавления сплава.

на огнеупорных материалах отрицательное смачивание ($\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$). Ошлакование поверхности магнетита окислительными и восстановительными шлаками приводит к уменьшению краевых углов армо-железа. Даже относительно незначительное изменение в составе или структуре

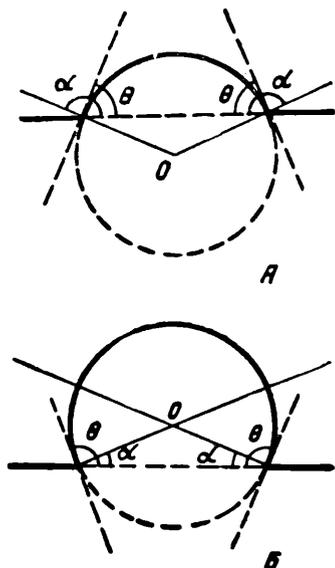


Рис. 3. Схема определения краевого угла по зарисованному на экране изображению капли

твёрдого тела, служащего подкладкой, неизбежно приводит к изменению краевого угла. Так, для армо-железа на прозрачном кварце $\theta = 115^\circ$, а для того же армо-железа на непрозрачном кварце $\theta = 108^\circ$.

Для смачивания жидкой стали жидким шлаком удалось получить лишь качественную картину, иллюстрируемую рис. 4 (А и Б представляют собой зарисованные на экране две стадии одного и того же опыта).

Для этой цели образец окислительного шлака помещался на круглую пластинку

армо-железа толщиной около 5 мм и диаметром 14 мм. Пластика вносилась в печь на магнетитовой подставке. Шлак имел температуру плавления несколько меньшую, чем температура плавления армо-железа, поэтому вначале измерялся его краевой угол на твёрдом железе: он колебался для различных образцов шлака в пределах $42-68^\circ$. При дальнейшем повышении температуры расплавилось и армо-железо, образуя большую сплюснутую каплю. Капля шлака довольно длительное время удерживалась на поверхности капли жидкого металла — это положение и зафиксировано на рис. 4, где А относится к моменту расплавления и формирования капли армо-железа, а Б — к полностью сформировавшейся капле при $t \approx 1560^\circ$. Эти данные позволяют сделать качественный вывод о том, что для испытанных образцов окислительный шлак даёт на жидкой стали краевой угол меньше 90° .

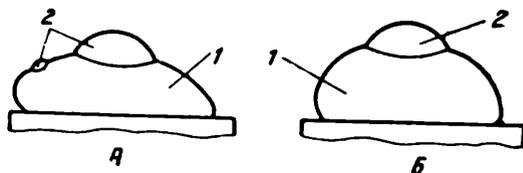


Рис. 4. Схема смачивания жидкого металла жидким окислительным шлаком:

1 — металл; 2 — шлак

Предлагаемый вариант оптического метода измерения краевых углов при высоких температурах достаточно прост и позволяет получать воспроизводимые результаты. Так как в некоторых опытах нежелательно соприкосновение образца с подкладкой до расплавления [например, в опыте 13 (см. таблицу) армо-железо за время до расплавления успевало в некоторой степени науглеродиться], то для нанесения жидкой капли на подкладку целесообразно предусмотреть в печи специальное вертикальное отверстие.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Н. Калиновская, М. Липец и др. Исследования в области поверхностных явлений, ОНТИ (1936).
2. П. А. Ребиндер и сотрудники, Физико-химия флотационных процессов, ГНТИ (1933).
3. И. Н. Плаксин, Труды Уральского индустриального института им. Кирова, 18, 111—134 (1944).
4. А. И. Беляев, Физико-химические процессы при электролизе алюминия, Металлургиздат (1947).
5. С. И. Сапиро, Труды Сталинского ВНИТОМ, 1 (1949); Сталь, 4, 311—316 (1950).
6. С. И. Попель, О. А. Есин и П. В. Гельд, Доклады АН СССР, LXXIV, 6, 1097—1100 (1950).
7. Ю. А. Клячко и Л. Л. Кунин, Журнал прикладной химии, XXII, 7, 707—715 (1949).
8. И. Н. Плаксин и С. В. Бессонев, Известия АН СССР, ОТН, 11, 1773—1788 (1948).

МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

А. В. НОСКИН, В. А. ДЕЛЛЕ, А. А. МОИСЕЕВ и Б. В. ПЛИСОВ

ИСПЫТАНИЕ МЕТАЛЛОВ НА ВЫСОКОСКОРОСТНОМ УНИВЕРСАЛЬНОМ КОПРЕ

Выяснение основных законов деформирования металлических материалов при больших скоростях удара необходимо при конструировании механизмов, работающих в условиях динамического нагружения.

В связи с трудностью постройки испытательных машин, способных обеспечить испытание при скоростях порядка нескольких сот метров в секунду, в литературе можно встретить лишь ограниченные данные о методике и свойствах металлов при высоких скоростях приложения нагрузки.

К первым скоростным копрам, построенным в Советском Союзе, относятся ротационные копры Дир [1] и Витмана [2]; последний копер допускает испытания образцов на изгиб при скоростях удара до 100 м/сек без определения работы деформации, о которой можно судить лишь по так называемой деформационной характеристике.

Интересен построенный А. А. Ильюшиным пневматический копер [3] для испытания образцов на динамическое сжатие при скоростях удара до 80 м/сек. Однако благодаря чрезмерно развиваемой энергии удара необходимо подставлять под удар бабы не один, а до семи крешеров. Это затрудняет оценку полученных данных.

Ротационный копер Манна [4], предназначенный для испытания образцов на разрыв при скоростях удара до 100 м/сек, оказался несовершенным и привел автора к ряду неправильных выводов, отмеченных в критической статье Н. Н. Давиденкова [5].

Более совершенен ротационный копер [6], допускающий, однако, только испытания на растяжение и при скоростях удара не свыше 30 м/сек.

В нашем институте построен новый скоростной пневматический копер¹, по классу сходный с копром А. А. Ильюшина, но допускающий гораздо большие скорости удара — порядка нескольких сот метров в секунду и с широким диапазоном веса бойков. Копер универсальный: на нем можно производить испытания на динамические сжатия, растяжение и изгиб, а также испытывать элементы конструкций.

Принципиальная схема копра и методика работы

Основными элементами конструкции копра являются (рис. 1): а) две направляющие трубы 1 различного диаметра; б) кирпичные стойки 2, на которых направляющие трубы с помощью плиты 3 укрепляются в вертикальном положении; в) массивная наковальня 4, к верхней части которой прикреплены две подставки 5; г) баллон 6 со сжатым воздухом; д) воздушный разделитель 7; е) два приспособления 8 для мгновенного и полного выпуска воздуха из воздушного резервуара 9 в направляющие трубы 1.

Баллон, воздушный разделитель и резервуар соединены между собой трубопроводом; давление в них

¹ Одним из инициаторов постройки скоростного копра был проф. Н. А. Шапошников. В проектировании пневматических частей копра принимал руководящее участие проф. А. И. Шевело.

контролируется двумя манометрами 10.

Испытание на динамическое сжатие производится следующим образом. В центре одной из подставок

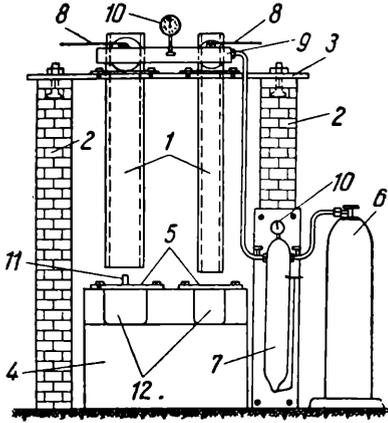


Рис. 1. Принципиальная схема копра

скоростью или при постоянной скорости, но переменной энергии.

Испытания на динамическое растяжение производят с помощью дополнительного приспособления

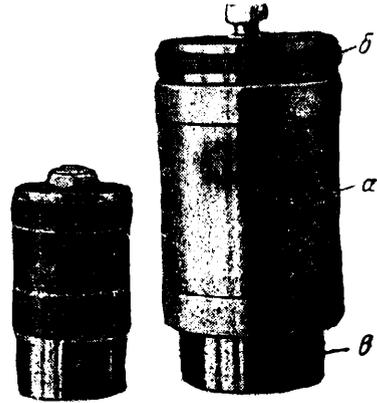


Рис. 2. Бойки для испытания образцов на динамическое сжатие

5, под выходным отверстием направляющей трубы, устанавливается испытываемый образец 11 диаметром от 15 до 30 мм. В трубу закладывается боек и ее верхнее отверстие герметически закрывается затвором. Резервуар 9 наполняется сжатым воздухом до давления, устанавливаемого в зависимости от заданной скорости испытания. Нажатием коромысла приспособления 8 осуществляется мгновенный выпуск порции сжатого воздуха в трубу.

Под давлением воздуха боек, как поршень, перемещается по трубе и, вылетая из нее с заданной скоростью, деформирует образец.

Затем выдвигаются салазки 12, боек выбивается из нижней части трубы и вновь вкладывается в верхнюю часть для следующего опыта.

Для создания различной энергии удара, каждая из труб копра имеет набор бойков различного веса.

Бойки состоят из трех частей (рис. 2): алюминиевого поршня а, уплотняющих колец б и стального ударника в.

Пользуясь трубами различного диаметра и набором бойков разного веса, можно испытывать образцы на динамическое сжатие при постоянной энергии удара, но с различной

(рис. 3), состоящего из стойки 1 на подставке 2, вкладыша 3 и планки 4.

С помощью вкладыша 3 разрывной образец типа образца Гагарина за одну головку подвешивается на стойке 1, на нижнюю головку надевается планка 4. Приспособление подводится под одну из труб копра.

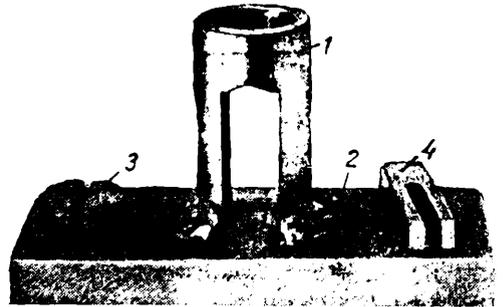


Рис. 3. Приспособление для испытания образцов на динамическое растяжение

Для удара применяется пустотелый боек, в отверстие которого свободно входит стойка, но не входит планка 4.

Боек после удара по краям планки и разрыва образца задерживается на основании приспособления особыми крешерами или свинцовой подушкой.

поломки второго грифельного электрода 7 происходит разрыв катодной цепи тиратрона, шлейф и световой зайчик возвращаются в исходное положение. Процесс фиксируется на пленке, на которой одновременно через шлейф 8 осуществляется отсчет времени с периодом в две миллисекунды. При расстоянии между грифельными электродами 100 мм

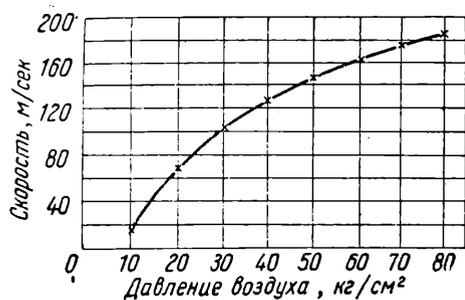


Рис. 6. График зависимости скорости бойка (1 кг) от давления воздуха

скорость движения бойка перед ударом по образцу можно подсчитать с точностью до 5—6%.

Скорость движения бойков зависит от давления в резервуаре 9. Можно заранее протарировать бойки (рис. 6) и избежать необходимости измерения скоростей при каждом испытании.

Некоторые результаты испытания при больших скоростях удара

При скоростях удара 5—10 м/сек, которые имеют место на стандартных маятниковых копрах, действие скорости проявляется в простом повышении сопротивления деформированию. При больших скоростях удара теплота, развивающаяся при пластической деформации, не успевает распространиться по всему образцу, и процесс, вместо изотермического, каким он бывает при медленных нагрузках, становится скорее адиабатическим. Это ведет к местному снижению сопротивления деформированию и резкой локализации пластической деформации. Главная особенность больших скоростей, как экспериментально подтверждено ниже, состоит в проявлении сил инерции материала образца, благодаря

чему может существенно измениться распределение напряжений и деформаций.

Характер распределения деформаций по сечениям сжимаемого тела представляет большой интерес, в особенности при обработке металлов давлением. При статическом сжатии между параллельными поверхностями наибольшая деформация материала наблюдается посередине осаживаемого образца (бочкообразная форма). Торцевая область претерпевает меньшую деформацию вследствие трения между образцом и поверхностями пресса. Иные закономерности выявляются при сжатии образцов при больших скоростях удара.

Можно следующим образом сформулировать характер распределения деформации по высоте образца по мере увеличения скорости: а) боковое выпучивание постепенно уменьшается и форма деформированного образца постепенно приближается к цилиндрической; б) торцевая поверхность, получающая удар, начинает деформироваться по диаметру; деформация постепенно распространяется к другому торцу образца; в) появляется зона местного минимума деформации, разделяющая образец на две деформированные области — область торцевой поверхности, получающей удар, и область максимального бокового выпучивания; г) можно предположить что при очень высоких скоростях удара боковое выпучивание не будет наблюдаться вовсе и будет лишь деформироваться торцевая поверхность, воспринимающая удар.

Описанная картина изменения распределения деформации в зависимости от скорости удара может представлять собой частично результат инерционного сопротивления металла, что отмечалось ранее некоторыми исследователями. Попытки установления закономерностей влияния инерционных сил авторам не известны. Ниже приводятся данные эксперимента, подтверждающие значение инерции массы образца при скоростных испытаниях. Пустотелый стальной цилиндр наполнялся ватой (для улавливания образца после

удара) и закрывался сверху листом тонкой бумаги. На бумагу над отверстием цилиндра устанавливался образец; сбоку укладывались оправдители для восприятия избыточной энергии бояка. Поскольку образец фактически находился навесу, опираясь лишь на бумагу, предполагалось, что получаемая образцом после удара сверху деформация сжатия может быть целиком отнесена за счет инерционных сил материала.

На рис. 7 изображены образцы из свинца, испытанные указанным вы-

личение относительного удлинения при небольшом уменьшении площади поперечного сечения образца. Первое может быть частично объяснено возникновением на образцах двух шеек, по одной из которых происходит разрыв. Образование двух шеек замечено у некоторых конструкционных марок стали в высокоотпущенном состоянии и главным образом у цветных сплавов. На рис. 8 показаны два свинцовых образца: образец 1 разорван на прессе Гагарина (статическое нагру-

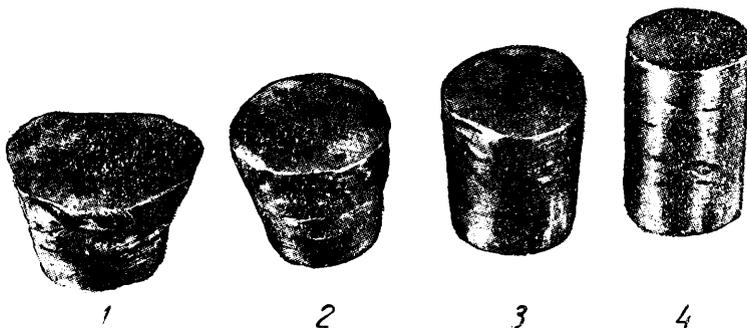


Рис. 7. Внешний вид свинцовых образцов до и после испытания с различной скоростью удара

ше способом, при следующих скоростях приложения нагрузки: 200, 120 и 70 м/сек (образцы 1, 2, 3 — соответственно; 4 — вид образца до испытания).

жение), образец 2 — на скоростном копре при скорости удара порядка 120 м/сек. На втором образце не только наметились две шейки, но и произошло одновременное разрушение в двух местах.

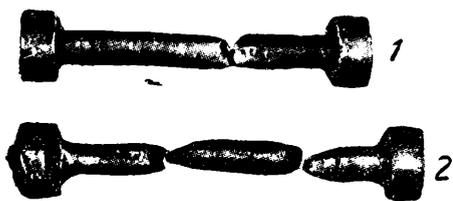


Рис. 8. Свинцовые образцы после растяжения на прессе Гагарина и на скоростном копре

Ясно видно, что инерционными силами вызывается главным образом значительная местная деформация в зоне приложения нагрузки: величина деформации находится в зависимости от скорости удара. Испытания на динамическое растяжение показали, что при переходе от статических испытаний к динамическим имеет место значительное уве-

Выводы

1. Построенный скоростной копер позволяет производить испытания образцов на динамическое сжатие, растяжение и изгиб при скоростях удара порядка нескольких сот метров в секунду.

2. При предварительных испытаниях на скоростном копре на динамическое сжатие выяснены некоторые особенности поведения металлов при больших скоростях удара. Установлено, что распределение деформации в образце зависит от скорости приложения нагрузки. Кроме того, заметную роль играет инерция массы образца. Возникающие инерционные силы способствуют перераспределению деформаций металла образца по мере увеличения скорости удара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Давиденков и А. В. Носкин, Заводская лаборатория, XIII, 6 (1947).
2. Ф. Ф. Витман, Журнал технической физики, 12, 1063 (1939).
3. А. Л. Ильюшин, Инженерный сборник, I, вып. I, стр. 13 (1941).
4. Фирменный выпуск Арсенала Ватертаун (1936).
5. Н. Н. Давиденков, Заводская лаборатория, XIII, 5 (1937).
6. Надаи и Манджойн, Эплайд Мекенигз, А-77, июнь (1941).

Е. Ю. НЕХЕНДЗИ

РАБОТА ТЕНЗОМЕТРА В ПЛОСКОМ НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

О применении тензометров сопротивления в плоском напряженном состоянии

Тензометр сопротивления работает на поверхности детали, где в общем случае имеет место плоское напряженное состояние.

Предполагается, что деформация тензометра равна деформации соответствующего участка подкладки:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_x &= \frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{E} (\sigma_x - \mu \sigma_y), \\ \epsilon_y &= \frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{E} (\sigma_y - \mu \sigma_x), \\ \epsilon_z &= \frac{\Delta z}{z} = -\frac{\mu}{E} (\sigma_x + \sigma_y), \end{aligned} \right\} (1)$$

где E — модуль упругости подкладки; μ — коэффициент Пуансона; σ_x , σ_y — нормальные напряжения в данной точке. Неоднородность напряженного состояния по длине и ширине тензометра будем пренебрегать.

Тензометр проходит предварительную тарировку в условиях линейного напряженного состояния ($\sigma_y = \sigma_z = 0$). Найденная при этом линейная тензочувствительность

$$S'_e = \frac{\Delta R/R}{\Delta x/x}$$

используется в дальнейшем для определения $\frac{\Delta x}{x}$ в любом виде напряженного состояния.

Этот принцип является ошибочным. Он предполагает, что изменение электрического сопротивления датчика ΔR является однозначной

функцией относительного удлинения $\frac{\Delta x}{x}$. Тем самым допускается, что тензочувствительность S'_e должна сохранять свою величину при любом виде напряженного состояния.

Ранее нами было показано¹, что изменение удельного электрического сопротивления $\Delta \rho/\rho$ однозначно определяется относительным изменением объема проводника $\Delta V/V$. Следовательно, характеристикой тензометра, которая не меняется в различных напряженных состояниях, является удельная объемная тензочувствительность

$$S_{V\rho} = \frac{\Delta \rho/\rho}{\Delta V/V}.$$

Эта константа может быть подсчитана по измеренному сопротивлению датчика $\Delta R/R$, если известны σ_x , σ_y , σ_z .

Действительно, нетрудно показать, что в линейном напряженном состоянии

$$S_{V\rho} = \frac{S'_e - (1 + 2\mu)}{1 - 2\mu}. \quad (2)$$

Составим уравнение, связывающее в общем виде линейную тензочувствительность S'_e , константу $S_{V\rho}$ и неизвестные параметры деформации.

Дифференцируя зависимость $R = \rho \frac{x}{q}$ (где q — площадь поперечного сечения) и учитывая, что

$$\frac{dq}{q} = \frac{dV}{V} - \frac{dx}{x},$$

¹ Е. Ю. Нехендзи, Заводская лаборатория, XVIII, 1 (1952).

получаем:

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + 2 \frac{dx}{x} - \frac{dV}{V}. \quad (3)$$

Отсюда выводим уравнение для изменения сопротивления датчика:

$$\frac{\Delta R}{R} - 2 \frac{\Delta x}{x} = (S_{V\rho} - 1) \frac{\Delta V}{V}. \quad (4)$$

Чтобы перейти к линейной тензочувствительности, достаточно уравнение (4) поделить на $\frac{\Delta x}{x}$:

$$S'_\varepsilon - 2 = (S_{V\rho} - 1) \frac{\frac{\Delta V}{V}}{\frac{\Delta x}{x}}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) вытекает, что в общем случае (при $S_{V\rho} \neq 1$) тензочувствительность (S'_ε) зависит от характера напряженного состояния, т. е. от соотношения $\frac{\Delta V/V}{\Delta x/x}$.

Это означает, что тензочувствительность датчика, работающего на поверхности нагруженной детали в плоском напряженном состоянии, отличается от тензочувствительности, полученной при тарировке тензомера.

Найдем для примера тензочувствительность S'_ε в случае $\sigma_x = \sigma_y$, $\sigma_z = 0$. В линейном напряженном состоянии

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 - 2\mu) \frac{\Delta x}{x}$$

при $\sigma_x = \sigma_y$ и $\mu = \frac{1}{3}$,

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta x}{x}.$$

Согласно уравнению (5), получаем:

$$\frac{S'_\varepsilon - 2}{S'_\varepsilon - 2} = 1 - 2\mu; \quad S'_\varepsilon = 3S'_\varepsilon - 4. \quad (6)$$

Отсюда следует, что в общем случае измерение напряжений тензомерами по принятой ныне методике принципиально неправильно.

Рассмотрим подробнее уравнения (4) и (5) и попытаемся сделать за-

ключение о правильной методике тензометрических измерений.

Измерение напряжений проволочным тензомером, у которого $S_{V\rho} = 1$ и $S_\varepsilon = 2$

Когда $S_{V\rho}$ равно 1, правая часть уравнения (5) обращается в ноль, и в любом виде напряженного состояния величина

$$S'_\varepsilon = \frac{\Delta R/R}{\Delta x/x} = 2$$

остается неизменной.

Формула (2) для линейного напряженного состояния, уравнение (6) при условии $\sigma_x = \sigma_y$, $\sigma_z = 0$ и формула

$$S_\varepsilon = 3S_{V\rho} - 1, \quad (7)$$

полученная из геометрических условий деформации при гидростатическом давлении, также подтверждают, что при $S_{V\rho} = 1$, $S_\varepsilon = 2$. Этот факт является простым следствием того, что $\Delta\rho$ материала датчика численно равно $\Delta V/V$.

Следовательно, только применяя тензомеры сопротивления с характеристиками $S_\varepsilon = 2$ и $S_{V\rho} = 1$, возможно при любом напряженном состоянии подсчитать $\frac{\Delta x}{x}$ по линейной тензочувствительности S'_ε .

Большинство измерений в тензометрии проведено на константановых и нихромовых датчиках, S'_ε которых близко к 2. Сплавы адванс, монель, фосфористая бронза и никелин также обладают величиной $S'_\varepsilon \approx 2$.

Оценим ошибку, возникающую при общепринятом способе измерения напряжений для датчиков, S'_ε которых отличается от 2. Из формул (2), (6) и (7) получаем для плоского напряженного состояния при $\sigma_x = \sigma_y$:

$$\frac{\Delta S'_\varepsilon}{S'_\varepsilon} = \frac{S'_\varepsilon - S'_\varepsilon}{S'_\varepsilon} = \frac{2(S'_\varepsilon - 2)}{S'_\varepsilon}; \quad (8)$$

для гидростатического давления

$$\frac{\Delta S_\varepsilon}{S'_\varepsilon} = \frac{S_\varepsilon - S'_\varepsilon}{S'_\varepsilon} = \frac{8(S'_\varepsilon - 2)}{S'_\varepsilon}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что константановый тензомер ($S_\varepsilon = 2,1$), протариро-

ваный в линейном напряженном состоянии, дает ошибку $\frac{\Delta S'_e}{S'_e} = 9,5\%$.

Ошибка может быть сведена к нулю только при применении материала, характеризующегося $S'_e = 2$. Для этого требуется найти оптимальный режим протяжки и отжига константовой или нихромовой проволоки, при котором удовлетворяется это условие.

При применении датчиков, изготовленных из любого материала, для которого $S'_e \neq 2$, необходимо изменить методику расчета напряжений.

Определение напряжений тензометром при $S'_e \neq 2$, $S_{V\rho} \neq 1$

Вернемся к уравнению (4). Погрешному пренебрегаем изменением напряжений по длине и ширине датчика, т. е. полагаем, что тензометр измеряет напряжения в точке.

Уравнение (4) содержит два неизвестных: $\Delta V/V$ и $\Delta x/x$, $S_{V\rho}$ определяется при тарировке, $\Delta R/R$ известно из опыта.

Снимаем показания двух тензометров, наклеенных в одной и той же точке в двух любых взаимно перпендикулярных направлениях:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1 - 2 \frac{\Delta x}{x} = (S_{V\rho} - 1) \frac{\Delta V}{V}, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_2 - 2 \frac{\Delta y}{y} = (S_{V\rho} - 1) \frac{\Delta V}{V}. \quad (11)$$

Решаем совместно уравнения (10) и (11).

Для определения каждого напряжения σ_x и σ_y в отдельности воспользуемся законом Гука:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1 - 2\mu}{1 - \mu} \left(\frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y} \right). \quad (12)$$

Заменяя в уравнениях (10) и (11) $\frac{\Delta V}{V}$ выражением (12) и обозначая

$$A = (S_{V\rho} - 1) \cdot \frac{1 - 2\mu}{1 - \mu}, \quad (13)$$

получаем:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1 = (A + 2) \frac{\Delta x}{x} + A \frac{\Delta y}{y}, \quad (10a)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_2 = (A + 2) \frac{\Delta y}{y} + A \frac{\Delta x}{x}. \quad (11a)$$

Из уравнений (10a) и (11a) следует:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{4(A+1)} \left[(A+2) \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1 - A \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_2 \right], \quad (14)$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{4(A+1)} \left[(A+2) \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_2 - A \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1 \right]. \quad (15)$$

Величины R_1 и R_2 известны из опыта, а константа A определяется при тарировке тензометра.

При $S_{V\rho} = 1$ и $A = 0$ имеем:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1; \quad \frac{\Delta y}{y} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_2,$$

т. е. $S_e = 2 = \text{const}$.

Таким образом, для определения тензометром при плоском напряженном состоянии хотя бы одного удлинения необходимо в общем случае в каждой точке снимать показания датчиков в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Зная $\frac{\Delta x}{x} = \epsilon_x$ и $\frac{\Delta y}{y} = \epsilon_y$, можем также определить и напряжения σ_x и σ_y по известным формулам:

$$\sigma_x = \frac{E}{1 - \mu^2} (\epsilon_x + \mu \epsilon_y),$$

$$\sigma_y = \frac{E}{1 - \mu^2} (\epsilon_y + \mu \epsilon_x).$$

Выводы

1. Тензочувствительность S_e датчика сопротивления изменяется при переходе от линейного напряженного состояния к плоскому.

2. При тарировке тензометра следует определить коэффициент $S_{V\rho}$, который является константой в любом случае напряженного состояния.

3. Для определения напряжений следует снимать показания двух тензометров, наклеенных во взаимно перпендикулярных направлениях.

4. Тензометр, у которого $S_{V_p} = 1$ (константан и нихром), сохраняет

тензочувствительность $S_s = 2 = \text{const}$ в любом виде напряженного состояния.

Это является единственным случаем, когда в плоском напряженном состоянии возможно подсчитать напряжения по коэффициенту S_s .

В. П. ЛАЗАРЕВ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗНОСА И ОЦЕНКИ СМАЗОЧНОЙ СПОСОБНОСТИ МАСЕЛ

(Институт физической химии Академии наук СССР)

При оценке смазочной способности (маслянистости) смазки степень износа трущихся поверхностей является одной из важнейших характеристик. Определение износа при высоком удельном давлении легко и просто производится на проволочном приборе ДЛ-3 при точечном контакте трущихся поверхностей. Схематически расположение трущихся частей при таком испытании представлено на рис. 1.

Трущаяся пара состоит из вращающегося цилиндра 1 и неподвижной

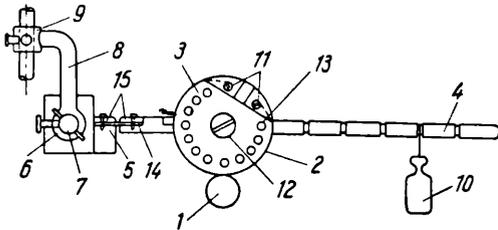


Рис. 1. Расположение трущихся частей при точечном контакте на проволочном приборе ДЛ-3.

тонкой проволоки 2, натянутой на обод узкого диска 3. Диск закреплен на стержне 4, соединенном шарниром 5 с муфтой 6. Через муфту проходит винтовая ось 7, подшипники которой помещены на стойке 8, соединенной с муфтой 9.

Соприкосновение проволоки с цилиндром создает точечный контакт. Нагрузка в месте контакта зависит

от величины и положения груза 10 на стержне 4.

Рабочий цилиндр 1 ввинчивается в шпindelь, установленный на шарикоподшипниках в станине машины. Материал цилиндра выбирается согласно заданным условиям. На другом конце шпинделя установлен ступенчатый шкив, соединенный ременной передачей с мотором, от которого шпindelь приводится во вращение.

Диск 3 имеет в середине обода тонкую риску для придания проволоке устойчивого положения. Концы проволоки зажимаются накладками. Для закрепления концов проволоки небольшой сектор на диске имеет два установочных винта 11 с отверстиями, в которые продеваются концы проволоки. На установочные винты надеваются накладки, зажимаемые гайками. На стержне 4 диск закреплен винтом 12 и фиксируется шпилькой, вставленной в определенное отверстие 13 на диске 3 и стержне 4. Вынув шпильку и ослабив винт 12, можно поворачивать диск 3. Стержень 4 соединен с муфтой 6 плоским шарниром 5. Последний состоит из тонкой стальной полоски 14, прижатой накладками 15 к выступам стержня 4 и муфты 6, между которыми оставлен малый зазор. Такая конструкция шарнира позволяет слегка перемещать стержень 4 вверх и вниз, но устраняет его боковые смещения.

¹ Твердость проволоки должна превышать твердость цилиндра.

Муфта 6 имеет отверстие с винтовой нарезкой, через которое проходит винтовая ось 7. Опоры винтовой оси помещены в простые подшипники на стойке 8, укрепленной на муфте 9, вращающейся вокруг вертикальной оси. На оси 7 помещены две контргайки, наглухо закрепляющие муфту 6 на оси 7. Ось 7 и муфта 9 закрепляются стопорными винтами. Рабочее положение муфты 9 фиксируется шпилькой.

При правильной установке частей прибора оси цилиндра 1 и винта 7 должны быть параллельными. Центры диска 3 и цилиндра 1 должны лежать на одной вертикальной прямой. При этом диск 3 должен быть перпендикулярен к поверхности цилиндра. Перед испытанием производится полировка и очистка поверхности цилиндра.

Первоначально производят шлифовку цилиндра на шлифовальном станке и полировку вручную образца, ввернутого в шпиндель машины; при большом числе оборотов — полировку наждачной бумагой, начиная от грубой и постепенно переходя к более тонким номерам (до бумаги три или четыре нуля). Окончательная доводка производится с помощью окиси хрома, нанесенной на смоченный фетр. Качество поверхности проверяется на интерференционном микроскопе.

Поверхность цилиндра и проволоки перед каждым испытанием несколько раз промывают перенатым бензином или бензолом. Далее поверхность несколько раз протирают измельченным активированным углем, нанесенным на обезжиренную вату. Чтобы удалить оставшиеся частицы угля, поверхность цилиндра протирают несколько раз обезжиренной ватой.

Перед испытанием вращением винтовой оси 7 стержень 4 устанавливается в исходное положение над цилиндром 1. Муфта 6 закрепляется контргайками, а ось 7 — стопорным винтом. Приподнимая немного стержень 4, наносят на поверхность цилиндра несколько капель испытуемой смазки, опускают стержень и нагружают его требу-

емым грузом. Число оборотов цилиндра и время испытания устанавливаются согласно заданным условиям. После испытания на поверхности цилиндра от проволоки остается борозда. Для следующего испытания, ослабив контргайку и стопорный винт, вращением винтовой оси 7 передвигают стержень 4 на расстояние 1—2 мм. Ослабив винт 12 и вынув из гнезда шпильку, поворачивают диск 3 на одно или несколько делений.

После ряда испытаний, освободив стопорный винт у муфты 9, переме-

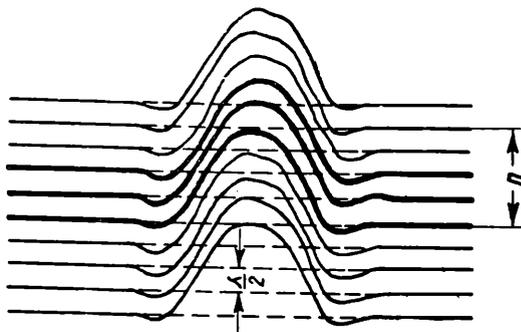


Рис. 2. Схема расположения интерференционных линий в месте износа:
n — число полуволн, укладываемых в изгибе искривленной линии

щают стержень 4 в сторону от цилиндра, отвинчивают винт 12, снимают диск 3 и вставляют новую проволоку.

За меру относительной смазочной способности смазки выбрана глубина борозды износа (определяется методом интерференции).

На неповрежденной части цилиндра интерференционные линии прямые; на месте борозды они искривлены. Если *n* — число неискривленных линий интерференции, которые укладываются в изгибе любой искривленной линии (рис. 2), то максимальная глубина борозды *h* выражается формулой:

$$h = n \frac{\lambda}{2}.$$

Определив *n*, можно выразить в абсолютных единицах глубину борозды, зная длину световой волны, которую для белого света можно принять 0,54 м. Глубина борозд в

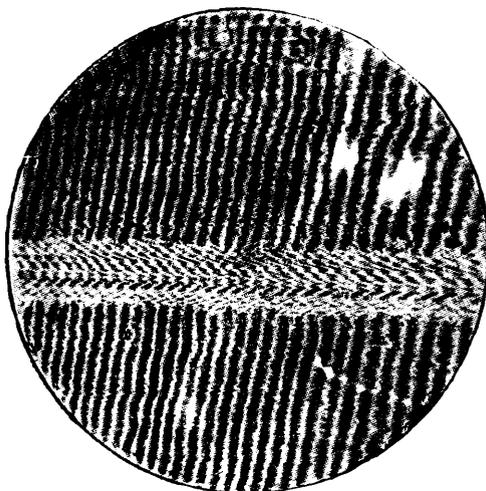


Рис. 3. Интерференционная картина, наблюдаемая в месте износа в интерференционном микроскопе



Рис. 2. Фотография зон пластической деформации после термополировки

2—3 μ , т. е. такая, для которой значение n не превышает 10, легко и точно определяется на микроинтерференционном микроскопе МИИ-1.

При сильном износе величина n может достигать значения 30 и более. В этих случаях определение производится с точностью до 5—7%.

Интерференционная картина, наблюдаемая на месте износа в интер-

ференционном микроскопе, представлена на рис. 3.

Оценка смазочной способности производится путем сравнения результатов, полученных в одинаковых условиях опыта для различных смазочных веществ. Таким образом, величина n в формуле для глубины борозды может служить мерой относительной смазочной способности.

Г. И. ТАЛАКВАДЗЕ

МЕТОД ТЕРМОПОЛИРОВКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛА ПРИ РЕЗАНИИ

(Тбилисский индустриальный техникум)

В процессе обработки металлов резанием происходит пластическая деформация, изучение которой имеет большое практическое значение. Существует много способов исследования этой деформации: рентгеновский, травление, рекристаллизация, измерение микротвердости и т. д. Предлагаемый метод термополировки имеет ту же цель. Однако он значительно проще перечисленных методов, не требует большой затраты времени, позволяет наблюдать распространение деформации невооруженным глазом и дает вполне удовлетворительные результаты.

В основу метода положена стойкость против коррозии в воздухе пластически деформированной стали, находящейся при температурах до 400°. Однако указанное свойство стали находится в прямом противоречии с данными Акимова¹, утверждающего, что деформированный металл корродирует несколько сильнее, чем недеформированный. Это обстоятельство заставило нас еще раз дополнительно исследовать окисляемость стали, имеющей различные степени пластической деформации. Для этой цели был проведен следующий опыт: образцы из стали 35 вытачивались разной высоты и разного диаметра с таким расчетом, чтобы после их сжатия до одинаковой высоты на 60-тонном прессе образцы получили различную степень деформации и имели бы одну и ту же площадь поверхности. Затем образцы очищались, взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0002 г и окислялись в муфельной печи в течение 1 часа при температуре 400°. Охлаждение образцов производилось на воздухе. Окисленные образцы снова взвешивались. Полученная зависимость изменения веса, рассчитанного на

единицу поверхности образца, от степени сжатия представлена на рис. 1. Как видно из приведенной кривой, прибавление веса падает с увеличением степени сжатия и, следовательно, деформированный металл

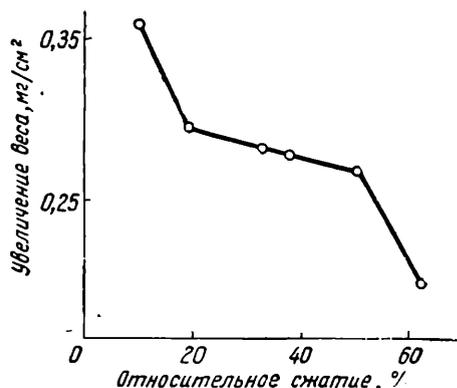


Рис. 1. Зависимость изменения веса образца при окислении от степени сжатия

обладает более высокой коррозионной устойчивостью.

Исследование глубины распространения деформации при резании методом термополировки сводится к следующему.

Плоские шлифованные образцы, предварительно подвергнутые с одной стороны полировке на наждачной бумаге 000, устанавливаются на строгальном станке и с них снимают стружку определенной толщины. Вследствие возникновения деформации происходит уширение как снимаемого слоя, так и слоя за линией среза. При этом уширение тем больше, чем ближе участок образца расположен к линии среза.

* Головин, Труды института минералогии (1931).

¹ Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов (1946).

Затем для получения окисной пленки образцы помещают в печь и нагревают в атмосфере воздуха до температуры 300—400°.

Правильность результатов, полученных методом термополировки, была нами проверена сравнением с данными метода рекристаллизации, которые сведены в таблицу.

Сравнение данных исследования деформации при резании, полученных методом термополировки и рекристаллизации

Передние углы реза							
-5°		+5°		+15°		+25°	
метод термополировки	метод рекристаллизации						
1,25	1,26	1,03	1,12	0,88	0,85	0,82	0,82
1,20	1,18	1,07	1,08	0,72	0,74	—	—
1,07	1,08	1,07	1,07	0,74	0,73	0,87	0,85
1,0	1,2	0,97	1,02	—	—	0,82	0,85
1,0	0,99	1,13	0,08	—	—	—	—
1,28	1,19	1,46	1,42	—	—	—	—

Окисленные образцы снова полируют наждачной бумагой 000. Из-за уширения и меньшей толщины окисной пленки на деформированной поверхности образца окисная пленка на ней будет сниматься раньше, чем на остальной поверхности, и на общем серовато-черном фоне становится отчетливо видна невооруженным глазом отполированная блестящая полоска, соответствующая деформированным участкам образца (рис. 2).

Аналогичные результаты получены при обработке сталей марки Ст. 10 и У7. В обоих случаях совпадение результатов рекристаллизации и термополировки вполне удовлетворительное.

При помощи этого метода нами также исследована глубина распространения деформации в зависимости от режимов резания и геометрии реза при обработке различных марок сталей.

ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Н. В. СКРАБЕЛИНСКИЙ

МАШИНА ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ НА ВЫНОСЛИВОСТЬ ПРИ ИЗГИБЕ

(Центральный научно-исследовательский институт технологии и машиностроения)

В ЦНИИТМАШ построена машина УП-1¹ нового типа для испытания на выносливость плоских стальных образцов при одностороннем изгибе.

Образцы в форме прямоугольной пластинки размерами $6 \times 20 \times 216$ мм располагаются на двух опорах и нагружаются до заданного прогиба сосредоточенным усилием в середине.

Машина позволяет испытывать образцы с разнообразными концентраторами напряжений, сварными швами, образцы с наплавленным материалом, подвергнутые упрочнению, и т. п.

Схема узла нагружения представлена на рис. 1.

Образец 1 лежит на опорах 2. Рычажный толкатель 3 с роликом 4 качается

относительно от 0 до 1,7 мм, что соответствует изменению максимального прогиба образца от 0 до 5 мм. При установке прогиб измеряется индикатором 9, соединяемым с нажимной призмой съемным штоком (на рис. 1 показан пунктиром).

Кулачковый валик вращается электродвигателем 10 через клиноременную передачу 11 со скоростью 2000 об/мин (т. е. циклов нагружения). В верхнее положение рычажный толкатель 3 возвращается упругими силами самого образца. Постоянный контакт между кулачком и роликом толкателя обеспечивается предварительным нажатием винта 6 на образец при крайнем верхнем положении кулачка. Кроме того, размеры рычажного толкателя 3 выбраны такими, что инерционный момент, отрывающий рычажный толкатель от кулачка в крайнем нижнем положении, меньше встречного момента упругих сил образца.

Величина момента инерции рычажного толкателя подобрана, кроме того, с таким расчетом, чтобы усилие между роликом и кулачком было почти постоянным в течение всего цикла. К контактным поверхностям ролика и кулачка подводится смазка. Это обеспечивает меньший износ пары.

Расчет наибольшего напряжения для простых образцов, имеющих по всей длине одинаковое прямоугольное сечение, производится по формуле

$$\sigma = \frac{6Ea}{l^2} \cdot y,$$

где E — модуль упругости первого рода; a — толщина образца; l — расстояние между опорами (200 мм); y — прогиб образца.

Формула не применима для более сложных образцов. В этих случаях необходимо произвести предварительную статическую тарировку образца, т. е. установить зависимость между усилиями, приложенными к образцу, и соответствующими прогибами. Тарировка производится на самой машине с помощью приспособления к ней простого приспособления.

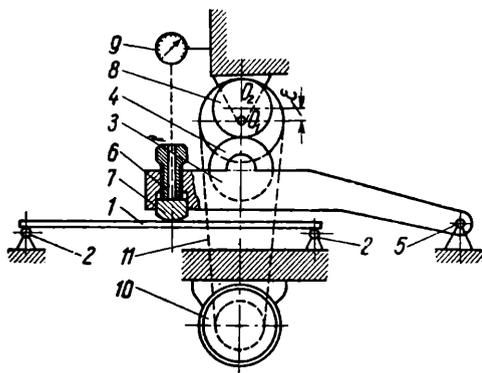


Рис. 1. Схема машины УП-1

возле оси 5 и несет на конце винт 6, упирающийся в нажимную призму 7, которая давит на середину образца. Наибольшее усилие на призме 300 кг. Вращательное движение электродвигателя преобразуется в качение рычага кулачковым механизмом 8 с переменным эксцентриситетом, изменяющимся по жела-

¹ Проект машины выполнен автором статьи; постройка опытного образца осуществлена Н. Н. Баладиным и мастером С. Ф. Жаровым.

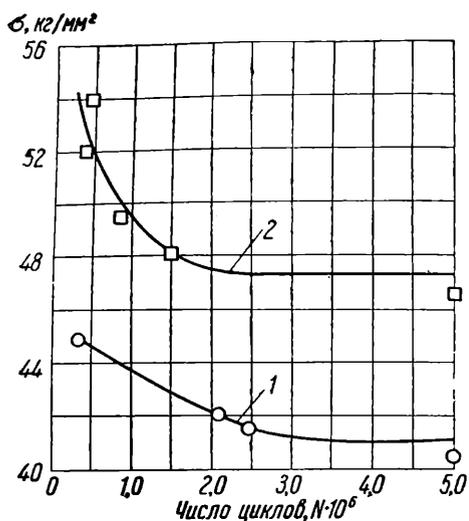


Рис. 2. Кривые выносливости плоских образцов Ст. 3:

1 — гладкие строганные образцы; 2 — образцы, упрочненные дробеструйным наклепом

В этом случае для расчета напряжений пользуются формулой

$$\sigma = \frac{3l}{2ba^2} \cdot P,$$

где b — ширина образца; P — усилие, полученное по тарировочной кривой для данного образца при заданной величине прогиба.

К числу преимуществ машины, вывешившихся при изготовлении и эксплуатации, нужно отнести несложность технологии изготовления, простоту формы образца (что особенно важно при испытании твердых сталей), компактность машины и возможность испытания четырех образцов одновременно, т. е. большую производительность.

Габарит машины УП-1 — $600 \times 600 \times 1000$ мм (1000 мм — высота), вес — около 300 кг, общая мощность двух электродвигателей — 1,2 кв.

На рис. 2 представлены кривые выносливости, полученные инж. Саввиной Н. М. при испытаниях на машине типа УП-1 образцов Ст. 3.

А. И. АВГУСТИНИК и Е. И. ВАСИЛЬЕВ

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФИЦИЕНТА ТЕПЛОГО РАСШИРЕНИЯ

(Ленинградский технологический институт им. Ленсовета)

Нами сконструирован простой прибор, позволяющий производить дилатометрические исследования с помощью доступных подручных средств и несложных приспособлений и обеспечивающий достаточную точность измерений. Этим прибором можно пользоваться вместо саморегистрирующего дилатометра с практически приспосабливаемой точностью измерения.

Испытуемый образец 1 (рис. 1) диаметром от 3 до 15 мм и длиной от 20 до 50—60 мм с заостренными концами устанавливается в трубку с дном 2 (внутренний диаметр 20 мм, длина 250 мм) из кварцевого стекла. В центре дна трубки имеется небольшая коническая выточка глубиной 3 мм для установки нижнего конца испытуемого образца. На верхнем конце трубки делается фланец для подвешивания ее к чугунной плите 3.

Для придания образцу вертикального положения он вначале до половины своей длины засыпается молотым кварцевым стеклом. Затем к середине образца подводится термopара, смонтированная в двухканальной фарфоровой трубке диаметром около 3 мм, и образец вместе с горячим спаем термopары засыпается до основания конической заточки образца. На верхний конец образца ставится палочка 4 из кварцевого стекла, переда-

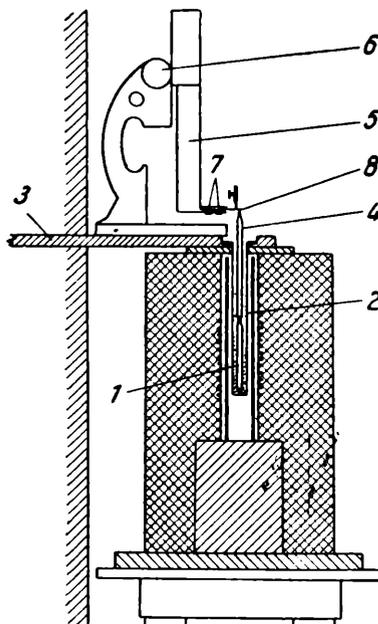


Рис. 1. Схема прибора для измерения коэффициента теплового расширения

ющая удлинение образца. Эта палочка имеет в центре своего основания коническое углубление (1—1,5 мм), которым она ставится на образец. Верхний конец кварцевой палочки зашлифован на конус. Приготовленная таким образом трубка 2 вставляется в нагревательную печь и с помощью фланца подвешивается к чугунной плите.

На плиту 3 ставится штатив с трубкой 5, которую винтом 6 можно перемещать по вертикали. В нижнем конце трубки 5 зажимными винтами 7 закреплена плоская стальная пружинка 8 (6×3,5×0,2 мм), на штифт которой надевается струбчинка с зеркальцем. Для облегчения наводки зеркальца на шкалу струбчинка вместе с зеркальцем может поворачиваться в горизонтальной плоскости на штифте пружинки. С этой же целью зеркальце в струбчинке в случае необходимости может быть повернуто и вокруг горизонтальной оси. На конце пружинки 8 на нижней ее стороне припаяна небольшая латунная пластинка (6×4×1 мм), на пересечении диагоналей которой сделано коническое углубление 0,8 мм.

Перед закреплением пружинки в трубке конический конец палочки 4 необходимо притереть к коническому углублению на латунной пластинке.

Отсчет показаний прибора производится по методу шкалы и трубы (рис. 2).

Расчет удлинения производится по формуле:

$$\Delta l = \frac{a}{2L} \cdot \Delta C.$$

Значения величин, входящих в формулу, приведены на рис. 2.

При хорошем увеличении оптической трубы можно делать отчеты с точностью

до 0,1 мм. Тогда точность установки при $L = 1250$ мм и $a = 5$ мм равна 0,2 μ.

При вычислении коэффициента термического расширения необходимо к полученному результату прибавить коэффициент теплового расширения кварцевого стекла, равный $0,53 \cdot 10^{-6}$.

Некоторое искажение длины рычага пружинки 8, возникающее при изгибе под влиянием удлинения испытуемого образ-

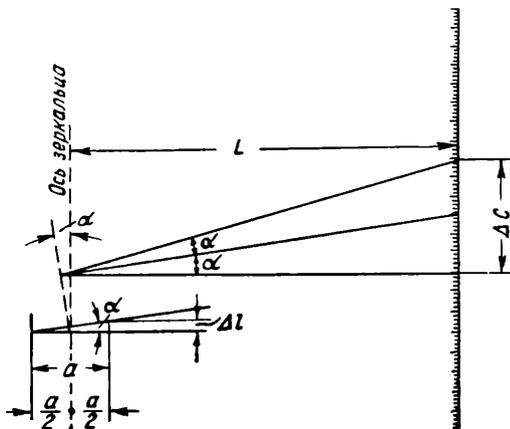


Рис. 2. Схема отсчета показаний прибора по методу шкалы и трубы

ца, в известных границах его длины (от 20—50 мм) практически не отражается на показаниях прибора. Средняя относительная ошибка равна 1,5%.

Предлагаемый прибор может быть использован для измерения коэффициентов теплового расширения силикатных и иных материалов в интервале температур 20—600°.

С. А. АБРАМЯН

ДОЗАТОР ЖИДКОСТИ

(Государственный научно-исследовательский и проектный институт по добыче нефти)

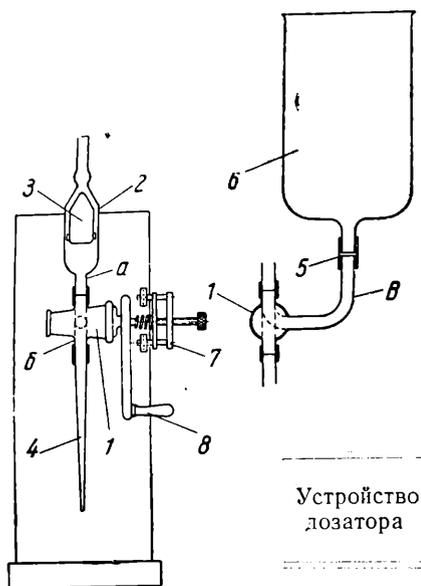
Для автоматизации, ускорения и уточнения дозировки жидкостей и растворов нами разработан прибор, обеспечивающий заполнение определенной емкости или комплекта емкостей различного размера.

Дозатор (см. рисунок) построен следующим образом: к центральному трехходовому крану 1 сверху к ходу a присоединена на резиновой трубке пипетка 2, в которой помещен клапан 3, свободнодвигающийся вверх и вниз. В верхней части клапан имеет шлиф, соответствующий шлифу на внутренней стенке пипетки. Объем пипетки соответствует дозируемому количеству жидкости. Следует иметь комплект пипеток разных размеров; в необходимых случаях их легко менять.

К нижнему отводу трехходового крана 1 к ходу b присоединен через резиновую трубку стеклянный отвод 4 для спуска дозируемой жидкости в заполняемую емкость. Третий боковой ход c крана 1 присоединяется на каучуковой трубке 5 к резервуару 6, содержащему дозируемую жидкость и помещенному для создания напора на 1,5—2 м выше дозатора. Резервуар может иметь различную емкость в зависимости от характера и требований работы.

Для удобства аппарат снабжен пружинным зажимом 7, обеспечивающим плавный ход и герметичность крана, а также фиксатором поворота 8.

Для осуществления дозировки резервуар 6 заполняют дозируемой жидкостью,



дозатор помещают на рабочем месте; его целесообразно монтировать на специальной стойке. Через каучуковую трубку 5 резервуар присоединяют к третьему боковому ходу *в*, соединяя его с ходом *а*. Дозируемая жидкость из резервуара заполняет пипетку 2; клапан 3 под напором жидкости поднимается и захлопывает верхнее отверстие пипетки.

Повернув трехходовой кран на 45°, соединяют ход *а* с ходом *б*. Боковой ход *в* автоматически запирается. Жидкость из пипетки 2 спускается через отвод 4 в подставляемую ампулу. После спуска кран вновь поворачивают с хода *б* на ход *в* и пипетка вновь заполняется.

Работа обслуживающего дозатор рабочего заключается в поворачивании крана и смене заполняемых емкостей.

При пользовании предлагаемым дозатором один рабочий за смену может заполнить до 4000—4500 ампул емкостью в 10 мл.

Точность дозирования, обеспечиваемая описываемым прибором, составляет 0,5—1,0%.

В. В. БОЛДЫРЕВ

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КВАРЦЕВЫХ НИТЕЙ ДЛЯ МИКРОВЕСОВ В ПЛАМЕНИ ДУГИ ПЕТРОВА

(Томский государственный университет им. В. В. Куйбышева)

Для изготовления микровесов в большинстве случаев используют кварцевые нити, наименее подверженные воздействию различных сред и имеющие ничтожную остаточную деформацию. Такие нити толщиной 0,2—0,3 мм обычно вытягивают из кварцевой палочки, нагретой в газовой-кислородном пламени до плавления¹.

В случае, если в лаборатории нет газа или кислородного баллона, мы рекомендуем использовать для плавления кварцевой палочки дугу Петрова. Однако с обычными угольными электродами получить доброкачественную прозрачную нить в пламени дуги Петрова удается весьма редко, так как электроды обычно содержат значительное количество примесей, которые, испаряясь при горении, загрязняют кварцевую нить. Значительно лучшие результаты удается получить при использовании спектрально чистых угольных электродов. Рецепт этих электродов описан В. Н. Ерминым и Б. Г. Дмитриевым². Для получения электродов обугли-

вают сахар до возможно более полного удаления летучих, образующийся уголь растирают и смешивают с крахмалом, который берут в количестве 25—27% от веса смеси. Полученной смесью наполняют кварцевую трубку с внутренним диаметром 7—9 мм и нагревают до 1100° в электрической печи при равномерном повышении температуры. Затем печь охлаждают и электроды извлекают легким постукиванием по стенкам трубки.

Нити, полученные в пламени дуги Петрова с такими электродами, по своим механическим свойствам равноценны полученным в газовой-кислородном пламени.

Изготовленные из этих нитей спирали могут выдерживать нагрузку от 0,5 до 1 г и не показывают остаточной деформации при нагрузке в 0,2 г в течение одного месяца. Нагрузка в 1 мг вызывает растяжение спирали на 0,5 мм.

Можно полагать, что и электродные угли, очищенные термическим методом А. К. Русанова³, могут быть использованы для изготовления кварцевых нитей описанным способом.

¹ К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат (1948); Д. Стронг, Техника физического эксперимента, Лениздат (1948).

² В. Н. Ермин и Б. Г. Дмитриев, Западская лаборатория, IX, 1, 115 (1940).

³ А. К. Русанов, Журнал прикладной химии, VIII, 3, 520 (1935).

Д. В. ГАВРИЛОВ

КОМБИНИРОВАННАЯ ПАНЕЛЬ ДЛЯ ПОДКЛЮЧЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛАМП

Включение спектральных ламп обычно производится по таким же схемам, как и включение ртутных ламп. Монтаж схемы осуществляется в виде панели, на которой установлены реостаты, рубильники,

танная на фарфоровые трубки диаметром 21 мм и длиной 90 мм. Два сопротивления по 35 ом были изготовлены из нихромовой проволоки диаметром 0,6 мм, а третье сопротивление в 22 ома — из

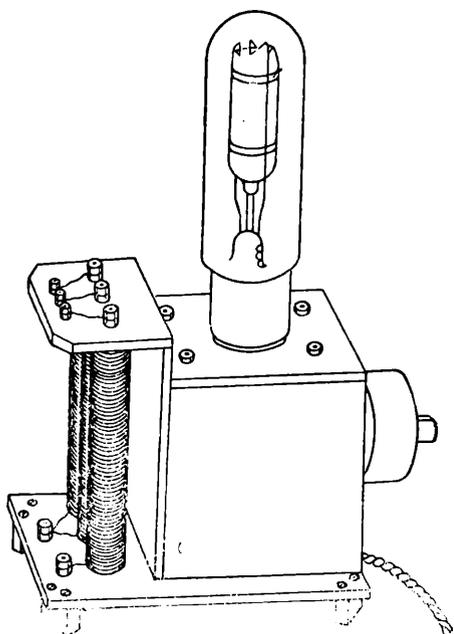


Рис. 1. Общий вид комбинированной панели (без кожуха)

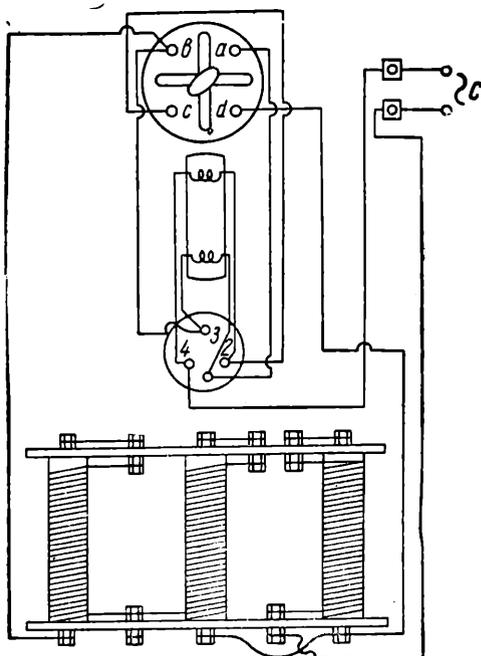


Рис. 2. Схема включения лампы

амперметр, и отдельной панели для подключения лампы, соединенной с панелью четырьмя гибкими шнурами. Такая схема громоздка и поэтому в повседневной практической работе может оказаться неудобной.

Предлагаемая нами схема принципиально ничем не отличается от обычной, однако монтаж ее выполнен более компактно за счет замены громоздких реостатов тремя постоянными сопротивлениями, замены двухполюсного рубильника переключателем, исключением амперметра и, наконец, перенесением панели лампы на общую панель.

Для постоянных сопротивлений использовалась нихромовая проволока, намо-

нихрома диаметром 0,7 мм. Подбор таких сопротивлений обеспечивал нормальный режим горения лампы. При колебаниях напряжения сети от 100 до 160 в, ток изменялся в пределах 1—1,5 а. Переключатель имел четыре контакта, которые замыкались крест на крест или были полностью изолированы.

Вся схема монтируется на эбонитовой или какой-либо другой изолирующей подставке. Общий вид комбинированной панели изображен на рис. 1. Схема включения дана на рис. 2.

При работе с натриевыми, кадмиевыми и другими лампами следует только заменить постоянное сопротивление другим, при котором обеспечивалось бы нормальное горение этих ламп.

А. И. ФРОИМАН

РУЧНАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ ГОРЕЛКА

Нами разработана конструкция ручной горелки, изготовление которой доступно любой лаборатории, располагающей токарным станком.

Устройство горелки показано на рисунке. Корпус 1 горелки, сменные сопла 2, винтовая пробка 3, корпус кранов 4 и втулки кранов 5 изготавливаются на токарном станке из латунного прутка диаметром 14—15 мм. Внутреннее сопло для воздуха изготавливается из толстостенной латунной

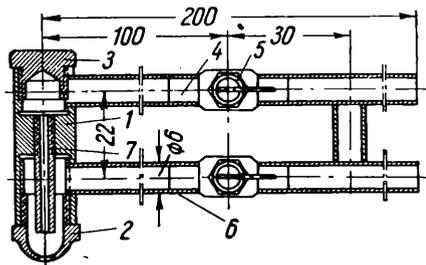


Схема горелки

трубки наружным диаметром 5—5,5 мм или из латунной проволоки диаметром 5 мм. Остальные детали горелки отрезаются от латунной или медной трубки наружным диаметром 8 мм и внутренним 5—7 мм. Длина трубок, соединяющих корпус горелки с кранами 6, должна быть не меньше 70—80 мм.

Все резьбовые соединения осуществляются стандартными метрическими резьбами. Для корпуса горелки, сменных сопел

и винтовой пробки при наличии соответствующих метчиков и круглых плашек лучше применять вместо обычной метрической резьбы М12×1,75 мм первую мелкую метрическую резьбу М12×1,25 мм. Неразборные соединения паяются оловом. После подгонки всех деталей концы соединительных трубок, концы корпусов кранов и отверстия для трубок в корпусе горелки тщательно пролуживаются оловом, а окончательная сборка горелки производится после нагрева соединяемых деталей до температуры плавления олова.

Внутри сопла 7 для воздуха плотно вставляется так называемый «бутон», т. е. тонкая стеклянная трубка с несколькими каналами. Для изготовления «бутона» внутрь стеклянной трубки длиной 200—300 мм и диаметром 10—15 мм помещается короткий лучок более тонких трубок из того же сорта стекла. Стеклянная трубка осторожно разогревается в пламени горелки до размягчения стекла. При этом стенки внутренних тонких трубок слипаются друг с другом и со стенками наружной широкой трубки. Многоканальная стеклянная трубка вытягивается до наружного диаметра около 3 мм. После охлаждения полученная тонкая многоканальная трубка разрезается на части длиной 12—18 мм, которые и применяются в качестве «бутонов». Во избежание растрескивания стекла при охлаждении лучше применять стекла с малыми коэффициентами расширения, например стекло пирекс.

Многолетний опыт работы с горелками этой конструкции позволяет рекомендовать их при пайке стеклянных установок, пайке мелких деталей твердым припоем и т. д.

А. А. БАСОВ и Н. Н. МАКЛАКОВ

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРНА ПОКОВОК

Контроль ответственных поковок из сталей марок 12ХНЗА, 12ХН4А, 13Н5А, 18ХНВА, 38ХМЮА и др. на величину зерна производился в условиях лаборатории завода методом цементации.

Основным недостатком этого метода являлся повышенный расход электроэнергии, связанный с большой длительностью процесса (более 24 час.).

А. А. Сухарев предложил и внедрил ускоренный метод контроля величины зерна поковок, который и применяется заводской термической лабораторией в на-

стоящее время. Определение величины зерна производится методом окисления путем нагрева при температуре 950° в течение 15 мин. предварительно изготовленного микрошлифа.

Окисленный микрошлиф полируется и травится в 4%-ном растворе пикрата натрия или в 4%-ном растворе азотной кислоты.

В результате внедрения описываемого предложения наша лаборатория ускорила в целом на 48 час. сдачу результатов испытаний.

А. Т. КУРАКОВ

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ НАЭЛЕКТРИЗОВАННОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯХ

(Алтайцветметразведка)

При длительной высокой сухости воздуха в помещении, где установлен полярнограф, может происходить заметная электризация различных поверхностей, в частности эбонитовой деки полярнографа, клеенчатой или пластмассовой поверхности стола, даже поверхности пластмассовой линейки или треугольника, которыми полярнографист расчерчивает кривые. Эта электризация происходит вследствие трения сухих поверхностей.

Статическое электричество поверхностей образует с системой полярнографа своеобразный конденсатор и вызывает отклонение зеркальца гальванометра до определенного предела, причем его не удается сдвинуть электрокорректором. Снятие статического электричества возвращает зеркальце гальванометра в исходное положение.

С подобным явлением наэлектризовывания поверхностей борются с помощью графитизации.

Для предупреждения наэлектризованности полезно поверхности полярнографической установки обтирать ваткой, смоченной в 10%-ном растворе глицерина. Глицериновая пленка предупреждает высыхание, а влажная поверхность не способна наэлектризовываться.

Другим способом ликвидации статического электричества может служить хорошее заземление минуса аккумулятора. Обтирание глицериновым раствором¹ автор рекомендует как вполне надежный способ.

¹ Необходимо иметь в виду, что водноглицериновая пленка может поглощать из лабораторного воздуха пары кислот, аммиак и прочие летучие вещества, становясь при этом проводником электричества. Поэтому более надежным способом надо считать заземление электризующихся поверхностей.

Р е д.

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ И ОБМЕН МНЕНИЯМИ

Г. В. АКИМОВ

ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И МЕРА ПАССИВНОСТИ

(Замечания к статье Н. Д. Томашова, «Заводская лаборатория», XVII, 10, 1207, 1951 г.)

I

Явление пассивности металлов, открытое нашим великим соотечественником М. В. Ломоносовым, является до сих пор предметом многочисленных исследований. Пассивность металлов широко используется в технике; применение нержавеющей сталей, например, целиком основано на их способности относительно легко переходить в пассивное состояние. Пассивность и пассивация — явления сложные, многосторонние, и полностью их природа еще не раскрыта. Тем не менее многие явления пассивности в настоящее время изучены достаточно полно и некоторые существенные черты пассивного состояния можно считать прочно установленными.

Прежде всего следует отметить, что явления пассивности относятся к кругу явлений окисления, понимая окисление достаточно широко — как отнятие электрона. Только в окислительных условиях (химические окислители, электрохимическое, анодное окисление) металлы могут переходить в пассивное состояние, т. е. от состояния низкой химической стойкости (значительных скоростей коррозии) к состоянию весьма высокой химической стойкости (малых скоростей коррозии). Пожалуй, в наиболее яркой форме и притом в чистом, неосложненном другими явлениями виде проявляется наступление пассивного состояния при анодной поляризации некоторых металлов. На рис. 1 по-

казана анодная поляризационная кривая для железа в 0,1-н. серной кислоте. Мы видим, что вплоть до

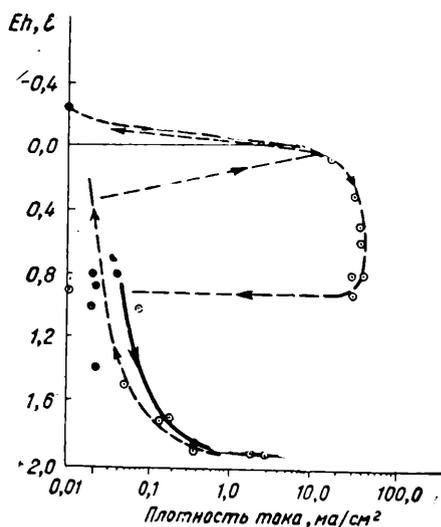


Рис. 1. Анодная поляризационная кривая для железа (стальная проволока) при пассивации в 0,1-н. H_2SO_4 при 18° (по данным Фреденгагена)

значения потенциала $+0,8$ в и соответственно плотности тока $40—50$ ма/см² идет обычное анодное растворение железа. Затем при достижении критических значений потенциала и плотности тока анодная кривая скачком поворачивает к весьма низким значениям плотности тока (и соответственно скорости анодного растворения). При дальнейшем изменении потенциала в положительную сторону соотношение между потенциалом и током определяется уже совсем другим отрез-

ком поляризационной кривой, расположенным гораздо ближе к оси ординат. Подобного же рода анодные поляризационные кривые получаются и для многих других металлов (Ni, Cr, Pd, Ta, Nb, Mo).

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные материалы позволяют заключить, что почти для всех металлов при подборе соответствующих условий можно наблюдать явление пассивации. Даже такой легко растворяющийся в азотной кислоте металл, как медь, может быть запассивирован в этой среде при низких температурах [1]. При анодной поляризации ряд условий облегчает наступление пассивного состояния, т. е. скачок на анодной кривой и появление пассивности происходят при более отрицательных значениях потенциала и более низких значениях плотности тока; так, важными факторами, облегчающими наступление пассивного состояния, являются понижение температуры, повышение (до некоторого предела) окислительно-восстановительного потенциала среды, тонкая обработка поверхности. Другие факторы, наоборот, могут затруднить наступление пассивности; сюда прежде всего относится присутствие в среде ионов активаторов: Cl^- -иона и ионов других галлоидов, SO_4^{2-} -иона и ряда других. Из приведенной диаграммы следует, что при обратном ходе (т. е. при уменьшении величины наложенного потенциала) низкие значения плотности тока сохраняются до более отрицательных значений ($+0,6$; $+0,4$ в), после чего ток сильно возрастает, а потом опять снижается по мере дальнейшего уменьшения анодной поляризации. Возникшее в результате анодной поляризации пассивное состояние поверхности металла обладает некоторой устойчивостью. Так, запассивированный металл обнаруживает повышенную химическую стойкость и повышенный электродный потенциал и после прекращения поляризации и извлечения пассивного электрода из раствора. Эта устойчивость пассивного состояния вообще может быть

очень различной; устойчивость зависит как от состава и структуры металла, так и от условий пассивации.

В приведенной выше диаграмме при наступлении пассивного состояния анодная кривая резко поворачивала влево и перескакивала на новую ветвь. Однако так бывает далеко не всегда. При пассивации железа в азотной кислоте (рис. 2)

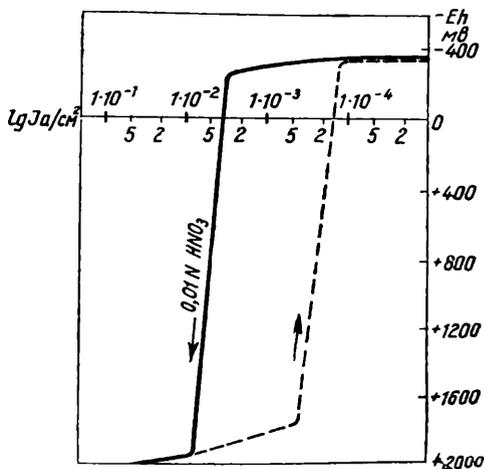


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые для железа при пассивации в растворе азотной кислоты 20° (Акимов и Гурвич)

кривая скачком вниз переходит на ветвь кривой (область потенциалов $+1,7$; $+1,9$ в), отвечающей пассивному состоянию железа. На железе при этом начинает выделяться кислород [2].

II

Термин «пассивный» филологически значит просто «недеятельный». Можно применять в области коррозии термин «пассивность», широко относя его ко всем вообще случаям повышения химической стойкости металлов. Однако будет ли правильно такое использование термина «пассивность»? Нам кажется, что нет никакого смысла употреблять термин пассивность как простой синоним термина коррозионной стойкости. Несомненно нужно использовать термин пассивность для ограниченного и характерного круга явлений. Каков же этот круг

и каково, следовательно, должно быть определение пассивности? Прежде чем перейти к этому вопросу, разберем определение, предлагаемое Н. Д. Томашовым.

Н. Д. Томашов так определяет пассивность: «это состояние повышенной устойчивости металла или сплава (в условиях, когда с термодинамической точки зрения они являются вполне реакционноспособными), вызванное торможением анодного процесса». У этого определения то достоинство, что оно выделяет из общей массы случаев повышения коррозионной стойкости случаи, связанные с торможением анодного процесса. Действительно, наиболее характерные явления пассивности — это анодная пассивность и пассивность, приобретенная металлами в некоторых сильных окислителях. Классическим примером здесь является железо в крепкой азотной кислоте; М. В. Ломоносов открыл явления пассивности именно при изучении действия азотной кислоты на металлы. Понятно, что анодная пассивность по самому существу своему связана с торможением анодного процесса. Современные данные о так называемой химической пассивности (пассивация в сильных окислителях) говорят за то, что и здесь процесс пассивации, может быть в существе своем сведен к анодной пассивации, т. е. опять к некоторым явлениям, связанным с резким замедлением анодных реакций [3]. Однако всякое ли торможение анодного процесса вызывает пассивное состояние? Нам кажется, на это нужно ответить отрицательно. Мы уже видели выше, что для анодной пассивности характерным является скачкообразный переход из активного в некоторое другое состояние, не только резко отличающееся по своей химической стойкости, но и обладающее некоторой устойчивостью. Эти же черты свойственны и наиболее характерным «классическим» случаям так называемой химической пассивности (железо в азотной кислоте). Между тем многочисленны такие случаи, когда никакого перехода в новое состояние

не происходит. Мы переносим алюминий из раствора хлорида в раствор сульфата и отмечаем некоторое повышение коррозионной стойкости; исследование показывает, что при этом имеет место и усиление анодной поляризации (торможение анодного процесса) [4]. Но разве это проявление пассивного состояния? Мы извлекаем алюминий из раствора сульфата и не можем отметить никаких существенных изменений поверхности; мы переносим этот кусочек алюминия обратно в раствор хлорида и получаем то же, что было и раньше.

Железо корродирует в растворе HCl при $\text{pH} = 3$; разбавляем кислоту до $\text{pH} = 5$ и получаем уменьшение скорости коррозии в 4—5 раз при одновременном торможении анодного процесса. Разве здесь наблюдается явление пассивности? Подобных примеров можно привести множество. Таким образом, нам кажется определение Н. Д. Томашова слишком широко, и более правильно сузить определение пассивности, включив в группу явлений пассивности лишь случаи, обладающие в полной степени чертами, свойственными классическим примерам и прежде всего случаям анодной пассивности.

Нет никакого сомнения в том, что здесь идет речь не о каком-то «естественном» применении термина, а о его целесообразном использовании. Поэтому это прежде всего вопрос условия.

Серьезным недостатком определения Н. Д. Томашова является непопулярность определения. Техническая и научная терминология должна предназначаться для широких кругов. Нельзя рассчитывать только на узкий круг высококвалифицированных специалистов. Термины «пассивность», «пассивное состояние», «пассивация» настолько широко распространены, что определения их должны быть понятны многим. Ведь с этими терминами сталкивается и химик, и гальваностег, и лакокрасочник, и коррозионист, и металлург, и ряд других специалистов. Нужно, чтобы опре-

деление пассивности было более доступным. Ведь представление о торможении анодного процесса требует уже и знания поляризационной диаграммы, т. е. значительных сведений по теории коррозии. В ряде специальных коррозионных терминов без этого не обойдешься. Но, повторяю, в вопросе о таком широко применяемом термине, как «пассивность», нужна большая доступность.

Следует добавить, что использование определения Н. Д. Томашова паталкивается еще и на следующие трудности. Чтобы правильно применить термины «пассивность», по Н. Д. Томашову нужно знать механизм каждого коррозионного процесса. Но для многих явлений мы не можем так просто установить, имеется ли здесь, и в какой степени, торможение анодного процесса. Как раз эта характеристика часто не поддается прямому измерению.

Рассмотрим теперь предлагаемый Н. Д. Томашовым способ количественной характеристики пассивного состояния. Заметим, что такая количественная характеристика была бы очень важна. Н. Д. Томашев предлагает степень торможения процесса коррозии анодным процессом считать мерой пассивности и выражать следующим образом:

$$\frac{P_a}{P_a + P_k} \cdot 100\%,$$

где P_a — изменение потенциала анода за счет анодной поляризации, P_k — изменение потенциала катода за счет катодной поляризации.

Нам кажется, что употребление этого выражения как меры пассивности неправильно. Лучше всего это показать на примере рис. 3. Здесь катодная поляризация очень слаба и катодная кривая идет практически горизонтально. Этот случай как раз характерен для многих энергичных окислительных сред и, таким образом, практически интересен. Мы видим, что изображенные на диаграмме случаи 1, 2, 3 отвечают совершенно разной коррозионной стойкости металла. Для I_1 металл корродирует очень быстро, а для I_3 металл практиче-

ски совершенно стоек. Между тем степень пассивности по Н. Д. Томашову будет, очевидно, одна и близка к 100%. Пользуясь этим выражением, можно притти к еще более абсурдным случаям, когда коррозионная стойкость металла

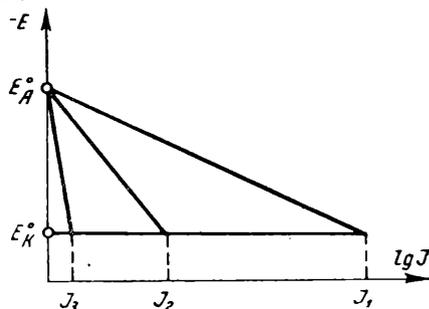


Рис. 3. Схематическая поляризационная диаграмма при пассивации металла в энергичном окислителе (например железо в азотной кислоте)

будет резко возрастать (переход от I_1 к I_2), а степень пассивности по Н. Д. Томашову уменьшаться (рис. 4). Основная ошибка

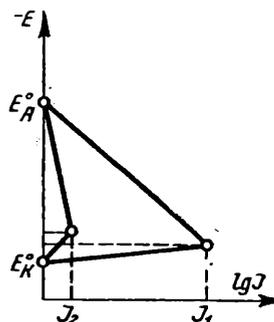


Рис. 4. Поляризационная диаграмма, поясняющая, что при одинаковом сдвиге потенциала анода может быть совершенно различное значение силы коррозионного тока

Н. Д. Томашова, нам кажется, состоит в том, что он неправильно считает смещение потенциала при поляризации как меру поляризуемости. На самом деле поляризуемость анода или катода и, следовательно, степень торможения электродного процесса определяется крутизной соответственной поляризационной кривой [3], т. е. отноше-

нием $\frac{\Delta V}{\Delta I}$. Нетрудно видеть, хотя бы из того же рис. 3, что при одном и том же смещении потенциала за счет поляризации (в данном случае анодной) крутизна анодной кривой может быть совершенно разной и совершенно разным получается значение I , а именно это-то и характеризует торможение процесса. Следует сказать еще несколько слов о таблице, в которой Н. Д. Томашов делает попытку рассчитать степень пассивности для разных металлов.

Поскольку показатель пассивности, предложенный Н. Д. Томашовым, ошибочен, построение этой таблицы, т. е. приближенное вычисление показателя, не может дать требуемых результатов, даже если исходные данные безупречны. Однако следует указать еще на две ошибки. Н. Д. Томашов вычисляет равновесные для 0,001-н. концентрации собственных ионов электродные потенциалы и считает их исходным значением потенциала анодных участков в 0,5-н. растворе NaCl.

Отметим прежде всего совершенно произвольную величину концентрации 0,001-н. — с равным правом можно было выбрать 0,01-н. или 0,000001-н. Между тем от этого зависит результат вычислений. Но кроме того, для многих металлов в растворе 0,5-н. NaCl характерны электродные потенциалы второго рода, и концентрации собственных ионов, близкие к 0,001-н. в этом растворе просто невозможны (медь, свинец и др.).

Обратим внимание еще на следующие несообразности, которые

получаются в результате вычислений (табличные данные). Магний, как известно, корродирующий в растворе хлористого натрия с большой скоростью (с выделением водорода), оказывается по степени пассивности (31%) выше никеля (27%), который в этих условиях практически совсем не корродирует! Нам кажется, что подобного рода количественные показатели способны только запутать вопрос и не могут принести никакой пользы.

Таким образом, попытку Н. Д. Томашова установить количественную меру пассивности следует признать неудачной.

III

Как же определить пассивность? Из всего сказанного выше следует, что в настоящее время дать не слишком громоздкое и вместе с тем точное определение не так просто. Нам кажется, что можно предложить такое определение, не очень короткое, но включающее все наиболее типичные черты пассивного состояния.

Пассивность — высокая коррозионная стойкость металла, скачкообразно возникающая при анодной поляризации или при действии энергичных окислительных сред и характеризуемая некоторой степенью устойчивости и часто повышением электродного потенциала.

Мерой пассивности может быть только относительное повышение коррозионной стойкости металла (или, соответственно, уменьшение силы коррозионного тока на поляризационной диаграмме) при наступлении пассивного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хеджес, Защитные пленки на металлах (1934).
2. Гурвич и Акимов, Известия АН СССР, Отделение химических наук, № 6, 565 (1950).
3. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР (1945).
4. Г. В. Акимов и Е. Н. Палеолог, Электрохимическое поведение алюминия в растворах с различными анионами. Исследования по коррозии металлов. I. Труды Института физической химии Академии наук СССР, 22 (1951).

Н. Д. ТОМАШОВ

СТЕПЕНЬ ТОРМОЖЕНИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА — МЕРА ПАССИВНОСТИ МЕТАЛЛА

(Ответ на статью Г. В. Акимова)

На основании современной электрохимической теории коррозии металлов, развитие которой заложено в нашей стране и в значительной мере благодаря трудам Г. В. Акимова и его школы [1—5] считается, что три основных фактора обуславливают установление той или иной скорости электрохимического процесса коррозии: торможение анодного процесса, торможение катодного процесса и омическое сопротивление коррозионных электрохимических элементов.

Это важное положение, столь характерным образом отличающее электрохимический механизм растворения от чисто химического, сейчас хорошо известно и вполне доступно не только узким специалистам по коррозии, но, благодаря достаточной его популяризации в советской научно-технической литературе [1, 2, 5, 6, 7], также и самым широким кругам наших научных и инженерно-технических работников. При настоящем уровне знаний мы уже не можем удовлетвориться простой констатацией факта уменьшения скорости коррозионного процесса. Мы отличаем и должны отличать (ибо это имеет важное практическое значение для рациональной разработки наиболее эффективных мер противокоррозионной защиты) случаи уменьшения скорости коррозионного процесса через анодное торможение, катодное торможение или омическое сопротивление.

В целом ряде случаев, как, например, при легировании железа хромом, при добавлении окислителей ($K_2Cr_2O_7$, $NaNO_3$, $NaNO_2$) к водным растворам, в которых протекает коррозия железа, при наложении анодной поляризации на железный электрод наблюдается заметное

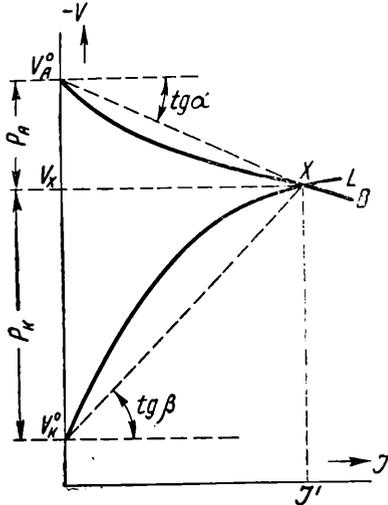
(но) снижение скорости коррозии, вызванное торможением анодного процесса. Во всех этих случаях характерным будет заметное облагораживание электрохимического потенциала коррозионной системы. Именно эти случаи возникновения повышенной устойчивости и принято рассматривать как торможение коррозии, связанное с установлением той или иной степени пассивного состояния.

На основе анализа известных случаев пассивности нами было предложено [8] наиболее рациональное, как нам кажется, определение пассивности: пассивность — это состояние повышенной устойчивости металла или сплава (в условиях, когда с термодинамической точки зрения они являются вполне реакционно-способными), вызванное торможением анодного процесса.

Едва ли можно согласиться с выражением относительно малой доступности этого определения пассивности для широких кругов научно-технических работников из-за трудности восприятия понятия об анодном контроле (анодном торможении) коррозионного процесса.

Степень торможения анодного процесса, как справедливо отмечает Г. В. Акимов, определяется величиной наклона анодной кривой или в общем случае наклоном прямой, соединяющей начальное значение потенциала анода V_A^0 с точкой пересечения поляризационных кривых x , т. е. величиной $tg\alpha$ (см. рисунок). Очевидно, что наклон только анодной кривой не может однозначно определить коррозионный ток, так как этот ток зависит также и от остальных двух факторов — торможения катодного процесса и омического сопротивления. Таким обра-

вом, конечно, можно предположить и такие случаи коррозии, когда анодное торможение увеличивается, а скорость коррозии возрастает, например, вследствие еще в большей степени уменьшающегося



Поляризационная диаграмма коррозии:

$tg \alpha$ — общая анодная поляризуемость (торможение анодного процесса), характеризующая степень пассивного состояния системы

катодного торможения. Однако такие случаи не входят в наше определение пассивности, которое подразумевает под пассивностью «состояние повышенной устойчивости, обусловленное торможением анодного процесса». Следовательно, против сделанного определения пассивности мы не видим обоснованных возражений.

В отношении обсуждения проведенных нами количественных расчетов степени пассивного состояния необходимо сделать следующие разъяснения. Во-первых, следует отметить, что указание на необоснованность сделанных нами допущений (необходимых для проведения упрощенного количественного расчета) и, следовательно, сомнения в точности полученных цифр никак не могут быть положены в основу критики данного нами общего определения пассивности, независимо от проведенных количественных расчетов.

Мы согласны с тем, что проделанные нами количественные расчеты степени пассивности являются приближенными. Приближенность их вытекает из следующего. Поляризуемость анода и, следовательно, пассивируемость данной коррозионной системы, как выше указывалось, определяется крутизной наклона анодной кривой ($tg \alpha$).

Из приведенной поляризационной диаграммы коррозии очевидно, что анодная поляризуемость будет $tg \alpha = \frac{P_A}{J}$, а катодная $-tg \beta = \frac{P_K}{J}$.

Из этих двух уравнений можно для анодной поляризуемости написать также:

$$tg \alpha = \frac{P_A}{P_K} \cdot tg \beta.$$

Отсюда видно, что для случаев, когда изменение поляризуемости катода сравнительно невелико, т. е. когда с некоторым допущением можно предположить $tg \beta$ постоянным, судить об анодной поляризуемости $tg \alpha$, а следовательно, в нашем понимании, и о степени пассивного состояния, можно приближенно по величине соотношения $\frac{P_A}{P_K}$ или со-

отношения $\frac{P_A}{P_K + P_A}$ *.

По этой причине геометрические построения Г. В. Акимова (рис. 3 и 4 его статьи), относящиеся или к экстремальным случаям полного отсутствия катодной поляризуемости (рис. 3) или к заведомо сильным изменениям катодной поляризуемости, являются действительно такими случаями, к которым предложенный приближенный расчет пассивности, разумеется, уже будет неприменим.

Рассчитанные нами случаи, однако, никак не подходят под предельные схемы Г. В. Акимова. Известно, что при коррозии разбираемых металлов в растворе 0,5-н.

* В нашей статье [8] принято соотношение $\frac{P_A}{P_K + P_A}$. Однако более обоснованным следует считать рассмотрение величины $\frac{P_A}{P_K}$ см. [6].

NaCl катодная поляризация, наоборот, очень велика, и, как правило, заметно превышает анодную. Кроме того, можно полагать, что изменение анодной поляризуемости в данном случае превосходит изменение катодной поляризуемости. Таким образом, есть все основания для принятых допущений проведения приближенного количественного расчета степени пассивности и построения ряда пассивности металлов. Следует также прибавить, что предложенные Г. В. Акимовым построения рис. 3 и рис. 4 никак не противоречат принятому нами общему определению пассивности, в основу которого положено не смещение анодного потенциала, а торможение анодного процесса, т. е. именно анодная поляризуемость $tg \alpha$.

Мы считаем, что в обсуждаемом Г. В. Акимовым примере повышение устойчивости алюминия при переносе его из раствора хлорида в раствор сульфата безусловно следует рассматривать как повышение пассивного состояния алюминия вследствие окисляющего действия кислорода и исключения разрушающих пассивность хлор-ионов. Обратное перенесение алюминия в раствор хлорида вызовет, вследствие действия активных хлор-ионов, некоторое разрушение окисной пленки и, следовательно, частичное депассивирование. Устойчивого сохранения пассивности в этих условиях (наличие Cl^-), естественно, не будет наблюдаться.

На вопрос Г. В. Акимова, можно ли трактовать уменьшение коррозии железа при разбавлении раствора соляной кислоты как установление хотя бы частичной пассивности, мы, не имея поляризационных кривых, сейчас не можем дать определенного ответа, так как в данном случае при разбавлении кислоты наряду с повышением анодной поляризуемости может иметь место гораздо более значительное повышение катодной поляризуемости. Однако близкий к предыдущему, но более обследованный случай — уменьшение скорости коррозии железа в воздушно-аэрированных нейтральных растворах хлоридов при уменьшении

концентрации хлор-иона, — несомненно, должен относиться к повышению степени пассивного состояния железа.

Г. В. Акимов правильно отмечает допущенную нами произвольность выбора концентрации ионов металла (0,001-н.). Мы уже указывали [8], что это сделано для упрощения и что расчет действительных значений концентрации собственных ионов можно при необходимости для каждого конкретного случая провести и достаточно строго. Однако можно показать, что уточнение величины реальной концентрации собственных ионов металлов (весьма желательное для строгости расчетов) все же не внесет очень заметных изменений в проведенные нами приближенные расчеты.

Мы согласны, что несколько необычно то, что, исходя из приведенного ряда пассивности, магний имеет более высокую степень пассивности, чем никель. Однако, если степень пассивности отождествлять не со значением абсолютной устойчивости, а с величиной повышения устойчивости от анодного торможения, то в этом случае в большей степени пассивности магния не будет ничего несообразного. В этом же ряду магний имеет также и большую степень пассивности, чем более устойчивая медь, хотя едва ли кто-либо из коррозионистов будет сомневаться в том, что устойчивость меди объясняется не ее высокой пассивностью, а в первую очередь ее высокой термодинамической устойчивостью. В данном случае высокая степень пассивности магния указывает только на то, что если бы он не имел высокой пассивируемости (высокой анодной поляризуемости), то коррозия магния в десятки или сотни раз была бы более высокой, чем это наблюдается на опыте в данных условиях.

Г. В. Акимов в основу определения пассивности кладет скачкообразное изменение коррозионной устойчивости. Однако уже простейшие известные факты противоречат этому. Действительно, железо в азотной кислоте с увеличением ее концентрации достаточно резко перехо-

дит в пассивное состояние. Но в водных растворах бихромата, нитрата или нитрита калия, являющихся, как известно, также пассиваторами, то же железо, при увеличении концентрации этих солей переходит в пассивное состояние постепенно. Мы уже объяснили причину этого явления в одной из своих последних работ [6]. Таким образом, можно заключить, что существуют не только крайние степени активного или полного пассивного состояния, но и все промежуточные случаи частичной пассивности. Скачкообразное возникновение повышенной устойчивости является только частным случаем установления пассивного состояния.

Нам кажется, что связывать пассивность с действием только «энергичных» окислителей, как это делает в своем определении Г. В. Акимов, не совсем правильно. Понятие энергии окислителя в статье Г. В. Акимова дано несколько неопределенно. Под энергичностью окислителя обычно принято подразумевать величину окислительно-восстановительного потенциала. Однако много таких случаев, когда очень сильные окислители (напри-

мер персульфат аммония, перманганат калия) не вызывают пассивирования железа или пассивируют его слабее, чем менее энергичные окислители (например, хромат-ион или растворенный в электролите кислород). Более того, можно полагать, что в случае наиболее склонных к пассивированию металлов (например, для алюминия) даже простая вода, не содержащая кислорода и окислителей, может вызывать частичную пассивность активированного металла.

В результате проведенного обсуждения мы еще более убежденно считаем, что предложенное нами определение пассивности металлов наиболее глубоко вскрывает смысл пассивного состояния, хорошо согласуется с более рациональной трактовкой явления пассивности и, кроме того, позволяет провести приближенный или, при условии построения поляризационных диаграмм коррозии, также и более точный количественный расчет пассивности. Мы полагаем, что подобное определение пассивности может служить правильной ориентацией для дальнейших научных исследований в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР (1945).
2. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат (1946).
3. Г. В. Акимов, В. П. Батраков, Г. Б. Кларк, З. А. Вруцевич, И. Л. Розенфельд, Е. Н. Палеолог, А. И. Голубев, Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, Оборонгиз (1950).
4. Г. В. Акимов и Н. Д. Томашов, Журнал физической химии, 8, 623 (1936); 10, 43 (1937); 12, 414 (1938).
5. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР (1947).
6. Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, Металлургиздат (1952).
7. Н. Д. Томашов, Доклады АН СССР, 9, 791 (1946).
8. Н. Д. Томашов, Заводская лаборатория, XVII, 10, 1207 (1951).

ОТ РЕДАКЦИИ

Вопросы по определению пассивности металла и мере пассивности всесторонне освещены с различных точек зрения, которые можно считать дискуссионными.

Заключившая на этом обсуждении вопроса, редакция рассчитывает, что в дальнейших научных исследованиях будут учтены материалы дискуссии между проф. Н. Д. Томашовым и чл.-корр. АН СССР Г. В. Акимовым.

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ЗАВОДСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО ЗАВОДА

Фотоколориметрический метод анализа в заводских лабораториях машиностроительных заводов является методом, дающим чрезвычайно большой эффект в снижении стоимости и сокращении времени анализов, а также в экономии реактивов и электроэнергии.

Введение микроанализа с помощью фотоколориметрии увеличивает производительность лаборатории. Повышается культура анализов, что меняет облик самой лаборатории.

В 1951 г. наша лаборатория освоила и применила для повседневной работы фотоколориметрическую методику анализа на фотоэлектроколориметре ФЭК-М.

Стоимость анализа на кремний в чугунах и сталях по сравнению со стандартным химическим методом сократилась в 12 с лишним раз (с учетом экономии электроэнергии). Время одного анализа уменьшилось в 8 раз. Для проведения анализа этим методом требуется навеска в 30 раз меньше.

Также эффективна замена химического способа определения фосфора фотоколориметрическим.

Нами разработаны и освоены фотоколориметрические методы определения кремния в силуминах и кремнистых латунях, определения никеля в никелевом электролите.

Успех при освоении и разработке фотоколориметрических методов во многом зависит от удачной конструкции имеющегося у нас фотоколориметра ФЭК-М*. Этот прибор по праву считается лучшим среди приборов этого назначения.

Конструкция фотоколориметра ФЭК-М портативна, проста и удобна в обращении, надежна в отношении точности результатов. Для работы на нем не требуются специалисты особой квалификации.

В условиях эксплуатации прибора в заводской лаборатории замечены

следующие незначительные недочеты, которые желательно учесть при дальнейших выпусках этого очень ценного прибора.

1. При установке кювет в фотоколориметр приходится браться за их рабочую поверхность, т. е. за стенки, через которые проходит луч света. Следы от пальцев даже при осторожной установке кювет оставляют отпечаток, что при анализе слабоокрашенных растворов дает заметную ошибку.

Высота кювет сделана такой, что требуется заполнять их почти до края. Это приводит к обливанию стенок кювет раствором и требует длительного просушивания и протирания стенок. Необходимо увеличить высоту кювет с тем, чтобы испытуемый раствор наливался до уровня, намеченного риски. За верхнюю часть кюветы, выше риски, можно будет браться пальцами при установке кювет, не касаясь рабочей части кюветы.

2. Узел нейтральных клиньев имеет две рукоятки, вынесенные на переднюю панель прибора. Усилие, необходимое для их поворота, очень незначительно.

В процессе работы бывают случаи, когда после установки узла нейтральных клиньев работающий на приборе сбивает настройку узла, нечаянно дотронувшись рукавом халата до рукояток. Необходимо сделать ограждение, предохраняющее рукоятки узла нейтральных клиньев от случайных прикосновений и поворотов.

3. При массовых определениях ряда элементов на одном приборе необходимо рукоятки узла нейтральных клиньев проградуировать, с тем чтобы при выключенном гальванометре лаборанту было известно, при каком приблизительно положении узла нейтральных клиньев проводится тот или другой анализ. Окончательное положение узла следует определять с помощью гальванометра обычным порядком. При отсутствии

* Заводская лаборатория, XVII, 6, 637 (1951).

градучировки определенное одного элемента вслед за другим даже при положении переключателя I вызывает резкое отклонение стрелки гальванометра. Стрелка «бьется»; что

сказывается на сроке службы гальванометра.

*Начальник центральной лаборатории
завода В. П. КУЛЕБИНА*

О ПОВЫШЕНИИ КВАЛИФИКАЦИИ РАБОТНИКОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

В статье М. Т. Козловского (Заводская лаборатория, № 8, 1951 г.), правильно отмечается необходимость улучшения подготовки химиков-аналитиков для промышленности. Параллельно с обсуждением этого вопроса следует поставить вопрос о плановых мероприятиях по повышению квалификации уже работающих аналитиков.

В связи с быстрым развитием усовершенствованных методов анализа (таких, как полярография, спектральный анализ и др.) и внедрения их в практику работы производственных лабораторий возникает

настоятельная необходимость в обучении аналитиков, окончивших вузы или техникумы много лет назад, приемам работы по новым методам.

Особенно это относится к аналитикам, работающим на периферийных предприятиях.

Учитывая крупное значение для промышленности улучшения качества работы аналитиков, необходимо периодически направлять аналитиков для усовершенствования в аналитические лаборатории соответствующих институтов или наиболее передовых заводов.

Инж. Т. И. МОЛДАВЕР

ОТ РЕДАКЦИИ

Редакция считает, что поднятый г. Молдавером вопрос о необходимости периодического повышения квалификации аналитиков вполне правилен.

Курсы по полярографии, коррозии, хроматографии организованы при Университете физико-химии и химической технологии им. Н. Д. Зелинского, периодически организуются курсы по спектральному анализу при ВНИТО металлургов. Однако сеть обучения работников заводских лабораторий должна быть значительно расширена.

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

А. Н. ЗАЙДЕЛЬ, В. К. ПРОКОФЬЕВ
и С. М. РАЙСКИЙ, «Таблицы спектральных
линий», Гостехтеоретиздат, М. — Л.
560 стр. (1952), тираж 7000

Таблицы спектральных линий, наряду с их атласами, являются необходимой принадлежностью каждой спектрально-аналитической лаборатории.

До последнего времени в нашем распоряжении имелись таблицы, вышедшие в 1938 г. под редакцией С. Л. Манделштама и С. М. Райского, и ограниченное количество экземпляров таблиц, составленных Гаррисоном. Таблицы Манделштама и Райского в значительной степени устарели. Они содержат всего около 20000 линий. Составлены они путем компиляции несколько ранее опубликованных таблиц и поэтому не свободны от противоречий.

Таблицы Гаррисона содержат длины волн¹ 100000 линий. Однако в условиях работы большинства лабораторий эта полнота является их крупным недостатком. Действительно, включение в эти таблицы, например, 30000 линий редкоземельных элементов, с которыми приходится встречаться лишь отдельным спектроскопистам, значительно перегружает таблицы и затрудняет нахождение линий более распространенных, технически важных элементов.

«Таблицы спектральных линий», составленные А. Н. Зайделем, В. К. Прокофьевым и С. М. Райским, разделены на три части.

В первой части указаны в порядке убывания длин волн около 40000 спектральных линий, расположенных в области от 8000 до 2000 Å, 60 распространенных и технически важных элементов. Для 39 наиболее важных из них, таких, как алюминий, вольфрам, железо, магний, медь, никель, углерод, цинк и др., приведены все содержащиеся в таблицах Гаррисона линии. Для 21 элемента (барий, германий, селен, тантал, цезий и т. п.) линии приведены со значительным сокращением за счет слабых линий. Линии 33 элементов — редких земель, радиоактивных элементов, инертных газов и галоидов — вовсе исключены из первой части таблиц.

Подобный отбор линий позволил сократить объем первой части почти на две трети по сравнению с таблицами Гаррисона. Здесь нельзя согласиться лишь с исключением линий аргона, которые в качестве «линий воздуха» могут появляться в искровых спектрах.

¹ Кстати, длины волн в таблицах Гаррисона не приведены к пустоте, как это утверждается в предисловии.

Помимо значений длин волн для каждой линии указаны в условных единицах значения их интенсивностей в дуге, искре и разрядной трубке.

Весьма положительным является то, что все значения длин волн в этой части согласованы между собой, так как являются результатами промеров на специально сконструированном регистрирующем компараторе. Это обстоятельство, вообще говоря, еще не гарантирующее правильности абсолютных значений длин волн, обеспечивает во всяком случае меньшую вероятность противоречий внутри таблицы.

Однако в таблицах все же имеется ряд упущений. Пропущен ряд весьма ярких и важных с аналитической точки зрения линий, например линия Ti 2516,0 Å (интенсивность — 10 по Манделштаму и Райскому), налагающаяся на аналитическую линию Si 2516,12 Å.

Не включены в таблицы линии двукратно и выше ионизированных атомов. Между тем многие из них играют существенную роль в спектрально-аналитической практике, например, единственно пригодная для определения углерода в сталях линия CIII 2296,86 Å.

Общеизвестно, что оценки относительных интенсивностей имеют в значительной степени ориентировочный характер из-за зависимости их от условий разряда. Поэтому нельзя требовать полного совпадения этих оценок с наблюдаемыми. Однако только явной ошибкой можно считать то обстоятельство, что «последней» линии Al II 2816,178 Å приписана нулевая (!) интенсивность в дуге и искре.

Вторая часть таблиц содержит сгруппированные по элементам значения длин волн спектральных линий всех известных в настоящее время элементов периодической системы Менделеева. В ней, так же как и в первой части, помимо длин волн линий указаны их относительные интенсивности, а также (примерно для 75% всех линий) потенциалы возбуждения. Последнее обстоятельство весьма полезно, так как значительно облегчает подбор так называемых «гомологических» пар аналитических линий. Насколько нам известно, до сих пор систематизированных публикаций потенциалов возбуждения не производилось.

Всего во второй части приведено около 25000 линий, в число которых включены также ряд линий, расположенных в инфракрасной (до 100000 Å) и коротковолновой ультрафиолетовой (вакуумной, до 100 Å) области. Включены также отсутствующие в первой части наиболее яркие

линии двукратно и даже трехкратно ионизованных атомов.

Из пояснительного текста к таблицам неясно, чем руководствовались авторы при выборе линий, включаемых в этот раздел. Общее число линий примерно вдвое меньше, чем в первой части. По отдельным же элементам соотношение числа линий, входящих в первую и вторую части (для одной и той же группы элементов из числа указанных выше), колеблется в весьма широких пределах; например, для кобальта в первой части приведено 1500 линий, во второй — 920 линий, в то время как для молибдена соответственно — 3900 и 300.

Третья часть, самая небольшая по размерам, содержит ряд вспомогательных таблиц. В нее входят периодическая таблица элементов Д. И. Менделеева, таблицы чувствительных линий элементов, расположенных в порядке длин волн и элементов, таблица наиболее для интенсивных линий, расположенных в коротковолновой области, таблица ионизационных потенциалов атомов и ионов, таблица некоторых основных физических характеристик элементов и их оксидов, таблица последовательности появления спектров в угольной дуге и ряд других.

Таким образом, помимо таблиц, содержащих в том или ином виде данные о длинах волн, приводится ряд вспомогательных таблиц, полезных при проведении спектрального анализа.

Однако, нам кажется, что третью часть следовало бы значительно расширить за счет ряда таблиц, представляющих интерес не меньший, чем включенные в нее. Так, например, наряду с таблицей линейной дисперсии отечественных спектрографов следовало бы дать таблицу их разрешающей способности, ибо, как известно, одна линейная дисперсия еще не определяет полностью аналитических возможностей прибора. Очень полезны были бы также таблицы поправок на фон в спектре, подобные приведенным в книге В. К. Прокофьева «фотографические методы спектрального анализа», и многие другие.

Неприятное впечатление производят встречающиеся расхождения некоторых

данных, приведенных в этой части, с данными, приведенными раньше. Так, например, для линий Al II 6243,36; Al II 6231,76; Al II 2816,178 и Al II 2631,553 в списке чувствительных линий указаны интенсивности, отличающиеся от приведенных в первой части.

Следует указать на большое количество опечаток. В конце книги приведен список замеченных опечаток, занимающий целую страницу. А сколько их осталось незамеченными? Опечаткам вообще не место в советской книжной продукции, но особенно они недопустимы в подобного рода справочных изданиях, каждая ошибка в которых может стать источником больших недоразумений и обесценить результаты длительной работы.

Неудовлетворительно также качество бумаги. Следует иметь в виду, что таблицы спектральных линий являются для спектроскописта-практика не столько эпизодически применяемым справочником, сколько повседневным рабочим инструментом. При проведении качественного анализа книга эта буквально не выпускается спектроскопистом из рук. Это требует для напечатания книги особо прочной бумаги. Между тем в данном случае применена обыкновенная бумага среднего качества, отнюдь не рассчитанная на столь интенсивную эксплуатацию.

Поскольку таблицы являются рабочей книгой, они должны быть изданы удобным форматом и объемом. Однако, имея объем 550 стр. и вес более килограмма, книга явно громоздка и неудобна. Таблицы следовало издать в двух томах, посвятив один том первой части, а второй — двум остальным.

Учитывая развитие применения спектрального анализа за последние годы, можно полагать, что в недалеком будущем потребуется новое издание этой книги. Будем надеяться, что авторы устранят при этом отмеченные выше недостатки книги, а издательство коренным образом улучшит ее оформление.

В. Г. КОРИЦКИЙ

(Московский институт стали
имени И. В. Сталина)

НОВЫЕ КНИГИ, СТАНДАРТЫ И ДИССЕРТАЦИИ ПО ВОПРОСАМ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Бабко, А. К., Пилипенко, А. Т. Колориметрический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1951. 408 с. Рец. В. И. Кузнецов — Журнал аналитической химии, 1952, вып. 1, с. 67—68.

Цитович, И. К. Анализ инсектицидов и фунгицидов. М.—Л., Госхимиздат, 1952, 328 с. с черт. 3000 экз. 14 р. 80 к. Библиогр.: с. 327—28.

Бокий, Г. Б., Порай-Кошиц, М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Учебное пособие для вузов. М., Изд-во Московского ун-та, 1951. 430 с. с илл., табл.

Теория структуры кристаллов Е. С. Федорова. Рентгеновские лучи и кристаллы. Исследование симметрии и типа решетки кристалла.

Давыдов, А. Л., Вайсберг, З. М. Фотоэлектрические методы анализа черных, цветных металлов и руд. Киев, Изд-во Акад. наук УССР, 1952. 35 с., илл., табл. (Акад. наук УССР. Ин-т физич. химии им. Л. В. Писаржевского). Библиогр.: 11 назв.

Руководство к пользованию прибором А. Л. Давыдова и инструкции к определению кремния, фосфора, молибдена, ванадия, никеля, хрома, меди, углерода, ниобия и железа.

Комаровский, А. Г. Анализ жаропрочных сплавов спектральным методом. М., Машгиз, 1952. 32 с. с илл. (Мин-во тяжелого машиностроения СССР. ЦНИИТМАШ). Библиогр.: 21 назв.

Метод количественного спектрального определения разных элементов в жаропрочных сплавах и сложных легированных сталях.

Новые методы контроля и анализа в металлургическом производстве. Под ред. К. И. Гостева. М., Оборонгиз, 1951. 30 с. с илл., табл. (Материалы по обмену производственно-технич. опытом). Библиогр. в конце статей.

Методы контроля и анализа стали и шлака.

Новые методы химического анализа сталей и сплавов. Сборник статей. М., Оборонгиз, 1952. 60 с. (Мин-во авиац. пром-сти СССР. 160). Беспл.

Спицын, Н. И. Количественный химический анализ полумикрометодом. М., 1951. 38 с. (Мин-во высш. образования СССР. Моск. геол.-развед. ин-т имени С. Орджоникидзе). 150 экз. Беспл. Стеклогр. изд.

Терминология физико-химического анализа. Ч. 1. М., Изд-во Акад. наук СССР, 1951. 34 с. (Акад. наук СССР. Комитет технич. терминологии. Вып. 6).

Свиридова, З. А. Лабораторные работы по физическим методам испытания стали. Под науч. ред. Н. Т. Гудцова. М., 1951. 95 л. с черт. (Моск. ордена Трудового Красного Знамени ин-т стали имени И. В. Сталина. Кафедра металловедения и терм. обработки). 100 экз. Б. ц.

На правах рукописи.

Стеклогр. изд.

Шкала для колориметрического определения концентрации водородных ионов (рН). Л., Гидрометеоздат, 1952. 12 с. с илл. (Гл. упр. гидрометеорол. службы при Совете Министров СССР. Гос. ордена Трудового Красного Знамени гидроин-т). 300 экз. Беспл.

Чулошников, М. И. Испытательная машина ИМ-12А. Под ред. И. В. Кулянцева. М., Машгиз, 1951. 24 с. с илл. (Мин-во тяжелого машиностроения СССР. Центр. н.и. ин-т технологии и машиностроения ЦНИИТМАШ).

Абрамсон, Д. С., Рабинович, Н. Я. Контроль качества защитных и декоративных покрытий. М., Машгиз, 1952. 64 с. (Всесоюз. научн. инж.-техн. о-во машиностроителей. Моск. отд-ние Ком. по качеству продукции в машиностроении. Заоч. семинар по качеству продукции. Вып. 15). 2000 экз. Беспл. Библиогр.: с. 62 (13 назв.).

Райбман, Н. С. Статистические методы анализа и контроля (промышленной) продукции. Уфа, 1951 (Всесоюз. науч. инж.-техн. о-во машиностроителей «ВНИТОМАШ». Башкир. респ. отд-ние. Секция по стат. методам анализа и контроля. В помощь слушателям семинара). Вып. 2. Статистические методы текущего контроля. 70 с. с граф. 500 экз. Без цены. Библиогр.: с. 65 (13 назв.).

ИНСТРУКЦИИ

Инструкция по определению железа в стекле и сырьевых материалах. Сост. Е. Д. Гомбарг. М., Промстройиздат, 1952. 24 с. с илл. (Мин-во пром-сти строит. материалов СССР. Техн. совет и Техн. упр. Центр. бюро техн. информации. Руководящие указания). 1000 экз. Беспл.

Инструкция по просвечиванию рентгеновскими и гамма-лучами сварных соединений. М.—Л., Госэнергоиздат, 1952. 20 с. с черт.; 3 л. илл. (Мин-во электростанций СССР. Глав. гос. инспекция Котлонадзора). 5000 экз. 85 к.

Инструкция по ускоренному анализу сульфата натрия (макрометод). Сост. О. В. Красновский. М., Промстройиздат, 1952. 12 с. (Мин-во пром-сти строит. материалов СССР. Техн. совет и Техн. упр. Центр. бюро техн. информации. Руководящие указания). 1000 экз. Беспл.

СТАНДАРТЫ¹

ГОСТ 1380—42. Баббиты оловянистые. Методы хим. анализа. Взамен ОСТ

¹ Вновь изданные стандарты и переиздания ранее утвержденных можно получить через Технические Управления Министерств.

НКТП 2721 в части методов хим. анализа. Срок введения I/IV 1942 г. 13 с. 55 к. Перезд.

ГОСТ 2076—48. Свинец. Методы хим. анализа. Взамен ГОСТ 2076—43. Срок введения I/X 1948 г. Перезд. 1951 г. 36 с. с черт. 1 р. 35 к.

ГОСТ 2178—43. Кремний кристаллический. Методы хим. анализа. Срок введения I/X 1943 г. 4 с. 15 к. Перезд.

ГОСТ 2247—43. Концентрат оловянный. Методы хим. анализа. Срок введения I/II 1944 г. 31 с. с черт. 1 р. 20 к. Перезд.

ОСТ 2987. Припой серебряные. Методы анализа. Срок введения I/VIII 1931 г. 1 с. 10 к. Перезд.

ОСТ 3956. Медь марганцовистая. Методы анализа. Срок введения 15/I 1932 г. 8 с. 30 к. Перезд.

ГОСТ 6055—51. Вода. Методы хим. анализа. Единица измерения жесткости. Срок введения I/IV 1952 г. (1952). 1 с. 5000 экз. 10 к.

ГОСТ 6105—52. Угли каменные, бурые и антрацит. Методы отбора и раздела товарных проб и лабораторных испытаний. Взамен ОСТ 10602—39. Срок введения I/IV 1952 г. 10 с. с черт. 4000 экз. 40 к.

ОСТ НКТП 7657/653. Медь кремнистая. Хим. анализ. Срок введения I/II 1935 г. Перезд. 1951 г. 10 с. 40 к. Перезд.

ОСТ НКТП 7658/654. Метод ускоренного определения олова в бронзах, медно-цинковых сплавах и меди красной (включая сплавы, содержащие большое количество железа). Хим. анализ. Срок введения I/I 1935 г. 2 с. 10 к. Перезд.

ГОСТ 3242—46. Металлы. Методы контроля качества сварных соединений стальных листов и труб толщиной до 4 мм включительно. Срок введения I/I 1947 г. 16 с. с черт. 5000 экз. 60 к. Перезд.

ГОСТ 6059—51. Лаки и краски. Методы испытаний. Определение количества твердого вещества и пленкообразующего в красках. Взамен ОСТ 10086—39 в части МИ 7. Срок введения I/V 1952 г. (1952). 3 с. 5000 экз. 15 к.

ГОСТ 6032—51. Сталь. Методы испытания на межкристаллитную коррозию. Срок введения I/IV 1952 г. 5 с. с илл. 8000 экз. 55 к.

ГОСТ 2409—44. Материалы огнеупорные. Методы испытаний. Определение водопоглощения, пористости и объемного веса. Взамен ОСТ НКТП 3267, разд. VII. Срок введения I/V 1944 г. 6 с. с черт. 25 к. Перезд.

ГОСТ 1929—51. Масла смазочные. Методы определения вязкости при низкой температуре. Взамен ГОСТ 1929—42 и ГОСТ 3336—46. Срок введения I/V 1952 г. 18 с. с черт. 6000 экз. 70 к.

Методы механических испытаний металлов. Гос. общесоюзные стандарты. Изд. официальное. М., Стандартгиз, 1952. 147 с. с черт. 8000 экз. 5 р. 55 к.

ДИССЕРТАЦИИ

Ветров, А. С. Меркурометрия в объемном анализе. Автореферат на соискание учен. степени доктора хим. наук. М., 1952. 13 с. (Науч.-исслед. ин-т химии при Моск. ордена Ленина гос. ун-те им. М. В. Ломоносова), 100 экз. Без цены.

На правах рукописи.

Зенин, А. А. Методика определения фтор-иона при гидро-химическом анализе. Автореферат дисс. на соискание ученой степени кандидата хим. наук. Новочеркасск, 1951. 12 с. (Акад. наук СССР. Гидрохим. ин-т). 100 экз. Беспл.

На правах рукописи.

Яшина, М. Н. Объемные методы определения никеля. (Автореферат дисс. работы на соискание учен. степени кандидата хим. наук). Горький, 1952. 10 с. (Мин-во мор. флота СССР. Одесское высшее мореходное училище). 100 экз. Без цены.

Ефименко, Л. С. Физико-химическое исследование водной системы сульфатов натрия и магния по электропроводности, вязкости и плотности. Автореферат, дисс., представл. на соискание учен. степени кандидата хим. наук. М., 1952. 12 с. с черт. (Ин-т общей и неорганич. химии им. Н. С. Курнакова Акад. наук СССР). 150 экз. Беспл.

Медведева З. С. Применение исследования электродвижущих сил и анодного поведения двойных металлических сплавов в качестве метода физико-химического анализа. Автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химич. наук. М., 1952. 16 с. (Ин-т общей и неорганич. химии им. Н. С. Курнакова Акад. наук СССР). 150 экз. Беспл.

Турсунов, А. В. Магнитометрическое определение файалита в агломератах железных руд. Автореферат дисс. работы на соискание ученой степени кандидата техн. наук. Сталино, 1951. 12 с. (Мин-во высш. образования. Донецк. ордена Трудового Красного Знамени индустр. ин-т им. Н. С. Хрущева). 100 экз. Без цены.

Копачкий, Н. А. Метод микротвердости и его применение к исследованию физического состояния поверхностных слоев твердых тел. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-матем. наук. Л., 1952. 71 с. (МП СССР. Ленингр. гос. пед. ин-т им. А. И. Герцена). 130 экз. Без цены.

Шкалик, М. С. Исследование износостойкости серого чугуна со сфероидальным графитом при трении скольжения. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата техн. наук. М., 1952. 6 с. (М-во высшего образования СССР. Моск. ордена Трудового Красного Знамени высш. техн. училище им. Баумана. Кафедра оборудования и технология литейного производства). 100 экз. Без цены.

Стеклографир. изд. на правах рукописи.

Эргард Викторович БРИЦКЕ

К 75-летию со дня рождения



Эргард Викторович Бричке является одним из крупнейших ученых нашей страны, имя его широко известно среди работников институтов и заводских лабораторий.

Э. В. Бричке родился в 1877 г. Детство и юность он провел в Симбирске и Казани. В 1903 г. Эргард Викторович кончает Рижский политехнический институт. В 1910 г. он избирается профессором этого института.

После Великой Октябрьской социалистической революции Э. В. Бричке был профессором Московского высшего технического училища и Московского института народного хозяйства.

Вместе с проф. Я. В. Самойловым и акад. Д. Н. Прянишниковым Эргард Викторович организует Научно-исследовательский институт по удобрениям и вскоре совместно с минералогами — Институт прикладной минералогии и металлургии.

Э. В. Бричке был заместителем председателя Комитета по химизации народного хозяйства при Совнарком СССР, членом коллегии Научно-технического управления ВСНХ, вице-президентом Академии наук СССР и организатором ее технического отделения.

В годы Великой Отечественной войны Э. В. Бричке ведет активную работу по мобилизации природных ресурсов Урала и Казахстана.

В настоящее время Э. В. Брицке — член президиума Академии наук СССР, заместитель председателя Совета по изучению производительных сил при Академии наук СССР.

Сочетание глубоких теоретических исследований с практикой отличает всю научную деятельность Э. В. Брицке. Им проведены многочисленные исследования в области металлургии и химии.

Работы Э. В. Брицке по исследованию в области гетерогенных равновесий и по установлению физических и термодинамических констант металлов и их соединений, работы по изучению физического строения силикатных расплавов имеют существенное значение в развитии теории и практики металлургических процессов.

Непрерывно связано с именем Эргарда Викторовича Брицке развитие отечественной промышленности минеральных удобрений, производства фосфорной кислоты, промышленной переработки титаномагнетитов и других видов минерального сырья.

Очень большое внимание уделено Э. В. Брицке организации контроля производства. При его активной помощи в промышленности получили развитие физико-химические и физические экспрессные методы контроля производства.

Э. В. Брицке в годы войны возглавлял работу по отбору и унификации методов анализа черных металлов, ферросплавов, руды, кокса, огнеупоров. Эта работа, реализованная Министерством черной металлургии, сыграла важную роль в обеспечении высокого качества металла.

Имя Эргарда Викторовича Брицке особенно близко коллективу авторов, читателей и редакторов нашего журнала. По инициативе Э. В. Брицке в 1932 г. был организован журнал «Заводская лаборатория». В течение многих лет Эргард Викторович был редактором нашего журнала и сейчас, являясь членом Научно-редакционного совета, продолжает принимать участие в его работе.

Направление и основное содержание журнала по пропаганде на его страницах экспрессных методов анализа, новейших методов лабораторного контроля и исследования непосредственно связано с активной ролью Эргарда Викторовича Брицке как первого редактора журнала «Заводская лаборатория».

Научная работа Э. В. Брицке всегда направлена на то, чтобы поднять уровень научного исследования и поставить достижения науки на службу социалистической индустрии.

Наше правительство высоко оценило заслуги Эргарда Викторовича Брицке, — ему присвоено звание лауреата Сталинской премии, он награжден двумя орденами «Красного Знамени», орденом «Красная Звезда» и медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941—45 гг.».

Разносторонняя высокая культура, поддержка всего нового и передового в технике завоевали Э. В. Брицке заслуженную признательность работников институтов и заводов.

Желаем Эргарду Викторовичу здоровья, долгих лет жизни и плодотворной творческой работы на пользу нашему социалистическому Отечеству.

НАУЧНО-РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ
ЖУРНАЛА «ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ»