

*Пролетарии всех стран, соединяйтесь!*

# 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

9

1952  
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

# СОДЕРЖАНИЕ

Ю. А. Клячко — Развитие аналитической химии в СССР в 1951 г. .... 1027

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

К. А. Снесарев и М. Т. Воробьева — О точности фотозлектроколориметрического метода оптической компенсации . . . . .	1050
Б. Э. Резник и Р. Е. Длугач — Фотокolorиметрические методы определения кобальта . . . . .	1056
К. В. Яцимирский и Ф. Д. Каширина — Колориметрическое определение кобальта в виде рубаната . . . . .	1060
Ю. И. Усатенко, Е. И. Гренберг и В. М. Копелиович — Фотокolorиметрическое определение алюминия в сталях реагентом стилибазо без предварительного отделения железа . . . . .	1063
В. М. Тараян и Е. Н. Овсейн — Меркурометрическое определение золота и церия . . . . .	1066
Ю. С. Дячиков — Полярграфический анализ на фоне расплавленных хлоридов и силикатов . . . . .	1070
И. А. Коршунов и З. Б. Кузнецова — Полярграфическое определение эфиров органических кислот . . . . .	1075
С. М. Рабовская и А. С. Андреев — Определение малых количеств таллия в металлургическом кадмии . . . . .	1079
С. П. Шайкинд и Г. Е. Глезина — Полярграфическое определение таллия . . . . .	1081
З. С. Мухина — Полярграфический метод анализа магния и его сплавов . . . . .	1084
С. В. Сявцилло и Б. М. Лускина — Определение малых количеств меди в сплавах алюминия с никелем . . . . .	1087
Е. П. Ожигов — Ускоренный хроматный метод определения свинца в рудах и продуктах их обогащения . . . . .	1088
И. М. Енгальчев и М. Д. Ефанова — Анализ кристаллического кремния . . . . .	1089
Е. С. Хорошая, А. А. Авилов, П. А. Алексеева и Т. А. Калашникова — Экспресс-метод определения зольности в различных материалах . . . . .	1090

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

И. А. Мещанинов и В. В. Рахманов — Ультразвуковой контроль котельных барабанов . . . . .	1092
Н. В. Химченко — Ультразвуковая дефектоскопия деталей сложной конфигурации . . . . .	1095
А. М. Левин — Измерение поверхностного натяжения стали методом максимального давления в пузырьках . . . . .	1101
Н. С. Гинкулова и Е. И. Федорова — Спектральный анализ быстрорежущей стали в дуге переменного тока с электроэрозийным отбором пробы . . . . .	1105
Л. Н. Филимонов — Замечания по поводу статьи Н. С. Гинкуловой и Е. И. Федоровой «Спектральный анализ быстрорежущей стали в дуге переменного тока с электроэрозийным отбором пробы» . . . . .	1108
Р. С. Пуркина и С. Н. Александров — Спектральное определение кобальта в растворах карбонил-кобальта . . . . .	1109

В. С. Комиссаренко — Количественное спектральное определение лития и натрия в растворах щелочей . . . . .	1110
В. В. Налимов и К. И. Ионова — Спектральный анализ кремнистой латуни в ультрафиолетовой области спектра на содержание цинка и кремния . . . . .	1111
В. Д. Писарев и Т. А. Иванова — Спектральный анализ натриевокальциевого баббита . . . . .	1112
Т. В. Быкова, В. И. Широков и Б. М. Яковлев — Спектрохимический анализ свинцовистого баббита . . . . .	1113
А. М. Борбат и М. С. Соскин — Определение толщины цинкового гальванопокрытия на стальноосне методом электродугового переноса . . . . .	1114
К. И. Корнишин — Тепловой метод определения толщины покрытий . . . . .	1116
Д. Н. Гаркунов — Метод исследования растекаемости масла на пористых поверхностях . . . . .	1118

## МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Г. И. Погодин-Алексеев и В. Д. Коновалов — Осциллографирование процессов ударного растяжения и изгиба . . . . .	1110
А. С. Аносов — Применение гидравлического пультаора для испытаний на выносливость сварных балок корабельного сечения . . . . .	1123
<b>О. И. Ромашук</b> — Новый способ построения диаграммы растяжения металлов при ударе . . . . .	1128
Н. К. Ипатов — Соотношение между числами твердости по Бринелю и Роквеллу для серого чугуна . . . . .	1133
М. П. Желдак — Влияние способа обработки поверхности образцов на результаты испытаний на усталость . . . . .	1135

## ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Л. А. Гончарский — Электронные индикаторы малых смещений . . . . .	1137
Б. А. Мейснер — Из практики работы с большой поляризационной установкой типа ИМАШ-КБ2 . . . . .	1141
Г. З. Зайцев — Защитное приспособление для маятниковых копров . . . . .	1143
С. Н. Бытко — Приспособления для испытания болтов и заклепок на разрыв . . . . .	1143
Р. М. Мхикян — Прибор для замера углов закручивания при кручении образца . . . . .	1145
А. А. Басов — Использование бленды рентгенового аппарата для установки удлиненной трубки . . . . .	1146
К. С. Кутателадзе, К. А. Кинклардзе и А. А. Чуприн — Калориметр для определения тепловых эффектов при затворении вяжущих веществ . . . . .	1146
И. Н. Бушмакин — Приборы для определения равновесия жидкость-пар . . . . .	1148
Е. С. Роскин — Метод экспериментирования в условиях, исключающих попадание кислорода воздуха . . . . .	1150

## КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

В. И. Титов — Рецензия на книгу «Методы ускоренного химического анализа» . . . . .	1153
--	------

## РАЗВИТИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СССР В 1951 ГОДУ

### Теория химического анализа

Основные работы по теории химического анализа проводились в 1951 г. в следующих направлениях:

а) общее учение об аналитических свойствах элементов;

б) состав аналитически важных химических соединений;

в) условия осуществления аналитически важных реакций.

К первому направлению относятся работы К. Б. Яцимирского [1, 2, 3] и Н. И. Блок [4]. Эти работы имеют целью установление теоретических принципов аналитической классификации элементов и предсказание аналитически ценных реакций.

Мы рассмотрим эти работы в специальной статье, посвященной связи теории аналитических процессов с периодической системой элементов.

Большое значение для аналитической химии имеет знание состава аналитически важных соединений; такое знание существенно и для практики и для теории анализа. В направлении изучения состава аналитически важных соединений в СССР плодотворно работает несколько научных школ. При этом используются как старинные методы выделения и изоляции изучаемых соединений, так и более передовые методы физико-химического анализа, позволяющие определять состав соединений в реальных условиях их получения и существования. Особенно интенсивную работу по физико-химическому анализу систем, имеющих значение в аналитической химии, ведут школы А. К. Бабко и И. В. Тананаева.

Сотрудники школы А. К. Бабко осуществляют физико-химиче-

ский анализ в растворах, пользуясь при этом, главным образом, методом определения оптической плотности растворов. В работе А. К. Бабко и О. Ф. Драко [5] изучены таким образом комплексные роданидные соединения кобальта и вольфрама, находящие применение в колориметрии. А. К. Бабко и А. И. Волковой [6] исследованы окрашенные перекисные соединения титана, ванадия, церия и молибдена. Авторы пришли к интересному результату, что обычный окрашенный комплекс титана имеет состав  $TiO(H_2O_2)^{+2}$ , а ванадия —  $[VO_x(H_2O_2)]^{+(5-2x)}$ . А. К. Бабко и Т. Н. Рычкова [7] изучили пирокатехинатные комплексы молибдена; в этой системе в зависимости от pH получается одно из двух возможных соединений — продуктов присоединения пирокатехина к молибдат-иону. А. Т. Пилипенко и Г. С. Лисецкая [8] определили состав тиомочевинного комплекса висмута, очень подходящего для колориметрического определения висмута в присутствии меди.

А. Т. Пилипенко и Г. И. Гридчина [9] провели очень подробное исследование молибденксантогенатного комплекса, установили его состав ( $Mo^v$ : ксантогенат = 1 : 2) и аналитические свойства.

И. В. Тананаев и М. А. Нехамкина [10] продолжили исследование систем двойных фторидов, которыми довольно давно первый из названных авторов начал свои работы в области физико-химического анализа. На этот раз был использован метод измерения электропроводности в растворах  $KF(NaF, AgF) - AlF_3 - H_2O$ . Авторы подтвердили ранее установленный состав осадка

криолита  $11\text{NaF} \cdot 4\text{AlF}_3$ ; для калия двойной фторид имеет состав  $2\text{KF} \cdot \text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

И. В. Тананаев и А. С. Козлов [11] изучили системы  $\text{CaSO}_4\text{—Li}_2\text{FeCu}_6\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{CdSO}_4\text{—K}_4\text{FeCu}_6\text{—H}_2\text{O}$ ; во второй из этих систем авторы нашли два двойных соединения. На основе этого исследования ими предложен новый объемно-аналитический метод определения калия.

Нам кажется в связи с этой интересной работой, что она, как и другие работы И. В. Тананаева в области физико-химического анализа систем, дающих осадки, выиграла бы в убедительности, если бы авторы применили специфические коллоидные измерения, по крайней мере в некоторой области системы, такие как определение знака заряда частиц, измерение величины поверхности. Хотя полученные в данной работе результаты довольно выразительны, но снова и снова возникает вопрос о том, не имеется ли здесь некоторого стехиометрически неопределенного адсорбционного взаимодействия и каковы его количественные рамки. Во всяком случае возникает вопрос, почему наибольшее коллоидообразование в изученной системе происходит как раз около стехиометрических соотношений реагентов, образующих предположенное двойное соединение. Некоторое значение имело бы также использование рентгеноструктурного анализа получаемых веществ. Наконец, безусловно необходимо было в этой работе непосредственное определение калия — в осадках или в растворах. Сложность возможных отношений при образовании таких осадков, как осадки ферроцианидов тяжелых металлов, может вполне быть сопоставлена с теми результатами, которые получены в упоминаемой далее работе В. И. Слищына и Е. А. Ипполитова.

Большое число работ в области установления состава ряда аналитически важных соединений проведено за рассматриваемый период харьковской школой аналитиков (Н. П. Комарь, Л. П. Адамович). Для этой школы характерно стремление к глубокому пересмотру прин-

ципальных основ обычно принятых методов установления состава соединений в растворах. Н. П. Комарь в ряде работ [12—15] подробно разобрал способ Остромысленского — Жоба, с помощью которого обычно устанавливается состав окрашенных соединений, спектрофотометрические методы определения коэффициентов молярного погашения и констант равновесия окрашенных соединений. В этих работах показано, что способ Остромысленского — Жоба в общем случае позволяет устанавливать не состав изучаемого комплекса, а соотношения молекулярных коэффициентов в уравнениях образования комплексов.

Н. А. Измайлов [16] также подверг теоретическому анализу некоторые вопросы физико-химического анализа двухкомпонентных систем в растворах и установил возможность суждения об изменении свойств комплексов по изменению цвета растворителя.

Практически Н. П. Комарь с В. Н. Толмачевым и др. [17, 18, 19] изучили состав и оптические свойства ряда комплексных соединений кобальта.

Очень интересную работу проделал Л. П. Адамович по исследованию хинализарин-бериллиевого комплекса [20]; им показано, что этот комплекс образован бериллием и хинализарином в молярном соотношении 1 : 1 и что аналитическое использование хинализарин-бериллиевого комплекса вряд ли целесообразно. Тем же автором исследован комплекс цинка с метилфиолетовым и роданидом [21], находящий применение при определении малых количеств цинка, а также реакция кадмия с р-нитробензодиаминоазобензолом («кадионом») [22]; выяснен адсорбционный характер этой реакции.

М. Е. Цимблер в серии работ провел исследование тартратных комплексов железа и кобальта [23, 24, 25], установил их состав и высказал общие принципиальные соображения о строении соединений металлов с оксикислотами, получающихся в присутствии щелочи.

В. И. Спицыным и Е. А. Ипполитовым [26] изучен состав фосфатов титана в различных условиях.

В этой работе принципиально важно то, что один и тот же состав фосфатов может быть получен как непосредственным взаимодействием ионов, так и путем адсорбции ионов фосфата на готовой титановой кислоте. Хотя авторы оставили без внимания вопрос о том, какой же по существу процесс происходит в том и другом случае, если он приводит к одинаковому результату, но во всяком случае получение псевдостехиометрических соотношений путем адсорбции само по себе очень интересно и соответствующие исследования желательно значительно углубить (ср. с этим и то, что сказано выше о работе И. В. Тананаева и А. С. Козлова).

А. М. Васильевым и В. И. Проухиной [27] проведено полярографическое исследование хлористых и бромистых комплексов кадмия и свинца.

Экспериментальные результаты этой работы интересны, но теоретическая трактовка чрезвычайно архаична.

Наконец, к этой же группе работ можно отнести статьи В. С. Сыромского и Б. В. Авилова [28], в которых изложены новые результаты исследований по окислительно-восстановительным явлениям в комплексных системах. Авторы изучили влияние комплексообразования на окислительные потенциалы в системах  $V^{+5}/V^{+4}$  и  $Sn^{+4}/Sn^{+2}$ , оценили состав некоторых образующихся комплексов, роль рН среды в изменении свойств этих комплексов и, наконец, в качестве вывода из теоретической части работы предложили потенциометрический метод определения  $Ti^{+3}$  в присутствии  $Sn^{+2}$ .

Третье основное направление теоретических работ — изучение условий осуществления аналитически важных реакций — тесно связано и часто неотделимо от предыдущего направления; оно представлено в 1951 г. рядом существенных работ.

Особо разносторонне исследованы условия получения различных осад-

ков, что имеет значение для целого ряда аналитических процессов, а не только для весового анализа. И. В. Тананаев совместно с И. Б. Мизецкой [29] начал интересную систематическую работу по изучению растворимости осадков методами физико-химического анализа путем построения пространственных диаграмм растворимости. Указанными авторами обследована диаграмма растворимости в системе  $PbSO_4—Li_2SO_4—MeNO_3$  ( $Me = Na, \frac{1}{2} Mg, \frac{1}{3} Al, \frac{1}{4} Th$ ) —  $H_2O$  и на этом основании дается классификация типов диаграмм растворимости. Аналогичные соображения развиты и А. К. Бабко [30]. Реальная диалектика отношений растворимости наиболее полно может быть вскрыта только методами физико-химического анализа.

Л. П. Адамович [31] опубликовал работу об оптимальных соотношениях объемов при реакциях осаждения. Второе сообщение того же автора по этому вопросу вышло ранее, и оно вызвало тогда некоторые критические замечания с нашей стороны. Сейчас, во изменение прежней точки зрения, необходимо отметить, что Л. П. Адамович представил убедительные доказательства того, какое действительное значение могут иметь соотношения объемов растворов осадителя и осаждаемого вещества. Им выведены формулы, определяющие оптимальные соотношения для реакций, приводящих к осаждению соединений различных типов. Конечно, не следует упускать из виду, что расчеты по этим формулам могут служить только в качестве очень ориентировочных прикидок, так как при выводе их происходит абстрагирование от целого ряда факторов (кинетика кристаллизации, коагуляция, температура и т. д.), резким образом определяющих условия и результаты процесса осаждения. Однако и в таком виде выводы Л. П. Адамовича представляют определенную ценность.

Н. П. Комарь [32], также теоретически рассмотрел вопрос об оптимальных условиях получения осадков, растворимых в избытке реак-

тива осадителя (например  $Al^{3+}$  с помощью  $OH^-$ ). Им получены формулы, позволяющие на основании значения  $PP$  осадка и константы диссоциации образующегося с избытком реактива комплекса, определить оптимальную концентрацию реактива, обеспечивающую наименьшую растворимость осадка.

Тесно примыкает к перечисленным работам статья И. М. Коренмана [33] об осаждении гидроокисей металлов в зависимости от  $pH$  раствора. Пользуясь также классическими представлениями закона действующих масс, И. М. Коренман вывел уравнение, связывающее степень осаждения металла и произведение растворимости гидроокиси с величиной  $pH$  раствора. Далее автор определяет из этого уравнения  $pH$  начала и  $pH$  конца осаждения любой гидроокиси, интервал между которыми он называет областью осаждения гидроокиси. При этих расчетах получается, например, что область осаждения любой гидроокиси типа  $Me(OH)_2$  охватывает 3 единицы  $pH$ ,  $Me(OH)_3$  — 2 единицы. Уравнения И. М. Коренмана позволяют также оценить условия фракционированного осаждения нескольких гидроокисей.

В этом месте нам представляется уместным заметить, что как И. М. Коренман, так и ранее упомянутые авторы (Н. П. Комарь, Л. П. Адамович) преувеличивают значение производимых ими расчетов и выведенных формул. Например, И. М. Коренман считает, что так как по его расчетам «область осаждения» сужается с увеличением валентности катиона, то «процессы осаждения  $Me(OH)_4$  при прочих равных условиях должны протекать более резко и быстрее, чем осаждение  $Me(OH)_2$  или  $Me(OH)$ ». Этот вывод не согласуется ни с практикой анализа, ни с более широкой теорией процессов образования осадков. Действительно, с увеличением валентности катиона обычно связано увеличение способности к коллоидообразованию соответствующей гидроокиси, что, конечно, ведет к уменьшению «резкости и быстроты» процесса осаждения. Сложный реаль-

ный процесс осаждения по самому своему существу не может быть исчерпывающе понят на основании одних лишь равновесных термодинамических отношений.

Более специальные вопросы растворимости рассмотрены в работах Ф. Г. Жаровского [34] и А. К. Бабко и П. Б. Михельсон [35]. Первый из названных авторов определил произведение растворимости при  $18-20^\circ$  ряда фосфатов и зависимость величины их растворимости от  $pH$  раствора. Бабко и Михельсон изучили растворимость диметилглиоксима в воде и в щелочах, а также рассчитали величину первой константы кислотной диссоциации этого вещества.

Наряду с реакциями осаждения довольно широко исследуются и условия осуществления реакций комплексообразования, а также других реакций, имеющих значение в аналитической химии.

В заключение этого раздела обзора нам хотелось бы обратить внимание читателей на еще одно новое направление в теории химического анализа: применение математических методов к вопросам нашей науки. В 1951 г. в этом направлении ряд работ опубликовал Н. П. Комарь [36—39] и Е. Г. Грачева [40]. Н. П. Комарь математически разобрал способы определения реальной чувствительности химических реакций на основании экспериментов в области так называемой «ненадежной реакции» и показал пути установления надежно открываемой концентрации в данных условиях; развитую теорию Н. П. Комарь подтвердил экспериментальными работами, проведенными им совместно с группой сотрудников. В этих работах установлена чувствительность реакций на сульфат-ион с барием, ферри-ион с роданидами, на аммиак — по запаху в различных условиях. Е. Г. Грачева сообщает о новых методах математической обработки данных химических анализов, позволяющих оценить воспроизводимость и погрешность последних с достаточной точностью при малом числе наблюдений.

Тщательно разработанные и общепринятые методы математической обработки данных аналитической химии должны значительно повысить объективную ценность и надежность как рядовых анализов, так и справочных характеристик.

### Физико-химические методы анализа *Полярография и амперометрическое титрование*

Большое число работ, посвященных этому физико-химическому методу, показывает, что полярография несомненно уже вышла за рамки так сказать «камерного» использования и становится действительно орудием массового применения.

Обзору работ по полярографии посвящена специальная статья Ю. С. Ляликова [41]. Поэтому мы сделаем лишь несколько отдельных замечаний.

Принципиальных вопросов полярографического анализа касаются работы М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой [42] и С. И. Ремпель и Э. М. Малковой [43]. Первые из названных авторов изложили снова (ср. прошлый наш обзор) некоторые результаты своих исследований по изменению полярографических волн вследствие адсорбционных процессов на ртути. Эти детальные исследования несомненно очень интересны и могут быть полезными для аналитиков-полярографистов.

Большая работа ведется в области использования твердых электродов в полярографическом анализе [44, 45, 46].

О. А. Сонгина, А. П. Войлошникова и М. Т. Козловский опубликовали серьезную работу по амперометрическому определению цинка, свинца, меди и кадмия ферроцианидным анодным методом с применением вращающегося платинового макроэлектрода [47]. Этот способ выгодно отличается от ферроцианидного способа восстановления на ртутном капельном электроде, ранее предложенного Н. Г. Човныком, тем, что определение можно вести в присутствии обычных гидрометаллургических концентраций ряда элементов. Определяются очень малые

концентрации (до  $10^{-6}$  моль/л). Попутно авторы сделали ряд интересных наблюдений о ферроцианидах тяжелых металлов, уделили большое внимание адсорбции на осадках, т. е. работа проведена ими квалифицированно и «со вкусом».

Использование твердых электродов в полярографическом и амперометрическом методах анализа заслуживает еще более усиленной разработки.

Остальные публикации в рассматриваемой области анализа можно разделить на работы по анализу неорганических веществ и по анализу органических и биохимически-активных веществ. При этом характерно, что все эти работы направлены на разрешение конкретных задач производственного контроля. Следует отметить, что в отдельных случаях опубликованные работы содержат противоречия. В частности, нет ясности в вопросе об электровосстановлении вольфрама. О. М. Полунина [48] излагает разработанную методику полярографического определения вольфрама, согласно которой восстановление этого элемента производится в среде HCl (1:1) при потенциале 0,40—0,45 в. Эта методика находится в странном противоречии с работой А. С. Тихонова и З. К. Гоман [49], которые сообщают, что восстановление вольфрама происходит только в 10-н. растворе соляной кислоты при потенциале полуволны 0,64 в. Редакции несомненно нужно было перед публикацией этих работ добиться некоторой ясности в этом вопросе.

### *Потенциометрия и другие электрометрические методы*

Потенциометрические методы анализа, разработанные в течение 1949—1950 гг., подробно освещены в очень обстоятельном и серьезном обзоре Л. И. Беленького [50]; в нем изложено основное содержание как отечественных, так и иностранных работ в этой области.

Из отдельных новых работ обращают на себя внимание прежде всего те, в которых применяются либо новые реактивы, либо имеется

своеобразный подход к решению сложной задачи. Так, В. М. Тараян и Е. И. Овсепян [51] применили для меркурометрического потенциометрического определения молибдена перхлорат закисной ртути, который оказался более благоприятным, чем нитрат. Одновременно эти авторы ввели в систему роданид-ионы, присутствие которых вследствие связывания в комплексы и  $\text{Hg}^{+2}$  и  $\text{Mo}^{+5}$  помогло передвинуть равновесный потенциал в нужную сторону. В этих условиях вольфрам не мешает, так как он не восстанавливается. Л. Я. Поляк [52] разработала способ потенциометрического определения кобальта в сложных сталях и сплавах на никелевой и кобальтовой основе в диапазоне от сотых долей процента и до 60% Со. Большая точность и быстрота анализа достигнуты применением обратного титрования избыточного феррицианида калия.

А. И. Бусев [53] предложил метод потенциометрического определения висмута с помощью раствора соли двухвалентного хрома в солянокислой среде и установил условия, при которых реакция восстановления висмута до металлического протекает стехиометрически. При этом ценным является то, что свинец не восстанавливается в указанных условиях и не мешает определению висмута.

Трудную задачу потенциометрического определения сульфита, тиосульфата и сульфида в их смесях разрешил А. Д. Миллер [53 а] путем аргентометрического титрования сульфида с серебряно-сульфидным индикаторным электродом и последовательного иодометрического титрования тиосульфата и сульфита с платиновым электродом. При этом разделение тиосульфата и сульфита достигается посредством связывания сульфита в слабокислой среде бензальдегидом и разрушения альдегидсульфитного соединения после оттитровывания тиосульфата.

А. А. Щербаков провел серьезное исследование литого сурьмяного электрода в условиях непрерывного измерения рН [54]. Это исследование, в результате которого устано-

влены необходимые меры для обеспечения воспроизводимости потенциала электрода, имеет значение при использовании литого сурьмяного электрода в автоматических и полуавтоматических потенциометрических приборах.

Из работ по другим электрометрическим методам следует указать на исследование А. П. Торопова и Г. Б. Пасовской по кондуктометрическому титрованию магния щелочами [55]. С целью исключения заметной положительной ошибки, объясняемой адсорбцией реагента на поверхности образующегося осадка, авторы добавляют к щелочи азокраситель, вытесняющий из сорбционного слоя ионы реактива.

Некоторое внимание заслуженно было уделено новому электрометрическому методу анализа — кулонометрии, предложенному впервые в 1938 г. советским аналитиком М. С. Захарьевским. Количественное определение того или иного элемента по этому методу основано на измерении количества электричества, протекающего через цепь при осуществлении аналитического электрохимического процесса, выход которого по току, следовательно, обязательно должен быть 100%-ным. М. Т. Козловский, А. И. Лях и А. А. Журавлева [56] разработали способ кулонометрического определения цинка, меди и кадмия. Они применили при этом анодный деполляризатор, так как иначе получающийся на аноде свободный кислород далее частично восстанавливается катодно и уменьшает выход по току на катоде; в качестве деполляризатора предложен гидразинсульфат. Интересен также в этой работе прибор для автоматического поддержания катодного потенциала на определенном уровне.

В. С. Сырокомский и Т. И. Назарова [57] предложили и подробно исследовали новый тип титрационного кулонометра — ванадиевый кулонометр, который позволяет точно и быстро определять небольшие количества электричества, протекающего через цепь, и таким образом увеличивает преимущества кулонометрического метода.

*Оптические методы анализа  
(исключая эмиссионную  
спектроскопию)*

Эмиссионный спектральный анализ остается вне пределов нашего обзора вследствие того, что его принято включать в число чисто физических методов анализа; основания для этого изложены в одном из предыдущих обзоров [58].

В этот раздел не включаются также такие работы по оптическим методам анализа, которые могут быть отнесены к группе производственных методов, т. е. непосредственно направленных на решение задач контроля химического состава продуктов или сырья в определенной отрасли промышленности. Поэтому очень многие работы, в частности по колориметрии, будут освещены далее.

В. М. Чулановский [59] продолжил теоретическую работу по определению условий анализа многокомпонентных смесей с помощью дифференциального абсорбциометра (колориметра) [ср. 60]. В данном соображении рассматривается вопрос о выборе светофильтров для исследований в видимой области. Попрежнему приветствуя помощь физиков в этом важном для аналитиков вопросе, мы считаем необходимым высказать пожелание, чтобы далее, как это сделано в первом сообщении того же автора, были исследованы конкретные системы и на них продемонстрировано реальное значение излагаемых предложений.

Работа Д. И. Бельцева [61] по определению витамина С в окрашенных растительных экстрактах говорит как раз о преимуществах по точности сложных фотометрических методов при решении тех задач, которые предлагает более упрощенно разрешать В. М. Чулановский.

Принципиальное значение имеет работа К. Е. Клейнера [62] по установлению условий колориметрического определения фторидов. Задача колориметрического определения неокрашенного иона — типичная непростая аналитическая задача. К. Е. Клейнер теоретически устанавлива-

ет оптимальные условия среды в методе определения фторидов по обесцвечиванию перекисного титанового комплекса. При этом, как оказалось, увеличение кислотности до некоторого предела способствует усилению окраски комплекса, но параллельно падает степень ослабления окраски фторид-ионом (вследствие уменьшения степени диссоциации фтористоводородной кислоты); так появляется оптимум кислотности, экспериментально устанавливаемый для каждой кислоты. Работа Клейнера показывает те факторы, которые необходимо учитывать при использовании косвенных колориметрических методов.

Статья Л. С. Сердюк и Б. Э. Резника [63] по фототурбидиметрическому полумикроаналитическому определению молибдена в ферромolibдене также представляет принципиальный интерес: здесь оказалось, что серьезное значение имеет порядок титрования (прибавлять ли реактив к испытуемому раствору или наоборот). При определенном порядке сливания растворов имеет место, очевидно, автостабилизация суспензии, иа что авторам имело бы смысл в дальнейшем обратит внимание и с теоретической точки зрения.

С. И. Гусев [64] предложил новую реакцию с антипиринмолибденовым реактивом для фотонелометрического определения фосфатов.

И. Л. Кухтевич [65], продолжая свои исследования по интерферометрическому методу количественного анализа растворов, нашел область концентраций для применения этого метода при определении уксусной и, отчасти, щавелевой кислоты.

В работе Л. М. и Ф. М. Сольц [66] даны предложения, которые позволяют значительно расширить возможности применения рефрактометрического метода, в частности, для анализа лекарственных смесей.

Несколько работ посвящено флуоресцентному методу анализа. А. И. Костякова [67] в интересном исследовании выяснила зависимость цветов флуоресценции акрихина и риваноля от рН среды и предложи-

ла как очень чувствительные методы открытия, так и количественные методы определения этих веществ.

А. К. Бабко и П. В. Ходулина [68] разработали также очень чувствительные методы открытия иона фтора с использованием флуоресценции, в частности, алюминийкверцетинового лака.

М. А. Константинова-Шлезингер оказала большую услугу аналитикам публикацией реферативного сборника по люминесцентному анализу [69], в котором прореферированы работы за 1949—1950 гг. и имеется небольшая вводная статья референта.

### *Хроматография*

Если отнести описание производственных хроматографических методов к другому разделу обзора, то здесь прежде всего следует упомянуть о краткой, но ясной и содержательной обобщающей статье по хроматографическому методу анализа З. В. Жидковой [70]; в статье дана классификация и разобраны по существу все формы хроматографии. Ф. М. Шемякин и И. П. Харламов [71] разделил: железо, молибден и ванадий на колонке с окисью алюминия.

Ряд работ посвящен хроматографическому выделению и определению витаминов [72, 73, 74].

### *Метод экстрагирования*

Этот метод развивается прежде всего киевской школой химиков-аналитиков. А. К. Бабко и В. С. Коденская [75] обстоятельно обследовали возможность и условия экстрагирования железороданидного комплекса органическими растворителями. Они показали, что из всех железороданидных комплексов (в присутствии катиона  $\text{NH}_4^+$ ) наиболее легко экстрагируется  $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ , для чего в водном растворе должен иметься определенный избыток роданид-ионов; наилучшим растворителем является смесь спирта и эфира. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко и Л. И. Дубовенко [76] применили экстракцию дитизонатов некоторых металлов для отделения их от же-

леза и последующего спектрального анализа. Ф. Г. Жаровский [77] изучил вопросы экстрагирования купферронатов ряда металлов и показал, что этим путем возможно разделение вольфрама и молибдена, железа и вольфрама, ванадия и хрома и т. д. А. К. Лившиц и Е. М. Идельсон [78] предложили остроумный способ определения диарилдифосфорной кислоты в аэрофлотах, по которому органическая фосфорсодержащая кислота извлекается в бензольный слой, а фосфорная — в водносоляной; затем обе кислоты титруются. Г. А. Вайсман [79] разработал способ определения хлористоводородного кокаина и дионина в смеси с кокаином, основанный на экстрагировании этих веществ из щелочной среды эфиром после диазотирования новокаина.

### *Прочие физико-химические методы*

Здесь мы отметим несколько работ, в которых предлагаются или используются методы, основанные на поверхностно-адсорбционных явлениях, и методы, основанные на измерении объемов газов, выделяющихся при аналитических реакциях.

А. А. Медведовский [80] подверг теоретическому анализу адсорбционно-титрометрический метод определения сульфатов, предложенный в свое время И. В. Тананаевым и Н. И. Марианашвили. М. А. Этингер и М. С. Барон [81] разработали способ количественного определения молочнокислых кальция и закисного железа в фармацевтических препаратах на основе измерения поверхностного натяжения их растворов в присутствии сильных кислот.

Н. И. Пышкин и О. М. Лукин [82] выступили с сообщением о «косвенном методе волюмометрического анализа», который они якобы впервые «предлагают» для анализа двойных сплавов и т. д. Способ состоит в определении объема газа, выделяющегося при растворении сплава. Такой способ был предложен 15 лет тому назад и осуществлен М. А. Барковым для анализа алюминиевых сплавов [83]. А. Г. Елицур [84] развивает далее пред-

ложенный им волюмометрический способ определения влаги в различных материалах по реакции с гидридом кальция. На этот раз предлагается извлечение воды диоксидом.

### Развитие классических методов анализа

#### *Количественный анализ*

Весовой метод анализа, если и развивается в какой-то мере, то преимущественно за счет органических реактивов, что будет рассмотрено далее в специальном разделе. Но процессы осаждения, тем не менее, привлекают большое внимание исследователей, поскольку они используются и в объемном анализе, потенциометрии, нефелометрии и т. п.

С дальнейшими работами по изучению процессов концентрирования ионов металла посредством соосаждения выступил В. Т. Чуйко [85—88]. В его работах интересно систематическое использование частичного осаждения макрокомпонента для концентрирования микрокомпонента и применение для той же цели многократного переосаждения. Если первый из указанных приемов аналитически является очень ценным, то многократное переосаждение, например, в той форме, в какой В. Т. Чуйко предлагает [88] концентрировать никель в присутствии катионов третьей аналитической группы, нам представляется мало оправданным, так как, казалось бы, оно должно приводить не к концентрированию, а к рассеянию искомого элемента. Во всяком случае, аналитик предпочтет другие пути, более «чистые», для концентрирования элемента в таких сложных случаях.

Н. А. Руднев изучил соосаждение сульфидов 3 и 4-й аналитических групп [89].

В объемном анализе предложены и проверены некоторые новые методы, а также произведены улучшения или предложены новые пути использования старых методов.

Л. М. Кульберг предложил и разработал новый метод объемного

анализа — висмутометрию [90]; в качестве рабочего раствора в этом методе используется висмутоиодистоводородная кислота, а индикатором служит органическое основание. Я. А. Фиалков, А. И. Генгринович и Ф. Е. Каган [91] изучили вопросы использования солянокислых растворов хлористого и треххлористого иода в объемном анализе, в особенности при определениях различных органических веществ.

А. С. Ветров [92] разработал меркурометрический метод объемного анализа, в частности, в применении к определению галогенидов, причем в качестве индикатора используется спиртовой раствор дифенилкарбазона.

Л. М. Кульберг и И. С. Мустафин предложили новый индикатор для меркуриметрии —  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтол [93].

В. С. Сырокомский и С. М. Губельбанк [94] разработали ванадометрический объемный метод определения никеля, который привлекает своей простотой.

Интересный объемный метод определения перманганат- и манганатионов при совместном присутствии предложил С. Ф. Завгородний [95].

Разработан ряд ацидиметрических тартратных методов: для определения меди [96], олова [97], железа [98].

И. М. Коренман и Е. В. Гронсберг [99] провели серьезное исследование процессов титрования в весьма малых объемах, обнаружили, что показатель титрования индикаторов в этих условиях несколько меняется и установили конкретные оптимальные условия нейтрализационного титрования в подобных случаях.

Ю. Г. Титова [100] разработала практически полезный ультрамикробъемный способ определения серебра в пыленных слоях.

#### *Качественный анализ*

Основные работы в качественном анализе направлены на отыскание новых чувствительных реактивов, на разработку микрохимических и дробных реакций.

М. Г. Воронков и Ф. П. Ципер [101] исследовали возможности ана-

литического применения нового класса органических соединений — дитиолтионов. Они пашли, что некоторые производные 1,2-дитиол-3-тиона дают характерные соединения с галогенидами золота, серебра, ртути, платины, палладия и олова, что ртуть может быть осаждена количественно, а медь избирательно определена капельно с помощью этих реактивов.

М. Я. Шапиро [102] предложил новую цветную реакцию для открытия молибдена с протокатехальдегидом, которая может быть также использована и для колориметрического определения этого элемента.

В. П. Живописцев [103] описал новое комплексное соединение кобальта с пирамидоном и роданидом, получаемое в нейтральной среде, и предложил капельную реакцию на кобальт с пирамидоном.

А. Х. Баталин [104] исследовал реакцию ряда ионов с таллином (6-метокси-1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолином) и обнаружил в результате исследования, что таллин дает дробные реакции с  $Fe^{+3}$ ,  $Bi^{+3}$ , анионом  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  и  $[Fe(CN)_6]^{+3}$ .

И. М. Коренман и Т. П. Максакова показали, что некоторые ртутно-органические соединения дают хорошие микрокристаллоскопические реакции на анионы  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SCN^-$ ,  $CN^-$ ,  $JO_3^-$  [105]. Характерные микрокристаллоскопические реакции с катионами  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  и  $Fe^{+2}$  дает никотинроданидный реактив, что обнаружили С. Е. Буркат, Е. Н. Скрынник и С. С. Ярославская [106].

Несколько новых дробных реакций предложил Н. А. Тананаев с сотрудниками [107, 108] среди них — реакции на селен, теллур, золото, платину и палладий. Им же улучшены условия открытия малых количеств циркония при помощи ализаринсульфоната [109].

В. Н. Подчайнова и В. И. Буторин разработали дробную реакцию на кобальт [110], которая отличается сложным и невыясненным химизмом, а потому вряд ли может быть признана полезной.

И. М. Коренман [111] предложил простую дробную реакцию на висмут. А. И. Бусев и А. В. Заполь-

ская [112] выработали метод открытия кадмия по ходу систематического анализа катионов с помощью двухвалентного хрома, позволяющего отделить кадмий от меди.

И. П. Рязанов и Л. В. Чурмантеева [113] показали, что введение в молибденовую жидкость моноэтанолamina увеличивает чувствительность известной реакции на ионы  $PO_4^{-3}$  и  $AsO_4^{-3}$ .

Некоторые изменения в обычном ходе качественного анализа катионов предложены А. С. Ветровым [114] и Е. Г. Малеевой [115]: первый предложил применять белильную известь для разрушения аммонийных солей, вторая — хлорную воду для растворения сульфидов кобальта и никеля. Обращает на себя внимание странный способ написания уравнения реакции в статье Малеевой, где слева берется НОН, а справа получается  $H_2O$ ! Видимо, редакция Журнала аналитической химии не просматривает статьи перед их публикацией.

### Органические реактивы в неорганическом анализе

Здесь мы рассмотрим работы принципиального значения по вопросу о применении органических реактивов в неорганическом анализе и статьи, касающиеся количественного анализа с использованием этих реактивов.

Теоретические основы цветных реакций органических реагентов с неорганическими ионами изложил в специальной статье В. И. Кузнецов [116]. Он приводит очень интересные сопоставления между органическими реактивами и неорганическими соединениями, содержащими аналогичные реакционно-активные группы (ОН, SH, аминный азот). Наиболее существенным и оригинальным моментом во взглядах В. И. Кузнецова является положение о хромоформном действии элементов, вернее, определенного сочетания элементов (например,  $Me=O$ ,  $Me=S$ ,  $Me=N$ ). Тогда конкретные окраски тех или иных соединений, содержащих такие хромоформные связи, являются закономерными мо-

дификациями основного хромогенного явления (например связь  $Cu^{II}$ ...N даст синие соединения с аммиаком, пиридином и т. д.). Внутрионное состояние, рН среды являются факторами, модифицирующими окраску соединения при наличии в нем хромофорного сочетания.

До некоторой степени общее теоретическое значение имеет исследование Н. С. Полуэктова и М. П. Никоновой об органических реактивах на борную кислоту [117]. Хотя авторы несколько исправляют указания И. М. Коренмана относительно характерных внутрикноплексных циклов с бором, но в целом можно считать, что представления Коренмана, о которых мы писали в первом годовом обзоре [58], подтверждаются результатами данной работы.

Обзорную статью по оксихинолину опубликовала Е. С. Тиновская [118].

В этой статье подобран большой экспериментальный материал по ПР оксихинолятов, по границам рН для осаждения, по конкретным методам и т. д., но слаба теоретическая часть. В частности, неверно указание автора на то, что «оксихинолин является катионом» в соединениях с кремнием, германием, фосфором, титаном, ванадием, молибденом, вольфрамом и в «первом соединении с висмутом»; он образует комплексный катион с кислотами кремния, германия, фосфора, висмута, а с титаном, ванадием, вольфрамом, молибденом — анионы в оксихинолятах диванадила, молибденила и т. п.

Новые реактивы предложены или испытаны: Ф. М. Шемякиным и С. И. Барской — для бора [119]; А. Г. Ковалевой и Л. М. Кульбергом — для меди [120]; А. А. Медведовским — для ртути [121]; М. Я. Шапиро — для меди [122]; С. И. Гусевым, Р. Г. Бейлес и Е. В. Соколовой — для ванадия [123]. А. П. Терентьев и Е. Г. Рухадзе, продолжая предпринятое ими систематическое исследование салицилаламинов, в двух сообщениях [124, 125] показали, что простейшие члены гомологического ряда салицилаламинов пригодны для количественного опре-

деления меди и никеля. Видимо, в соответствии с химической природой ряда тяжелых металлов можно найти большое число более или менее специфических реактивов для меди, никеля, ртути и пр. Гораздо более важно для аналитической практики нахождение пригодных методов использования органических реактивов для некоторых легких металлов. В этом отношении интересны работы Е. Б. Пустыльниковой [126, 127], которая предложила капронат натрия в качестве реактива, позволяющего отделять алюминий от тяжелых металлов, а также метод разделения меди, цинка, железа, олова и свинца с помощью некоторых жирных кислот. Х. Н. Починок с сотрудниками исследовал условия применения при фотоколориметрическом анализе предложенного им ранее для определения магния окситриазена [128, 129]. Интересный законченный метод определения общей жесткости воды предложен Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаевой [130]. При этом используется этилендиаминтетраацетат натрия (называемый часто версенатом), который дает устойчивые комплексы с ионами  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ , авторами предложены индикаторы, обеспечивающие получение хороших результатов при обратном титровании указанно-го реактива солью магния.

А. А. Астанина и Э. А. Остроумов [131] исследовали процесс определения циркония при помощи миндальной кислоты. Оказалось, что при выработанных авторами условиях возможно отделение циркония от железа, алюминия, хрома, титана, ванадия и надежное весовое его определение.

С. А. Репин и О. С. Лобахина подробно рассмотрели условия, при которых целесообразно использование хлорамина в объемном анализе [132].

### Бесстружковый анализ

В прошедшем году несколько работ было посвящено развитию бесстружкового метода анализа. В работе И. И. Калиниченко [133] сделана попытка на примере медных

сплавов исследовать некоторые теоретические вопросы бесстружкового анализа, в частности вопрос о возможности избирательного растворения сплавов, что может повлечь за собой неточность анализа. Предпринятая в этом направлении И. И. Калининченکو работа, по нашему мнению, не имела ни практического, ни теоретического смысла. Практически возражения против бесстружкового метода по мотивам избирательного растворения в значительной степени снимаются, потому что в этом методе рекомендуется, во-первых, вместе с полученным раствором собирать и осадок, образующийся в лунке, и, во-вторых, пользоваться близким по составу стандартом; в пределах точности бесстружкового анализа, как маркировочного, этого вполне достаточно. Теоретически работа И. И. Калининченко обесценивается тем, что железо и марганец, переход в раствор которых он проверял, хорошо растворяются в азотной кислоте независимо от фазового состава сплава. Поскольку, вместе с тем, анализ производится параллельно с близким по химическому составу стандартом, то ясно, что и результаты должны быть неплохие. Тем более непонятно, в связи со всем сказанным, почему у автора в зависимости от времени взаимодействия растворителя со сплавом получают различные процентные содержания железа и марганца; это напрасно дискредитирует метод.

В. Н. Подчайнова [134] разработала бесстружковый вариант ферроцианидного способа определения меди в чугунах и сталях. Нам представляется, что для бесстружкового метода можно было выбрать более удачный способ определения меди.

В. Л. Золотавин [135] показал, что бесстружковое определение ванадия в чугунах дает хорошее схождение с результатами обычного метода. А. Г. Коньков [136] проверил бесстружковый объемный вариант определения марганца и никеля в черных сплавах. В его статье вызывает некоторое удивление неоднократное упоминание нерастворимых карбидов марганца, тогда как извест-

но, что карбид марганца разлагается даже водой.

### Новые производственные методы

Хотя большинство рассмотренных выше публикаций в конечном итоге стремится удовлетворить нужды народного хозяйства в методах химического контроля, но в данном разделе мы объединяем под общим заголовком такие работы, которые либо непосредственно внедрены в производство, либо со всех точек зрения (достоверность и простота выполнения, доступность средств и пр.) непосредственно пригодны для внедрения.

Большое число работ освещает вопросы определения никеля в различных материалах. М. Н. Яшина [137] в обстоятельной статье, отличающейся изучением химизма реакций и доказательным выяснением последнего, предложила два варианта ускоренного объемного определения никеля. По одному из них диметилглиоксимат никеля окисляется избытком перманганата, избышек которого оттитровывается. По другому варианту разработаны условия осаждения высших гидроокисей никеля щелочным раствором гипохлорита кальция и последующего иодометрического определения искомого элемента.

Две хорошие работы посвящены определению никеля в кобальте или в сплавах на кобальтовой основе [138, 139]. Б. А. Генерозов разделяет никель и кобальт путем окисления  $Co^{II} \rightarrow Co^{III}$  красной кровяной солью, после чего  $Co^{III}$  дает комплекс с избытком диметилглиокси-ма, а никель осаждается при  $pH=8$ . Б. Г. Иванов и С. М. Безьяко окисляют кобальт перманганатом и осаждают окисью цинка, а никель определяют в растворе фотоколориметрически по его комплексу с диметилглиоксимом после окисления бромом в щелочной среде.

А. С. Андреев, О. П. Азрельян и Е. С. Поспелова [140] также использовали реакцию с окислителем и диметилглиоксимом для фотоколориметрического определения никеля применительно к контролю небольших содержаний этого элемента в

электродных массах свинцовых аккумуляторов. Эти авторы подробно изучили условия отделения никеля от свинца и условия колориметрирования никель-глиоксимного комплекса.

О. В. Даценко предложила простой потенциометрический метод определения никеля и меди в сталях [141].

Также значительное внимание исследователей привлекают вопросы определения таких легирующих элементов, как вольфрам, ниобий, титан, ванадий, особенно при сложных сочетаниях этих элементов. Р. Б. Голубцова выступила со статьями по определению ниобия в сплавах без вольфрама и по определению ниобия и вольфрама в высоколегированных сплавах [142, 143]. В конечном итоге исследования Р. Б. Голубцовой показывают, что во всех случаях возможно определение ниобия (после отделения вольфрама) методом ускоренного гидролиза 2%-соляной кислотой, предложенным в свое время Красильщиковым и Поповой; смесь из сернокислого магния, хлористого аммония и аммиака обеспечивает удовлетворительное разделение ниобия и вольфрама.

Интересна работа Д. Н. Финкельштейна по определению ванадия в горных породах, содержащих хром [144]. Автор восстанавливает хром перекисью водорода, причём ванадий дает надванадиевую кислоту; далее ванадий восстанавливается до  $VO_2^+$  перманганатом, избыток которого удаляется нитритом. В конце концов ванадий определяется колориметрически по реакции Виноградова (в виде фосфорновольфрамованадиевого комплекса).

А. А. Тихонова предложила фотоколориметрический метод определения титана с гидрохиноном в присутствии ванадия для высоколегированных сталей [145].

Удачное решение задачи определения небольших количеств некоторых металлов достигнуто в работах С. Ю. Файнберга и Ю. К. Кедровой [146] и А. С. Богорад и С. Н. Александрова [147]. В первой из этих работ изложен полумикрохимиче-

ский способ определения олова в рудах, причем показано, что точность анализа из навески 0,5 г не уступает точности анализа из навески в 3—5 г; авторы применили иодометрическое микротитрование. Во второй работе предложен удобный полярографический способ определения цинка в материалах на железной основе, содержащих медь.

Ряд публикаций посвящен улучшению методов определения неметаллических элементов в продуктах металлургического производства. Б. А. Генерозов и М. А. Грамолина [148] обстоятельно исследовали фотоколориметрический полумикрометод определения фосфора в сталях. И. В. Грановский и Ф. Г. Дружинин [149] создали экспрессный метод определения серы в мартеновских и доменных шлаках путем сжигания в кислороде, доокисления перекисью водорода и титрования серной кислоты. Б. Э. Резник, Г. П. Федорова, В. И. Журавская и И. С. Алексеенко [150] разработали фотоколориметрическое определение кремнекислоты в мартеновских шлаках (через гетерополиоксисульфат).

Большое значение для производственных лабораторий имеет вопрос ускорения процесса разложения силикатсодержащих материалов и определения кремнекислоты. Мы уже писали ранее о том, каким серьезным шагом вперед в практическом и теоретическом смысле является предложение Ю. И. Усатенко о спекании с содой в качестве метода разложения таких материалов. Этому методу в применении к определению железа и алюминия в силикатах, глинах, шамоте посвящены публикации Ю. И. Усатенко, П. А. Булаховой и О. В. Даценко [151, 152].

Д. Н. Финкельштейн добивается ускорения разложения силикатных материалов путем кислотной обработки с небольшими количествами плавиковой кислоты, возможным при работе с обычной посудой [153]. Некоторого ускорения в анализе агломерата Р. И. Каневская [154] добивается путем известного приема коагуляции кремнекислоты желатиной.

В химическом производстве также создан за рассматриваемый период ряд интересных новых методов анализа. Из них упомянем работу В. М. Гриневича [155] по анализу медно-аммиачных растворов формиатов и карбонатов для поглощения СО и нитрит-нитратных щелочков процесса абсорбции окислов азота с помощью сульфоугля как адсорбента. П. Г. Иванов и С. Н. Белая [156] предложили иодо-молибдатный способ определения тетраэтилсвинца в этилированных бензинах, пригодный для всех видов бензинов вне зависимости от содержания в них непредельных соединений. Наконец, к этому же разделу мы относим работу Н. И. Стогний и Ф. П. Дорош [157] по определению влажности твердых материалов хорошим и быстрым вакуум-карбидным способом, созданным на основе известных вакуумного и карбидного методов.

### Органический анализ

Анализ органических веществ имеет свои специфические особенности, сводящиеся к более индивидуальному химизму большинства используемых в нем реакций, сравнительно с неорганическим анализом. Но вместе с тем и эта область анализа все более двигается в сторону универсальных физико-химических методов и в технике осуществления и по существу аналитических процессов. По широте задач органический анализ не уступает, а превосходит даже неорганический анализ. В нашем обзоре целесообразно принять такой порядок рассмотрения работ по анализу органических веществ, отражающий до некоторой степени широту задач этого раздела аналитической химии:

- а) принципиальные и общие вопросы химизма и техники анализа;
- б) технический анализ;
- в) санитарно-химический и фармацевтический анализ
- г) биохимический анализ.

По первому направлению очень интересна работа П. Н. Федосеева и М. М. Павленко [158], которые

предложили использовать катализаторы поверхностного горения (окись хрома) для определения углерода и водорода в азотсодержащих органических веществах. При этом достигнуты продолжительность, точность и условия анализа (применение нетугоплавких трубок), позволяющие рекомендовать этот метод для широкого применения. Окислы азота предложено поглощать раствором перманганата в концентрированной серной кислоте, но с задержкой летучих продуктов раскисления закисным железом.

В. А. Климова и М. О. Коршун, продолжая свои исследования по скоростному методу микроэлементарного анализа, предложили новый сухой поглотитель для окислов азота, образующихся при сжигании органических соединений по их методу [159]. А. К. Руженцева и В. В. Колпакова [160] также применили каталитический процесс (при скелетном никелевом катализаторе) для восстановления и определения галогенов в галоидоорганических соединениях. В. И. Есафов и Н. М. Стафеева [161] довольно подробно изучили иодоформную реакцию и показали, что эту реакцию дают все  $\alpha$ - $\beta$ -непредельные альдегиды и кетоны и соответствующие им альдоли и  $\beta$ -кетолы, и что те  $\alpha$ - $\beta$ -непредельные кетоны и  $\beta$ -кетолы, которые при гидролизе дают две молекулы насыщенных метилкетонов или альдегида и метилкетона, потребляют больше трех молекул иода; это явление может быть использовано как качественная реакция на указанные вещества.

Р. И. Векслер испытала ту же иодоформную реакцию для частного случая количественного определения кротонового альдегида [162]. Аргентометрический способ определения ряда альдегидов в присутствии кетонов разработали Л. Н. Петрова и В. Д. Жезмер [163].

Наконец, здесь же следует сказать об интересной схеме щелочного гидролиза тиазолидинов, предложенной Н. М. Туркевич и М. П. Макуха [164] для качественного анализа большого числа содержащих

серу органических веществ с тиазолидиновым кольцом в молекулах.

Вопросам технического анализа в тяжелой химической промышленности посвящены работы М. Ф. Шостаковского, Е. Н. Прилежаевой и Н. И. Уваровой [165], которые разработали методы определения простых виниловых эфиров по реакции гидролитического оксимирования в присутствии солянокислого гидроксилamina и, более удовлетворительной, иодометрической; А. И. Наумова [166], уточнившего колориметрический метод определения ацетальдегида в присутствии окиси этилсна; П. В. Зимакова и В. А. Соколовой [167], которые улучшили метод определения окисей этилена и пропилена. Опубликовано значительное число работ по химическому анализу в топливной промышленности. Здесь можно сослаться на статьи, опубликованные в № 12 журнала «Заводская лаборатория» за 1951 г., в которых рассматриваются вопросы: изучения химической структуры углей путем термического их разложения и прямого определения водорода, углерода и кислорода в продуктах разложения [168]; прямого определения кислорода в углях путем окисления окиси углерода пятиокисью иода [169]; ускоренного определения водорода и углерода в углях путем комбинированного окисления газообразным кислородом и твердыми окислителями [170]; определения серы в жидких топливах путем сжигания в токе газа [171] и с перекисью натрия [172]; определения хиальдина в смеси оснований каменноугольной смолы [173].

В связи с потребностями промышленности пластических масс А. П. Крешков и В. А. Борк проводят систематические исследования методов анализа кремнийорганических соединений, причем ими уже разработаны качественные реакции на алкил- и арил-силаны, а также на некоторые эфиры ортокремниевой кислоты [174, 175, 176]. И. М. Коренман и Р. С. Окс предложили новый метод определения малых количеств соединений аммония в мочевины, основанный на осаждении аммония

фосфорномолибденовой кислотой [177].

Из других работ по техническому органохимическому анализу следует указать на статью А. Г. Ящунской и Д. И. Мандельбаум по определению карбоксильных групп в целлюлозе [178] и на работы по анализу жиров: экспрессному микрометоду определения титра жира [179] и методу определения перекисей в жирах [180].

### Фазовый анализ

Фазовый анализ, неизменно развивающийся год от года, имеет особое значение в горной и металлургической промышленности, а также для металловедения.

«Рудный» фазовый анализ в 1951 г. был представлен в печати новыми работами А. Т. Черного и К. В. Подойниковой, ведущими систематическую работу в этом направлении, и еще некоторыми публикациями. В работе [181] Черный и Подойникова сделали интересную попытку фазового анализа железных руд. Здесь, как и в прежних работах тех же авторов, применяется спекание с окисью алюминия как вспомогательная операция при обработке газами ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ); при этом, видимо, имеет место такое же использование активного состояния в твердых фазах, какое происходит и в способе Усатенко (ср. выше, раздел производственных методов). Интересен и прием растворения сульфатов железа в воде, насыщенной ацетатом аммония, — растворения в нейтральном растворителе с большой ионной силой. Но вместе с тем путь анализа по Черному и Подойниковой слишком сложен, так как в каждом определении очень многое зависит от наслоения предшествующих результатов.

Те же авторы предложили и путь рационального анализа кобальтовых руд, основанный на тех же принципах [182]. И в этой работе много оригинальных предложений, но доказательность некоторых из них недостаточна. Например, кобальт из силикатов извлекается смесью растворов фторида и цитрата аммония. В использованной авторами компо-

зиции силикатов это оказалось удовлетворительным, но силикаты могут быть разные, и нельзя утверждать, что вообще силикатный кобальт может определяться таким образом. Нам кажется, что наступила необходимость более широкой и всесторонней проверки методов рационального анализа руд, предложенных А. Т. Черным и К. В. Подойниковой (см. еще [183]), в различных лабораториях; основные принципы этих методов представляются ценными.

Способ фазового анализа железных руд, использующий фракционированное восстановление и гидролитическое разложение, опубликован также Ю. В. Клименко и М. Н. Федоровой [184]. Фазовый анализ соединений кадмия разработан Б. Я. Трацевичкой [185]. Ближе к «горному» фазовому анализу стоит и металлургический фазовый анализ шлаков. В этом направлении простой способ определения магнетита в шлаках предложен М. Н. Чепик и Н. Е. Шекиной [186].

Металловедческий фазовый анализ разделяется на анализ неметаллических включений в металлах и на анализ карбидных и интерметаллидных фаз. К первому из этих направлений принадлежит работа А. К. Лаврухиной [187] по определению металлического железа, закиси и окиси железа при совместном присутствии. Эта работа содержит ряд интересных моментов (например цериметрическое определение железа в присутствии одновалентной меди) и рекомендует некоторый путь фазового анализа — растворение металлического железа сульфатом меди, затем окислов железа соляной кислотой в бескислородной атмосфере; слабым местом работы является операция отделения металлической меди солянокислым раствором  $FeCl_3$ , при которой возможны потери окислов, и совершенно не рассмотрено значение образования осадка солей одновалентной меди на окисной фазе.

Более распространены электрохимические методы определения неметаллических включений в железных сплавах. С. М. Кролевец, Ю. Я. Ор-

лова и А. П. Беляева подробно исследовали метод выделения, разработанный Н. Ф. Леве и А. Б. Гуревич, и петрографически изучили включения в некоторых сортах углеродистой стали [188]. П. П. Арсентьев разработал электрохимический способ выделения, химический и петрографический анализ неметаллических включений в чугуне [189]. С целью применения метода анодного растворения к выделению неметаллических включений из ферросплавов, что само по себе трудно осуществимо, В. И. Явойский [190] предложил растворять предварительно пробу ферросплава под вакуумом в углеродистом железе. Метод, конечно, сложен, и раз уже все равно применяется плавление в вакууме, то для определения кислорода целесообразно применить в этом случае просто метод вакуум-экстракции; однако для сравнительного исследования различных методов и предлагаемый автором путь также имеет ценность.

Близко к данному вопросу и исследование Б. А. Шмелевым возможности фракционированного определения окислов и нитридов в черных металлах методом вакуум-плавки [191]. Б. А. Шмелев показал, что в отношении окислов фракционирование не удастся, в отношении нитридов — до некоторой степени возможно.

По карбидному анализу опубликована работа Ю. А. Клячко и М. М. Шапиро [192] и две работы Н. М. Поповой и Л. В. Заславской [193, 194]. В первой из этих работ показано определяющее значение температуры для выделения карбидов из углеродистой стали. В работе [193] Н. М. Попова и Л. В. Заславская предложили остроумный и простой способ зонального карбидного анализа, что важно для ряда вопросов металловедения. В другой работе тех же авторов изучен состав карбидной фазы в марганцовистых сталях, в основном, ранее предложенным Н. М. Поповой способом определения связанного углерода. Эта работа, в отличие от большинства четких и изящных работ Н. М. Поповой, очень неясна и неубедитель-

на. Авторы определяют вначале общий углерод карбидного осадка, а затем разлагают соляной кислотой аликвотные доли суспензии карбида в глицерине и определяют в остатке свободный углерод; по разности между первым и вторым находят связанный углерод. В таблицах приводятся разные значения первого и второго количества углерода для одного и того же образца; во-первых, ясно, каким образом соотносятся различные данные для получения разности при параллельных анализах; во-вторых, во всяком случае отношение между связанным и свободным углеродом для всех параллельных образцов должно быть одинаковым, а оно фактически по данным авторов колеблется от 1,2 до 4,1. В разложившихся образцах это отношение таково же. Отсюда ясно, что предложенный Н. М. Поповой метод и получаемые результаты неверны.

### Газовый анализ

Эта важная область анализа находится в некотором застое. Пожалуй, в 1951 г. заметны уже признаки начинающегося оживления и в газовом анализе; существенно то, что сами работники этой области начинают ощущать необходимость перехода к новым методам и аппаратуре [ср. 196]. И. Г. Перевезенцев предложил довольно простую и удобную конструкцию автоматического химического газоанализатора на кислород и другие абсорбируемые газы [195]. М. А. Шполянский [196] описал аппарат ГИАП для общего анализа газов. В качестве нововведений в нем предлагаются: поглотительные пипетки барботажного типа; новые поглотители для ненасыщенных углеводородов (22%-ный раствор  $\text{HgSO}_4$  в 22%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); суспензия  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  с  $\beta$ -нафтолом для поглощения  $\text{CO}$  и т. п. Характерно все же, что все эти «новости» не новы, но, вероятно, применение их в приборе массового потребления целесообразно.

Л. М. Конторович [197] и Н. Н. Поляков и П. А. Ходак [198] показывают, что определение окиси азота дает лучшие результаты при окис-

лении раствором перманганата калия, чем при окислении в газовой фазе; двуокись азота определяется колориметрически с реактивом Грисса.

Остроумный прибор и в особенности метод определения углекислого газа в воздухе предложил М. И. Куленок [199];  $\text{CO}_2$  поглощается смесью карбоната и бикарбоната и колориметрируется с фенолфталеином. Удачный приборчик для отбора и перевода малых количеств газа (1—10 мл) осуществили И. Г. Лесохин, Б. А. Копылев и А. Я. Авербух [200].

Таким образом, несмотря на некоторые интересные работы по газовому анализу, нужно высказать пожелание о дальнейшей интенсификации работ в этой области как в теоретическом, так и в техническом направлении.

### Приборы

Ряд приборов и устройств для анализа описан во многих из рассмотренных статей в связи с предложенными или испытанными методами. Здесь мы укажем лишь на некоторые существенные специальные публикации.

Обращает на себя внимание новая, хорошая и простая конструкция микробюретки, предложенная В. П. Милиным [201]; очевидно, она найдет применение в лабораториях. М. И. Кривенцов дал улучшенную конструкцию прибора для восстановления титана и железа амальгамой цинка и титрования в атмосфере углекислого газа [202]. Описан новый дифференциальный фотоэлектроколориметр ФЭК-М [203], признанный редакцией журнала «Заводская лаборатория» наилучшим из приборов этого типа.

В. П. Вендт кратко описал интересную конструкцию фотоколориметра со сменными фотоэлементами [204]. А. К. Карташов рассмотрел применение люминесцентных ламп для освещения колориметров [205].

А. В. Трофимов и В. А. Заринский предложили импульсный усилитель для потенциометрических приборов определения рН со стеклянным электродом в системах

с большим внутренним сопротивлением [206].

Здесь же следует указать на предложенный П. П. Арсентьевым графитовый фильтр, который можно использовать для фильтрования горячих щелочных растворов и для улавливания тонкодисперсных осадков [207].

### История аналитической химии

Продолжается важная работа по изучению истории нашей отрасли науки. А. Х. Баталин опубликовал краткий очерк развития весового и объемного анализа в России [208]. Существенно, что автор показал связи между прошлым этого раздела анализа и нынешним развитием его в СССР. Две работы посвящены химико-аналитической деятельности виднейшего деятеля науки в России первой четверти XIX в. — В. М. Севергина (в связи со 125-летием со дня его смерти). В первой из них [209] А. Х. Баталин подробно характеризует деятельность В. М. Севергина как аналитика, опубликовавшего ряд руководств по химическому анализу и разработавшего ряд методов, которые применяются и до сих пор. П. Л. Сенов [210] показал, что В. М. Севергин — создатель первого в России руководства по фармацевтическому анализу, план которого (оно было выпущено в 1800 г.!) такой же, как и современных руководств.

Очень интересную статью опубликовал Б. Я. Свешников [211]. Некие англо-американские фальсификаторы истории химического анализа пытались в 1950 и 1951 гг. доказать, что открытие хроматографии сделано не М. С. Цветом, а какими-то американскими деятелями раньше его. Хотя эти попытки злобных антисоветских псевдоисториков вряд ли могут иметь какое-либо значение, ибо всему миру хроматографический метод известен как метод Цвета, по тем не менее обстоятельный исторический очерк Свешникова с неопровержимостью доказывает, что датой открытия хроматографии надо считать 21 марта 1903 г., когда М. С. Цвет сделал доклад об этом методе в Варшавском обществе естествоис-

пытателей (мы уже дважды указывали в годовых обзорах, что до сих пор в дате открытия хроматографии допускают ошибку даже некоторые советские авторы).

Вылазка фальсификаторов истории Вейля и Вильямса показывает, насколько актуальной и злободневной является работа по изучению действительной истории химического анализа, проводимая советскими химиками и историками.

### Книги (учебники, монографии)

В 1951 г. вышло много книг по аналитической химии. Из учебников отметим курс качественного анализа В. Н. Алексеева [212], который значительно освежен сравнительно с предыдущими изданиями и представляет собой хорошее руководство для нехимических вузов, а кроме того, может быть с пользой употреблен и в химических вузах в качестве пособия. А. М. Васильев собрал большой материал по задачам из области аналитической химии [213], который вместе с ранее вышедшим задачник по количественному анализу А. П. Мусакина и др. полностью, как нам кажется, удовлетворяет нужду в такого рода пособиях. Вышло вторым, улучшенным изданием известное руководство Ю. С. Ляликова по физико-химическим методам анализа [214].

Из монографий по отдельным отраслям анализа обращает на себя внимание книга Л. М. Кульберга, Г. С. Альтерзон и Р. П. Вельтман по капельному анализу [215]. Это буквально энциклопедия капельного анализа, но в ней недостает критического отбора методов и теоретической обработки материала; неудачно также и расположение материала — только по объектам. Руководство по колориметрическому анализу А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко [216] уже нашло хорошую оценку в нашей печати [217], но нам хотелось бы дополнить ее пожеланием о более подробном и критическом изложении техники работы в следующих изданиях этой нужной книги. Столь же полезна и монография Ю. В. Карякина о кислотно-основных индикаторах [218]; в ней хоте-

лось бы видеть в дальнейшем более обширный конкретный материал. Строгий по отбору материала сборник методов анализа черных металлов, принятых лабораторией стандартных образцов [219], может служить надежным руководством для аналитиков, работающих в этой отрасли.

Специальные вопросы лабораторной техники, интересующие аналитиков, излагаются в монографиях М. И. Розенгарта по лабораторной перегонке и ректификации [220] и В. И. Товарниченко и Г. П. Глухарева по ультрафильтрации и ультрафильтрам [221].

В качестве монографии следует рассматривать обстоятельную обобщающую и обзорную статью Д. И. Рябчикова, Е. А. Терентьевой и Ю. С. Складенко по химии и аналитической химии редкоземельных элементов [222]. Если не считать мелких ошибок и некоторой небрежно-

сти списка литературы, то эта монография может служить хорошим введением в область анализа редких земель.

Издан и ряд полезных переводных книг: сборник статей по технике полярографических исследований Я. Гейровского [223]; руководство по технике применения радиоактивных индикаторов с набором практических работ Г. Швайцера и У. Уитни [224]; пособие по технике неорганического микроанализа А. Бенедетти-Пихлера [225].

Полагаем, что вышеприведенный обзор советских работ по аналитической химии за 1951 г., далеко не исчерпывающий всего материала, уже одним перечнем затронутых вопросов и полученных решений говорит как о широком диапазоне, так и о высоком уровне этой отрасли советской науки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, Журнал аналитической химии, 6, в. 4, 211 (1951).
2. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, изд. АН СССР (1951).
3. Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, изд. изд. АН СССР, стр. 11 (1951).
4. Н. И. Блок, Труды комиссии по аналитической химии, Изд. АН СССР, т. III, (VI), стр. 5 (1951).
5. О. Ф. Драко, Исследование растворов роданидных комплексов кобальта и вольфрама и их применение в колориметрии. Автореферат диссертации, Киев (1951).
6. А. И. Волкова, Изучение некоторых окрашенных перекисных соединений. Автореферат диссертации, Киев (1951).
7. А. К. Бабко и Т. Н. Рычкова, Украинский химический журнал, 17, 198 (1951).
8. А. Т. Пилипенко и Г. С. Лисецкая, Украинский химический журнал, 17, 76 (1951).
9. А. Т. Пилипенко и Г. И. Гридчина, Труды комиссии по аналитической химии, III (VI), 178 (1951).
10. И. В. Тананаев и М. А. Нехамкина, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), 89 (1951).
11. И. В. Тананаев и А. С. Козлов, Журнал аналитической химии, 6, в. 3, 149 (1951).
12. Н. П. Комарь, Ученые записки Харьковского государственного университета, т. 37; Труды НИИХ, т. 8, 37 (1951).
13. Н. П. Комарь, Там же, стр. 43.
14. Н. П. Комарь, Там же, стр. 51; 57.
15. Н. П. Комарь, Там же, стр. 61.
16. Н. А. Измайлов, Журнал физической химии, 25, 1078 (1951).
17. Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев, Г. Ю. Новик, Ученые записки Харьковского государственного университета, т. 37; Труды НИИХ, т. 8, 81 (1951).
18. Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев, З. А. Коробка, Там же, стр. 87.
19. Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев, Там же, стр. 95.
20. Л. П. Адамович, Там же, стр. 9.
21. Л. П. Адамович, Там же, стр. 23.
22. Л. П. Адамович, Г. Ю. Новик, Там же, стр. 29.
23. М. Е. Цимблер, Украинский химический журнал, 17, 383 (1951).
24. М. Е. Цимблер, Там же, стр. 394.
25. М. Е. Цимблер, Там же, стр. 587.
26. В. И. Спицын и Е. А. Ипполитов, Журнал аналитической химии, 6, в. 1, 5 (1951).
27. А. М. Васильев и В. И. Проухина, Там же, в. 4, стр. 218.
28. В. С. Сырокомский и Б. В. Авилов, Заводская лаборатория, XVII, 1163 (1951).

29. И. В. Тананаев и И. Б. Мизецкая, Журнал аналитической химии, 6, в. 6, 337 (1951); Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, изд. АН СССР, 13 (1951).
30. А. К. Бабко, Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, стр. 16.
31. Л. П. Адамович, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 116 (1951).
32. Н. П. Комарь, Ученые записки Харьковского государственного университета, т. 37, Труды НИИХ, т. 8, стр. 103 (1951).
33. И. М. Коренман, Журнал общей химии, 21, 10 (1951).
34. Ф. Г. Жаровский, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 101 (1951).
35. А. К. Бабко и П. Б. Михельсон, Журнал аналитической химии, 6, в. 5, 267 (1951).
36. Н. П. Комарь, Ученые записки Харьковского государственного университета, т. 37; Труды НИИХ; т. 8, стр. 143 (1951).
37. Н. П. Комарь, В. В. Кисилевский, Е. Т. Туранова, Там же, стр. 149.
38. Н. П. Комарь, В. В. Кисилевский, Р. М. Бехер, Там же, стр. 159.
39. Н. П. Комарь, В. В. Кисилевский, Б. А. Эренброд, Там же, стр. 167.
40. Е. Г. Грачева, Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, изд. АН СССР, 43 (1951).
41. Ю. С. Ляликов, Заводская лаборатория, XVIII, 8 (1952).
42. М. Лошкарев и А. Крюкова, Журнал аналитической химии, 6, 3, 166 (1951).
43. С. И. Ремпель и Э. М. Малкова, Заводская лаборатория, XVII, 2, 148 (1951).
44. И. Д. Панченко, Украинский химический журнал, 17, 6, 872 (1951).
45. Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко, В. Д. Рябоконт, Заводская лаборатория, XVII, 8, 903 (1951).
46. Е. М. Скобец и Н. Н. Атаманенко, Биохимия, в. 4, 339 (1951).
47. О. А. Сонгина, А. П. Войлошикова, М. Т. Козловский, Заводская лаборатория, XVII, 1, 3 (1951).
48. О. М. Полунина, Заводская лаборатория, XVII, 8, 932 (1951).
49. А. С. Тихонов и З. К. Гоман, Заводская лаборатория, XVII, 8, 916 (1951).
50. Л. И. Беленький, Заводская лаборатория, XVII, 12, 1445 (1951).
51. В. М. Тараян и Е. И. Овселян, Заводская лаборатория, XVII, 5, 526 (1951).
52. Л. Я. Поляк, Заводская лаборатория, XVII, 2, 141 (1951).
53. А. И. Бусев, Журнал аналитической химии, 6, в. 3, 178 (1951).
- 53а. А. Д. Миллер, Журнал аналитической химии, 6, в. 2, 71 (1951).
54. А. А. Щербаков, Журнал аналитической химии, 6, в. 3, 157 (1951).
55. А. П. Торопов и Г. Б. Пасовская, Журнал аналитической химии, 6, в. 2, 115 (1951).
56. М. Т. Козловский, А. И. Лях и А. А. Журавлева, Заводская лаборатория, XVII, 7, 803 (1951).
57. В. С. Сырокомский и Т. И. Назарова, Журнал аналитической химии, 6, в. 1, 15 (1951).
58. Ю. А. Клячко, Заводская лаборатория, XV, 7, 759 (1949).
59. В. М. Чулановский, Журнал аналитической химии, 6, в. 1, 24 (1951).
60. Ю. А. Клячко, Заводская лаборатория, XVI, 5, 517 (1950).
61. Д. И. Бельцев, Биохимия, в. 3, 199 (1951).
62. К. Е. Клейнер, Заводская лаборатория, XVII, 4, 398 (1951).
63. Л. С. Сердюк и Б. Э. Резник, Заводская лаборатория, XVII, 1, 30 (1951).
64. С. И. Гусев, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 215 (1951).
65. И. Л. Кухтевич, Журнал аналитической химии, 6, в. 4, 239 (1951).
66. Л. М. Сольц и Ф. М. Сольц, Медицинская промышленность СССР, № 5, стр. 34 (1951).
67. А. И. Костякова, Журнал аналитической химии, 6, в. 4, 251 (1951).
68. А. К. Бабко и П. В. Ходулина, Украинский химический журнал, 17, 2, 191 (1951).
69. М. А. Константинова-Шлезингер, Реферативный сборник по люминесцентному анализу, изд. АН СССР (1951).
70. З. В. Жидкова, Успехи физических наук, 44, в. 3, 369 (1951).
71. Ф. М. Шемякин и И. П. Харламов, Заводская лаборатория, XVII, 4, 400 (1951).
72. Е. Ф. Шамрай, Е. А. Гаврилова и В. В. Кравченко, Биохимия, в. 6, 604 (1951).
73. И. Н. Чаркина и В. Н. Букин, Биохимия, в. 2, 176 (1951).
74. А. А. Михайловнича и С. А. Шапиро, Украинский химический журнал, 17, в. 1 (1951).
75. А. К. Бабко и В. С. Коленская, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 162 (1951).
76. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко и Л. И. Дубовенко, Заводская лаборатория, XVII, 4, 443 (1951).
77. Ф. Г. Жаровский, Украинский химический журнал, 17, в. 2, 209 (1951).
78. А. К. Лившиц и Е. М. Идельсон, Заводская лаборатория, XVII, 10, 1202 (1951).

79. Г. А. Вайсман, Медицинская промышленность СССР, 1, 34 (1951).
80. А. А. Медведовский, Украинский химический журнал, 17, 1 (1951).
81. М. А. Этингер и М. С. Барон, Украинский химический журнал, 17, 6, 918 (1951).
82. Н. И. Пышкин и О. М. Лукин, Журнал аналитической химии, 6, 4, 261 (1951).
83. М. А. Барков, Заводская лаборатория, VII, 1242 (1938).
84. А. Г. Елицур, Биохимия, 1, 81 (1951).
85. В. Т. Чуйко, Заводская лаборатория, XVII, 2, 145 (1951).
86. В. Т. Чуйко и В. И. Лотарев, Заводская лаборатория, XVII, 9, 1037 (1951).
87. В. Т. Чуйко, Украинский химический журнал, 17, 3, 423 (1951).
88. В. Т. Чуйко, Журнал аналитической химии, 6, 5, 297 (1951).
89. Н. А. Руднев, Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, стр. 21, АН СССР, (1951).
90. Л. М. Кульберг, Там же, стр. 38.
91. Я. А. Филков, А. И. Генгринович и Ф. Е. Каган, Там же, стр. 40.
92. А. С. Ветров, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 302 (1951); Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, Изд. АН СССР, стр. 41 (1951).
93. Л. М. Кульберг и И. С. Мустафин, Заводская лаборатория, XVII, 3, 412 (1951).
94. В. С. Сырокомский и С. М. Губельбанк, Журнал аналитической химии, 6, 4, 207 (1951).
95. С. Ф. Завгородний, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 281 (1951).
96. А. В. Павлинова, Там же, стр. 235.
97. В. К. Золотухин, Журнал аналитической химии, 6, 5, 300 (1951).
98. М. Е. Цимблер, Украинский химический журнал, XVII, 4, 577 (1951).
99. И. М. Коренман и Е. В. Гронсберг, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 150 (1951).
100. Ю. Г. Титова, Журнал аналитической химии, 6, 1, 51 (1951).
101. М. Г. Воронков и Ф. П. Ципер, Журнал аналитической химии, 6, 6, 331 (1951).
102. М. Я. Шапиро, Там же, стр. 371.
103. В. П. Живописцев, Журнал общей химии, 21, 3, 481 (1951).
104. А. Х. Баталин, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 208.
105. И. М. Коренман и Т. П. Максакова, Там же, стр. 200.
106. С. Е. Буркат, Е. Н. Скрынник и С. С. Ярославская, Журнал аналитической химии, 6, в. 5, 325 (1951).
107. Н. А. Тананаев и В. И. Мурашева, Заводская лаборатория, XVII, 4, 405. (1951).
108. Н. А. Тананаев и А. Н. Чечнева, Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, стр. 32 (1951).
109. Н. А. Тананаев и Р. Ф. Ховякова, Журнал общей химии, 21, 5, 808 (1951).
110. В. Н. Подчайнова и В. И. Буторин, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 261.
111. И. М. Коренман, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 333.
112. А. И. Бусев и А. В. Запольская, Там же, стр. 337.
113. И. П. Рязанов и Л. В. Чурмантеева, Журнал аналитической химии, 6, 1, 49 (1951).
114. А. С. Ветров, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 342.
115. Е. Г. Малеева, Журнал аналитической химии, 6, 6, 383 (1951).
116. В. И. Кузнецов, Журнал аналитической химии, 6, 3, 139 (1951).
117. Н. С. Полуэктов и М. П. Никонова, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), 188.
118. Е. С. Тиновская, Заводская лаборатория, XVII, 4, 387 (1951).
119. Ф. М. Шемякин и С. И. Барская, Заводская лаборатория, 5, 515 (1951).
120. А. Г. Ковалева и Л. М. Кульберг, Заводская лаборатория, XVII, 10, 1181 (1951).
121. А. А. Медведовский, Украинский химический журнал, 17, 1 (1951).
122. М. Я. Шапиро, Заводская лаборатория, XVII, 3, 363 (1951).
123. С. И. Гусев, Р. Г. Бейлес, Е. В. Соколова, Журнал аналитической химии, 6, 1, 43 (1951).
124. А. П. Терентьев и Е. Г. Рухадзе, Журнал аналитической химии, 6, 3, 186 (1951).
125. А. П. Терентьев и Е. Г. Рухадзе, Журнал аналитической химии, 6, 5, 303 (1951).
126. Е. Б. Пустыльникова, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 222.
127. А. И. Штенберг, Е. Б. Пустыльникова и Н. В. Орлова, Там же, стр. 252.
128. Х. Н. Починок и В. Я. Починок, Журнал аналитической химии, 6, 5, 288 (1951).
129. Х. Н. Починок и А. П. Марченко, Украинский химический журнал, 17, 3, 417 (1951).
130. Ю. Ю. Лурье и З. В. Николаева, Заводская лаборатория, XVII, 9, 1031 (1951).
131. А. А. Астанина и Э. А. Остроумов, Журнал аналитической химии, 6, 1, 27 (1951).

132. С. А. Репин и О. С. Лобахина, Там же, стр. 39.
133. И. И. Калининченко, Заводская лаборатория, XVII, 9, 1058 (1951).
134. В. Н. Подчайнова, Журнал аналитической химии, 6, 191 (1951).
135. В. Л. Золотавин, Заводская лаборатория, XVII, 4, 406 (1951).
136. А. Г. Коньков, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 329.
137. М. Н. Яшина, Заводская лаборатория, XVII, 2, 131 (1951).
138. Б. А. Генерозов, Там же, стр. 138.
139. Б. Г. Иванов и С. М. Безяйко, Заводская лаборатория, XVII, 5, 524 (1951).
140. А. С. Андреев, О. П. Азрельян и Е. С. Поспелова, Журнал аналитической химии, 6, 6, 375 (1951).
141. О. В. Даценко, Заводская лаборатория, XVII, 9, 1055 (1951).
142. Р. Б. Голубцова, Журнал аналитической химии, 6, 1, 34 (1951).
143. Р. Б. Голубцова, Журнал аналитической химии, 6, 6, 357 (1951).
144. Д. Н. Финкельштейн, Заводская лаборатория, XVII, 10, 1183 (1951).
145. А. А. Тихонова, Заводская лаборатория, XVII, 9, 1053 (1951).
146. С. Ю. Файнберг и Ю. К. Кедрова, Заводская лаборатория, XVII, 10, 1178 (1951).
147. А. С. Богорад и С. Н. Александров, Журнал аналитической химии, 6, 2, 101 (1951).
148. Б. А. Генерозов и М. А. Грамолина, Заводская лаборатория, XVII, 9, 1043 (1951).
149. И. В. Грановский и Ф. Г. Дружинин, Заводская лаборатория, XVII, 1, 33 (1951).
150. Б. Э. Резник, Г. П. Федорова, В. И. Журавская и И. С. Алексеенко, Заводская лаборатория, XVII, 9, 1051 (1951).
151. Ю. И. Усатенко и П. А. Булахова, Заводская лаборатория, XVII, 7, 815 (1951).
152. О. В. Даценко и Ю. И. Усатенко, Там же, стр. 817.
153. Д. Н. Финкельштейн, Заводская лаборатория, XVII, 3, 362 (1951).
154. Р. И. Каневская, Заводская лаборатория, XVII, 2, 247 (1951).
155. В. М. Гриневич, Заводская лаборатория, XVII, 4, 410 (1951).
156. П. Г. Иванов и С. Н. Белая, Нефтяное хозяйство, 11, 50 (1951). Заводская лаборатория, XVII, 12, 1429 (1951).
157. Н. И. Стогний и Ф. П. Дорош, Заводская лаборатория, XVII, 5, 633 (1951).
158. П. Н. Федосеев и М. М. Павленко, Журнал аналитической химии, 6, 5, 317 (1951).
159. В. А. Климова и М. О. Коршун, Журнал аналитической химии, 6, 4, 230 (1951).
160. А. К. Руженцева и В. В. Колпакова, Там же, стр. 223.
161. В. И. Есафов и Н. М. Стафеева, Журнал аналитической химии, 6, 3, 195 (1951).
162. Р. И. Векслер, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 369.
163. Л. Н. Петрова и В. Д. Жезмер, Заводская лаборатория, XVII, 1, 38 (1951).
164. Н. М. Туркевич и М. П. Макуха, Журнал аналитической химии, 6, 5, 308 (1951).
165. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Журнал аналитической химии, 6, 6, 348 (1951).
166. А. И. Наумов, Там же, стр. 353.
167. П. В. Зимаков и В. А. Соколова, Заводская лаборатория, XVII, 12, 1434 (1951).
168. С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко и Л. П. Сологуб, Там же, стр. 1415.
169. С. А. Бабушкин и Е. А. Друян-Ремпель, Там же, стр. 1418.
170. Е. А. Терпогосова, Там же, стр. 1423.
171. Б. М. Пац, А. С. Непомнящая и Л. П. Столяренко, Там же, стр. 1425.
172. С. Г. Колтыпин, Там же, стр. 1430.
173. Т. М. Маркачева, Там же, стр. 1427.
174. А. П. Крешков и В. А. Борк, Журнал аналитической химии, 6, 2, 78 (1951).
175. А. П. Крешков и В. А. Борк, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 354.
176. А. П. Крешков и В. А. Борк, Там же, стр. 361.
177. И. М. Коренман и Р. С. Окс, Заводская лаборатория, XVII, 12, 1435 (1951).
178. А. Г. Яшунская и Д. И. Мандельбаум, Заводская лаборатория, XVII, 2, 251 (1951).
179. Л. М. Кульберг и И. Н. Буланже, Заводская лаборатория, XVII, 12, 1439 (1951).
180. Н. Дроздов и Л. Старикова, Мясная промышленность, 3, 48 (1951).
181. А. Т. Черный и К. В. Подойникова, Заводская лаборатория, XVII, 3, 259 (1951).
182. А. Т. Черный и К. В. Подойникова, Заводская лаборатория, XVII, 10, 1188 (1951).
183. А. Т. Черный и К. В. Подойникова, Заводская лаборатория, XVII, 7, 797 (1951).
184. Ю. В. Клименко и М. Н. Федорова, Там же, стр. 789.
185. Б. Я. Трацевичкая, Заводская лаборатория, XVII, 8, 939 (1951).
186. М. Н. Чепик и Н. Е. Шекина, Заводская лаборатория, XVII, 1, 108 (1951).

187. А. К. Лаврухина, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), стр. 267.
188. С. М. Кролевец, Ю. Я. Орлова и А. П. Беляева, Заводская лаборатория, XVII, 6, 657 (1951).
189. П. П. Арсентьев, Там же, стр. 643.
190. В. И. Явойский, Заводская лаборатория, XVII, 1, 16 (1951).
191. Б. А. Шмелев, Заводская лаборатория, XVII, 6, 671 (1951).
192. Ю. А. Клячко и М. М. Шапиро, Заводская лаборатория, XVII, 1, 23 (1951).
193. Н. М. Попова и Л. В. Заславская, Заводская лаборатория, XVII, 6, 668 (1951).
194. Н. М. Попова и Л. В. Заславская, Заводская лаборатория, XVII, 1, 27 (1951).
195. И. Г. Перевезенцев, Заводская лаборатория, XVII, 5, 541 (1951).
196. М. А. Шполянский, Там же, стр. 541.
197. Л. М. Конторович, Заводская лаборатория, XVII, 11, 1295 (1951).
198. Н. Н. Поляков и П. А. Ходак, Там же, стр. 1306.
199. М. И. Куленок, Там же, стр. 1322.
200. И. Г. Лесохин, Б. А. Копылев и А. Я. Авербух, Там же, стр. 1399.
201. В. П. Милин, Заводская лаборатория, XVII, 12, 1512 (1951).
202. М. И. Кривенцов, Журнал аналитической химии, 6, 6, 384 (1951).
203. Б. М. Фельдблит, Заводская лаборатория, XVII, 6, 737 (1951).
204. В. П. Вендт, Вопросы биохимии в пищевой промышленности, изд. АН УССР, Киев, стр. 83 (1951).
205. А. К. Карташов, Сахарная промышленность, 12, 35 (1951).
206. А. В. Трофимов и В. А. Заринский, Журнал аналитической химии, 6, 1, 56 (1951).
207. П. П. Арсентьев, Заводская лаборатория, XVII, 2, 249 (1951).
208. А. Х. Баталин, Успехи химии, 20, 3, 372 (1951).
209. А. Х. Баталин, Заводская лаборатория, XVII, 10, 1155 (1951).
210. П. Л. Сенов, «Природа», 10, 74 (1951).
211. Б. Я. Свешников, «Природа», 9, 65 (1951).
212. В. Н. Алексеев, Качественный анализ. Госхимиздат (1951).
213. А. М. Васильев, Сборник задач по аналитической химии, Госхимиздат (1951).
214. Ю. С. Ляликов, Физико-химические методы анализа, 2-е изд., Металлургиздат (1951).
215. Л. М. Кульберг, Г. С. Альтерзон и Р. П. Вельтман, Капельный анализ. Госхимиздат (1951).
216. А. К. Бабко и А. Т. Филипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат (1951).
217. И. М. Коренман, Заводская лаборатория, XVII, 12, 1518 (1951).
218. Ю. В. Карякин, Кислотно-основные индикаторы, Госхимиздат (1951).
219. Анализ черных металлов, Под ред. С. В. Липина, Металлургиздат (1951).
220. М. И. Розенгарт, Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат (1951).
221. В. И. Товарницкий и Г. П. Глухарев, Ультрафильтры и ультрафильтрация. Медгиз (1951).
222. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева и Ю. С. Складенко, Труды комиссии по аналитической химии, т. III (VI), 23—88.
223. Я. Гейровский, Техника фотографического исследования, ИИЛ (1951).
224. Г. Швайцар и У. Уитни, Техника применения радиоактивных индикаторов, ИИЛ (1951).
225. А. Бенедетти-Пихлер, Техника неорганического микроанализа. ИИЛ (1951).

# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

К. А. СНЕСАРЕВ и М. Т. ВОРОБЬЕВА

## О ТОЧНОСТИ ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПТИЧЕСКОЙ КОМПЕНСАЦИИ

(Центральный научно-исследовательский лесохимический институт)

Оптическая компенсация является одним из основных методов фотоэлектрической колориметрии [1, 2]. На принципе такой компенсации построен ряд фотоэлектрических приборов [1, 3, 4]. Чем концентрированнее испытуемый раствор в кювете, тем, очевидно, сильнее необходимо закрывать компенсирующую диафрагму, чтобы привести стрелку гальванометра к нулю. Записав отсчет по шкале компенсирующей диафрагмы, находят концентрацию испытуемого раствора по соответствующему калибровочному графику.

Известны [5—9] следующие источники случайных погрешностей метода оптической компенсации: колебания яркости осветителя от непостоянства напряжения электросети, неправильности нуль-установки, погрешности отсчета по шкалам компенсирующей диафрагмы и гальванометра, изменения фототоков от утомляемости и нагрева фотоэлементов и непостоянство положения кювет.

Однако не решено, исчерпывается ли этим перечнем все число источников случайных погрешностей рассматриваемого метода и какие из этих источников и в каких условиях относительно существенны, а какие имеют меньшее значение; количественное рассмотрение этих погрешностей ранее никем еще не производилось.

Анализ общей средней погрешности метода оптической компенсации является необходимой предпосылкой для обоснованного решения вопросов о возможности его применения в тех или иных условиях, изыскания путей увеличения точности этого ме-

тода и для выявления его преимуществ и недостатков по сравнению с другими методами фотоэлектрической колориметрии, в частности с методом электрической компенсации.

Настоящая экспериментальная работа ставила своей целью исследовать некоторые из поставленных вопросов. Работа проводилась на фотоэлектрическом колориметре с оптической компенсацией (Ланге, модель II) с селеновыми фотоэлементами, ирисовыми диафрагмами, кюветами, в которых толщина слоя жидкости, поглощающей свет, равнялась 34,46 мм. В кюветы наливалось по 100 мл жидкости. Лампочка колориметра мощностью 15 вт непосредственно питалась от сети 220 в. Светофильтры применялись зеленые с максимальным пропусканием 509 мμ; полная спектральная их характеристика приведена в инструкции, прилагаемой к колориметру. Порядок работы был строго стандартизован. Если колориметр долгое время оставался без употребления, то перед началом работы включали осветитель и в течение 15 мин. облучали фотоэлементы через зеленые светофильтры. Затем осветитель выключали на 10 мин. Такая подготовка значительно увеличивала воспроизводимость показаний фотоэлектрического колориметра. После этого в гнезда колориметра вставляли кюветы с дистиллированной водой, включали осветитель, производили приблизительную нулевую установку и выжидали две минуты, пока стрелка практически не переставала смещаться («ползти»). Производили точную нулевую установку и только после этого присту-

пали к определению концентрации раствора или к определению чувствительности. Вращение барабана компенсирующей диафрагмы при подведении стрелки гальванометра к нулю проводилось всегда в одном направлении; этим устранялась погрешность от холостого хода. Колориметрируемыми растворами служили окрашенные перманганатом жидкости, получаемые из сталей нормалей по персульфатной методике [10], а также стандартные растворы сернистой меди или перманганата.

### Оценка чувствительности к колебаниям накала осветителя

При одной и той же концентрации испытуемого раствора, но при различных напряжениях электросети, показания колориметра оптической компенсации оказываются несколько различными. В литературе анализируются причины этого явления [5, 6], поэтому здесь мы на них останавливаться не будем, а рассмотрим вопрос о том, как количественно оценить степень чувствительности метода оптической компенсации к изменениям накала нити осветителя.

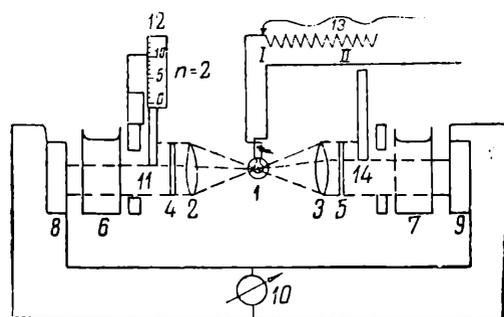


Рис. 1. Схема фотоэлектрического колориметра с оптической компенсацией: 1 — осветитель; 2 и 3 — линзы; 4 и 5 — светофильтры; 6 — кювета для растворителя; 7 — кювета для раствора; 8 и 9 — фотоэлементы; 10 — гальванометр; 11 — компенсационная диафрагма; 12 — шкала компенсационной диафрагмы; 13 — реостат; 14 — юстирующая диафрагма

Изменения накала вызывают резкое изменение фототока  $R$ , возбуждаемого в фотоэлементе, находящемся за кюветой с чистым растворителем (рис. 1). Поэтому за изменениями накала удобно следить по фототоку  $R$  указанного фотоэлемента. Допустим, что изменение накала было та-

ким, что характеризующий этот накал фототок  $R$  изменился на некоторую величину  $\Delta R$  и пусть это изменение накала вызвало изменение отсчета  $n$  по шкале компенсирующей диафрагмы на величину  $\Delta n$ . Отношение  $\frac{\Delta n}{\Delta R} = S_R$ , очевидно, может быть принято за чувствительность рассматриваемого метода к колебаниям накала.

С точки зрения точности измерений, эта чувствительность является вредной, поскольку чем больше  $\frac{\Delta n}{\Delta R}$ , тем сильнее отрицательное влияние на точность колориметрирования колебаний накала.

Рассмотрим, как практически определяется чувствительность  $S_R$ . Уменьшая накал осветителя с помощью последовательно с ним включенного реостата, мы уменьшаем величину фототока  $R$ , придавая ей ряд убывающих значений  $R_1, R_2, R_3, \dots$ . Определяя соответствующие им значения показаний по шкале оптической компенсации  $n_1, n_2, n_3, \dots$ , при которых стрелка гальванометра приводится к нулю, и не меняя при этом концентрации испытуемого раствора, можно построить график  $n = f(R)$  и по нему вычислить величину  $\frac{\Delta n}{\Delta R}$ .

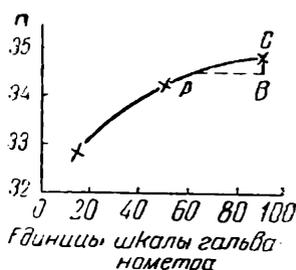


Рис. 2. Зависимость отсчета  $n$  по шкале компенсирующей диафрагмы колориметра от фототока  $R$ , характеризующего накал нити осветителя ( $c = 0,0021$  г/л  $KMnO_4$ )

Для этого мы строили треугольник  $ABC$ , показанный на рис. 2. Отношение  $\frac{\Delta n}{\Delta R}$  определялось, как отношение длин катетов  $BC$  и  $AB$ .

Треугольник  $ABC$  строится настолько малым, что кривую  $AC$  практически можно рассматривать как прямую линию. При этом условии отношение  $\frac{\Delta}{\Delta R}$  можно считать равным частной производной  $\frac{\partial n}{\partial R}$ , что весьма важно, так как позволяет для расчета чувствительностей применять все известные способы расчета частных производных. Указанным способом чувствительность  $S_R$  была определена и рассчитана для

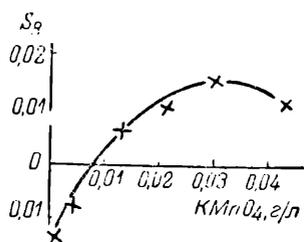


Рис. 3. Зависимость величины вредной чувствительности  $S_R$  от концентрации колориметрируемого раствора перманганата калия

ряда растворов с различными концентрациями перманганата калия. Результаты представлены графически на рис. 3.

### Определение степени нестабильности накала осветителя

Так как накал нити осветителя мы характеризуем фототоком  $R$ , то нестабильность этого накала следует охарактеризовать средним квадратичным отклонением этого фототока, которое обозначим через  $d_R$ . Экспериментально величина  $d_R$  была найдена следующим образом. С помощью гальванометра колориметра производились многократные определения значений фототока  $R$ , возбуждаемого осветителем в фотоэлементе. Так как напряжение электросети колеблется, то для величины фототока  $R$  получается ряд отличающихся по величине значений  $R_1, R_2, \dots, R_i, \dots, R_N$ . Для этого ряда среднее квадратичное (стандартное) отклонение  $d_R$  будет:

$$d_R = \sqrt{\frac{\sum_1^N (M - R_i)^2}{N}}$$

Здесь  $N$  — число наблюдений;  $M$  — среднее арифметическое из величин  $R_1, R_2, \dots, R_i, \dots, R_N$ . Очевидно, что число наблюдений должно быть достаточно большим, чтобы величина среднего квадратичного отклонения не была случайной и действительно характеризовала среднюю степень нестабильности накала осветителя.

В наших опытах  $N$  было равно 120. Указанным образом найдено, что  $d_R = 5,7$  условных единиц шкалы гальванометра колориметра.

### Оценка чувствительности фотоэлектрического колориметра оптической компенсации к определяемой концентрации

За меру этой чувствительности мы приняли отношение  $\frac{\Delta n}{\Delta c} = S_c$ , где  $\Delta n$  — изменение показания колориметра (отсчета по шкале компенсирующей диафрагмы), обусловленное изменением определяемой концентрации  $c$  на небольшую величину  $\Delta c$ . Величину  $S_c$  будем называть полезной

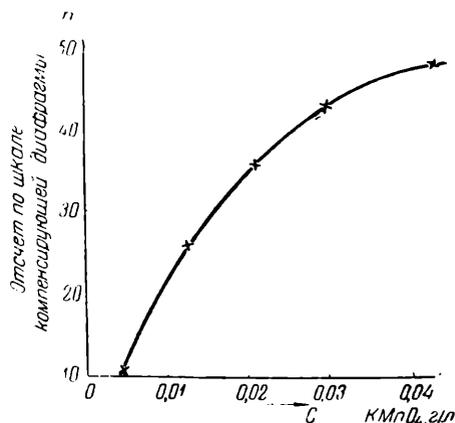


Рис. 4. Калибровочный график колориметра с оптической компенсацией

чувствительностью. Эту чувствительность можно рассчитать из калибровочного графика, представленного на рис. 4. Расчет  $S_c$  производится

аналогично расчету вредной чувствительности  $S_R$ ; результаты представлены на рис. 5.

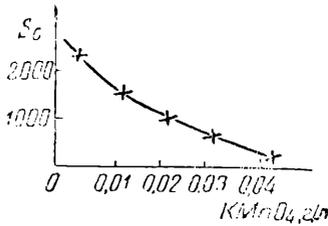


Рис. 5. Зависимость полезной чувствительности от концентрации колориметрируемого раствора перманганата калия

**Вычисление частных и общей среднеквадратичных погрешностей по чувствительностям и стандартным отклонениям**

Пусть некоторый фактор  $x_i$  (например, напряжение в электросети), влияющий на показания прибора, подвержен случайным изменениям. Обозначим среднеквадратичное изменение этого фактора через  $d_i$ . Тогда, выражая в процентах частную среднеквадратичную погрешность  $D_i$ , обусловленную колебаниями фактора  $x_i$ , имеем

$$D_i = \frac{\Delta c}{\Delta x_i} \frac{d_i}{c} 100.$$

Здесь  $\Delta c$  — абсолютная погрешность в определении концентрации  $c$ , обусловленная случайным изменением фактора  $x_i$  на величину  $\Delta x_i$ . Так как

$$\frac{\Delta c}{\Delta x_i} = \frac{\Delta n}{\Delta x_i} : \frac{\Delta n}{\Delta c} = \frac{S_{xi}}{S_c},$$

то, подставляя вместо  $\frac{\Delta c}{\Delta x_i}$  равнос

ему отношение  $\frac{S_{xi}}{S_c}$ , получим:

$$D_i = \frac{S_{xi}}{S_c} \frac{d_i}{c} 100. \quad (1)$$

Здесь  $S_{xi}$  — вредная чувствительность к фактору  $x_i$ ;  $S_c$  — полезная чувствительность;  $d_i$  — стандартное отклонение фактора  $x_i$ ;  $c$  — определяемая концентрация.

Применим выведенную формулу для расчета относительной частной погрешности  $D_R$ , обусловленной колебаниями накала нити осветителя. Для примера рассчитаем погрешность  $D_R$  при концентрации  $c = 0,04$  г/л  $KMnO_4$ . При указанном значении  $c$  из графиков, представленных на рис. 5 и 3, соответственно находим  $S_c = 280$  и  $S_R = 0,013$ . Из таблицы находим, что стандартное отклонение  $d_R = 5,7$ . Подставляя все эти величины в формулу, получаем:

$$D_R = \frac{0,013 \cdot 5,7}{280 \cdot 0,04} 100 \approx 0,7\%.$$

Аналогично рассчитываем частную погрешность  $D_R$  при других значениях концентрации  $c$ . Полученные таким образом результаты представлены графиком  $D_R = f(c)$  на рис. 6.

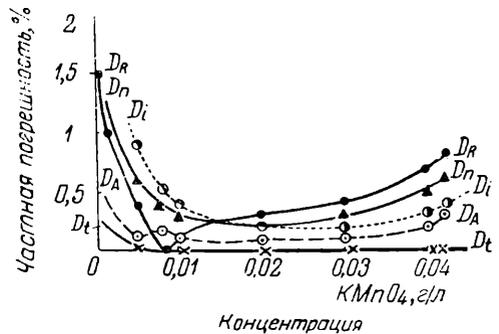


Рис. 6. Зависимость величин частных погрешностей от концентрации перманганата калия:

$D_R$  — от колебаний накала;  $D_n$  — от ошибки отсчета по шкале диафрагмы;  $D_i$  — от нарушений нулевой установки;  $D_A$  — от ошибок отсчетов по гальванометру;  $D_t$  — от колебаний времени  $t$

В кратком сообщении мы не имеем возможности подробно изложить ход определения других частных погрешностей изучаемого метода. Укажем только, что каждая из них определялась аналогично частной погрешности  $D_R$  через соответствующую ей вредную чувствительность, полезную чувствительность и стандартное отклонение.

В свою очередь вредные чувствительности определялись аналогично чувствительности  $S_R$ , а стандартные отклонения — аналогично определению стандартного отклонения  $d_R$ .

Перечислим определенные нами вредные чувствительности метода оптической компенсации и стандартные отклонения факторов, колебания которых обуславливают погрешность этого метода.

Вредные чувствительности:  $S_R$  — к колебаниям накала нити осветителя;  $S_i$  — к нарушению нулевой установки колориметра;  $S_t$  — к изменению длительности времени  $t$  с начала освещения испытуемого раствора до момента приведения стрелки гальванометра к нулю;  $S_A$  — к погрешности отсчета по шкале нуль-гальванометра;  $S_n$  — к погрешности отсчета по шкале компенсирующей диафрагмы.

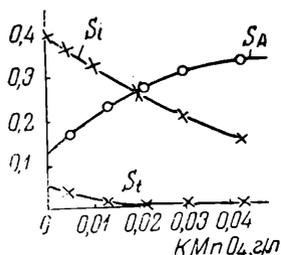


Рис. 7. Зависимость вредных чувствительностей от концентрации перманганата калия

Стандартные отклонения:  $d_R$  — накала нити осветителя;  $d_i$  — нулевой установки;  $d_t$  — длительности времени  $t$  с начала освещения испытуемого раствора до момента приведения стрелки гальванометра к нулю;  $d_A$  — случайной погрешности отсчета по шкале гальванометра;  $d_n$  — случайной погрешности отсчета по шкале компенсирующей диафрагмы.

На рис. 7 представлены графики зависимости перечисленных выше вредных (кроме  $S_R$  и  $S_n$ , где  $S_n = \frac{\Delta_n}{\Delta_n} = 1$ ) чувствительностей метода оптической компенсации от определяемой концентрации  $c$ . В таблице приведены значения стандартных отклонений.

#### Величина стандартных отклонений

Обозначение стандартного отклонения . . . . .	$d_R$	$d_i$	$d_A$	$d_t$	$d_n$
Величина стандартного отклонения . . . . .	5,7	0,2	0,07	0,1	0,05

По этим данным и по данным графика зависимости полезной чувствительности  $S_c$  от  $c$  на основании выведенной формулы (1), т. е. аналогично расчету частной погрешности  $D_R$ , рассчитаны остальные частные погрешности указанного метода при различных значениях определяемой концентрации  $c$ .

По частным погрешностям можно рассчитать общую погрешность, если использовать для этого закон накопления средних погрешностей [11]:

$$\sigma = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^{i=m} D_i^2} \quad (2)$$

Здесь  $\sigma$  — общая среднеквадратичная погрешность;  $D_i$  — частная погрешность,  $m$  — общее число частных погрешностей. Подставив значение  $D_i$  из формулы (1) в формулу (2), получим:

$$\sigma = \pm \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=m} (S_{xi} d_i)^2}}{S_c c} \cdot 100 \quad (3)$$

Здесь  $m$  — общее число вредных чувствительностей; остальные обозначения те же, что и в ранее выведенной формуле.

#### Расчет общей погрешности

Учитывая установленные вредные чувствительности метода оптической компенсации и применяя к погрешности этого метода общую формулу (3), получим:

$$\sigma = \frac{\pm \sqrt{(S_R d_R)^2 + (S_i d_i)^2 + (S_n d_n)^2 + (S_A d_A)^2 + (S_t d_t)^2}}{S_c c} \cdot 100 \quad (4)$$

Подставляя в эту формулу найденные выше значения чувствительности, которые мы берем из графиков, представленных на рис. 3, 5 и 7, и подставляя туда же значения стандартных отклонений из таблицы, можно вычислить значения погрешности  $\sigma$ . Такие расчеты были сделаны для ряда значений определяемой концентрации  $c$  (рис. 8, пунктирная линия).

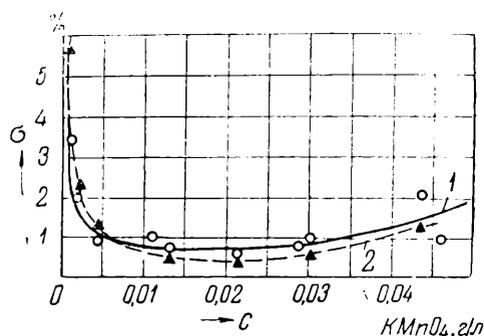


Рис. 8. Зависимость стандартной погрешности  $\sigma$  метода оптической компенсации от величины определяемой концентрации перманганата калия: 1 — опытные данные; 2 — вычисленные по формуле (4)

Правильность рассчитанных значений  $\sigma$  проверялась путем проведения ряда параллельных колориметрирований и расчета из этих данных значения  $\sigma$  по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \Delta_i^2}{N}} \cdot 100. \quad (5)$$

Здесь  $c$  — величина определяемой концентрации;  $\Delta_i$  — отклонение,  $i$ -того определения концентрации  $c$  от среднеарифметического значения всех  $N$  определений (в наших опытах  $N$  было равно 20). Рассчитанные значения  $\sigma$  представлены на рис. 8.

Совпадение со значениями  $\sigma$ , рассчитанными по формуле (5), удовлетворительное. Аналогичным образом эта формула была подтверждена нами экспериментально на примере колориметрирований методом оптической компенсации растворов серноокислой меди.

### Обсуждение полученных результатов

График  $\sigma = f(c)$  (см. рис. 8) показывает, что наиболее точно определяемым интервалом концентраций в изученных нами условиях является интервал от 0,008 до 0,035 г/л  $\text{KMnO}_4$ , в котором  $\sigma \approx 0,5\%$ . За пределами этого интервала точность падает быстро при переходе к малым значениям концентрации и медленно при переходе к большим концентрациям. Расчеты по формуле (1) значений частных погрешностей показывают, что как относительное, так и абсолютное значение различных источников погрешности существенно изменяется с изменением величины определяемой концентрации. На основании графиков, приведенных на рис. 6, легко оценить абсолютное и относительное значение частных источников погрешности при различных концентрациях перманганата.

Близкое совпадение значений  $\sigma$ , рассчитанных по формуле (4) и вычисленных на основании фактически наблюдавшегося разброса результатов параллельных колориметрирований, показывает, что эта формула учитывает все важнейшие вредные чувствительности метода оптической компенсации.

### Выводы

1. Изучены чувствительности метода оптической компенсации к источникам его частных погрешностей (вредные чувствительности) и к измеряемой концентрации (полезная чувствительность), а также определены для обычных лабораторных условий стандартные отклонения, характеризующие степень нестабильности факторов, колебания которых являются источниками частных погрешностей указанного метода.

2. Выведена формула для расчета средней квадратичной погрешности  $\sigma$  по вредным и полезной чувствительностям и стандартным отклонениям. Эта формула подтверждена экспериментально на примере расчета погрешности определения мето-

дом оптической компенсации марганца.

3. Рассчитан ход графика зависимости общей погрешности метода оптической компенсации от величины определяемой концентрации и на основании этого графика выделен интервал наиболее точно определяемых концентраций перманганата;

расчеты подтверждены экспериментально.

4. Показано, что абсолютная и относительная значимость отдельных частных погрешностей метода оптической компенсации существенно изменяется с изменением определяемой концентрации. Рассчитан ход этих изменений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат (1951).
2. Ю. С. Ляликов, Физико-химические методы анализа, Metallurgizdat (1951).
3. В. В. Петров, Анализ материалов оптическими методами, Mashgiz (1950).
4. Ланге, Колориметрический анализ, на нем. яз. (1942).
5. М. В. Савостьянова, Известия АН СССР, серия физическая, XI, 4, 424 (1947).
6. Г. Кортюм и И. Грамбов, Ангевандте Хеми, 53, 17/18, 183 (1940).
7. А. Рингбом, Цайтшрифт фюр аналитише Хеми, 115, 332 (1939).
8. Т. Шмидт, Цайтшрифт фюр Инструментенкунде, 55, 357 (1935).
9. И. И. Мордхелович, Новые методы и аппаратура автоматического контроля и регулирования процессов химической технологии, ВСНИТО (1940).
10. Методы анализа металлов и электролитных ванн, Оборонгиз (1944).
11. Ф. М. Маликов, Основы метрологии (1949).

Б. Э. РЕЗНИК и Р. Е. ДЛУГАЧ

### ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

(Днепропетровский государственный университет)

Большинство колориметрических методов определения кобальта связано с применением органических реактивов или органических растворителей, что представляет определенные неудобства. Кроме того, все эти методы требуют предварительного отделения кобальта или мешающих его определению компонентов.

Наряду с этим известен ряд реакций образования окрашенных комплексных соединений кобальта с неорганическими реактивами, которые могли бы быть использованы в колориметрии, если бы условия их образования были лучше изучены. К таким комплексам относятся аммиачный, оксалатный и феррицианидный.

Авторы настоящей работы поставили перед собой задачу изучить поведение аммиачного и оксалатного комплексов кобальта в растворе и возможность использования их для анализа сталей с большим содержанием кобальта.

Работа выполнялась на фотоколориметре А. Л. Давыдова с селеновым фотоэлементом. Для выбора светофильтра были сняты спектрофотометрические кривые светофильтров и растворов комплексов на фотометре.

Как видно из этих кривых (рис. 1), наиболее подходящим для аммиачного комплекса является желто-зеленый светофильтр, для оксалатного — красный.

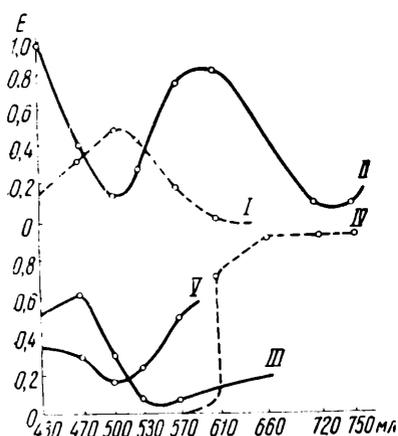


Рис. 1. Спектрофотометрические кривые поглощения:

- I — аммиачный комплекс кобальта;
- II — оксалатный комплекс кобальта;
- III — желто-зеленый светофильтр;
- IV — зеленый светофильтр; V — красный светофильтр

### Определение кобальта в виде аммиачного комплекса

В основу метода положена реакция образования розово-красного комплекса при окислении раствора хлористого кобальта перекисью водорода в аммиачной среде <sup>1</sup>.

Были исследованы оптимальные условия образования этого комплекса. На основании этих исследований разработана следующая методика определения кобальта: 0,5 г стали растворяли в 20 мл соляной кислоты (1:1), по окончании растворения прибавляли несколько капель концентрированной азотной кислоты и кипятили до удаления окислов азота. Раствор охлаждали, в случае необходимости фильтровали, и затем доводили объем до 50 мл дистиллированной водой. Часть раствора (2,5 мл) переносили в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляли 18 мл 8%-ного раствора пиррофосфата натрия, 10 мл 25%-ного раствора хлористого аммония, 10 мл раствора аммиака (пл. 0,95) и 0,2 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, доводили дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивали и через 10 мин. измеряли интенсивность окраски.

<sup>1</sup> Ф. М. Перельман и А. Я. Зворыкин и Н. В. Гудима, Кобальт, Изд. АН СССР (1949).

Методика была проверена на искусственных образцах, полученных введением раствора хлористого кобальта в раствор стали; результаты приведены в табл. 1. Среднее отклонение составляет 0,1% абсолютных при содержании кобальта до 16%.

### Определение кобальта в виде оксалатного комплекса

Из многочисленных цветных реакций на кобальт определенной интерес представляет еще мало изученная реакция кобальта с оксалатом.

При окислении кобальта в присутствии оксалата получается комплексное соединение изумрудно-зеленого цвета. При использовании в качестве окислителя PbO<sub>2</sub> реакция идет по уравнению:

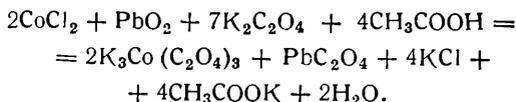


Таблица 1

### Результаты определения кобальта в сталях аммиачным методом

Анализируемый образец	Кобальт %		Отклонение
	введено	найденно	
Образец стали № 4 0,14% С, 0,043% S, 0,48% Mn, 0,038% P	4,04	4,04	0
	8,08	8,08	0
	16,16	15,76	-0,40
Образец стали № 10372 0,16% С, 0,032% S, 0,42% Mn, 0,017% P	6,06	6,06	0
	14,14	14,26	-0,12
	12,12	12,12	0
	16,16	16,16	0
Стандартный образец № 116 0,36% С, 0,009% S, 1,43% Mn, 0,022% P, 1,17% Si, 1,0% Ni, 0,14% Cu, 0,21% Cr	2,02	2,02	0
	14,14	14,00	-0,14

Предварительные исследования этого комплекса указывают на то, что он образуется быстро, устойчив

во времени и лишь при длительном стоянии на свету разлагается, меняя окраску.

Для определения состава оксалатного комплекса мы воспользовались методом непрерывных изменений Остромысленского-Жоба. Растворы хлористого кобальта и оксалата калия одинаковой молярной концентрации смешивались в различных соотношениях, но так, чтобы общий объем оставался постоянным. Изменялась интенсивность окраски каждой такой смеси. Результаты измерений представлены в виде графика (рис. 2). На основании графика

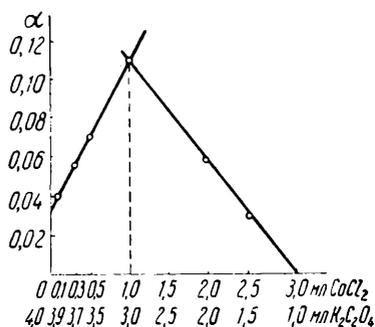


Рис. 2. Диаграмма оптической плотности системы  $Co - C_2O_4^{2-}$  — вода

можно сделать вывод, что оксалатный комплекс имеет состав, соответствующий формуле  $K_3Co(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ . Этот вывод совпадает и с литературными данными о составе комплекса. Некоторые авторы<sup>2</sup> описывают спектрофотометрическое определение кобальта в солях в виде оксалатного комплекса.

Нашей задачей было изучить образование комплекса с целью разработки фотоколориметрического метода определения кобальта в сталях. Были исследованы условия образования комплекса. Прежде чем перейти к проверке метода на искусственных образцах сталей, было исследовано влияние посторонних ионов на величину коэффициента поглощения. В раствор соли кобальта вводились соли различных катионов в соотношениях, указанных в

табл. 2. В этой же таблице приведены соответствующие значения коэффициента поглощения исследуемого комплекса; этот коэффициент при отсутствии посторонних ионов был равен 0,098.

Таблица 2

Влияние различных катионов на результаты определения кобальта

Посторонний ион	Фактор поглощения в присутствии посторонних ионов, взятых в отношении				
	1 : 1	1 : 2	1 : 5	1 : 10	1 : 20
$Fe^{+3}$	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098
$Al^{+3}$	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098
$Ni^{+2}$	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098
$Cr^{+3}$	0,098	0,098	—	—	—
$Cu^{+2}$	0,098	0,130	—	—	—
$Mn^{+2}$	0,130	—	—	—	—

Как видно из таблицы, введение железа, никеля, алюминия даже в 20-кратном, а хрома в 2-кратном количестве относительно кобальта не оказывает влияния на величину фактора поглощения. Присутствие меди и марганца значительно повышает фактор поглощения. Полученные нами данные о влиянии посторонних ионов согласуются с результатами других авторов.

Разработанная нами методика определения кобальта проверялась на искусственных и стандартных образцах сталей. Для приготовления искусственных образцов были использованы легированные стали, не содержащие кобальта или с небольшим его содержанием (до 1%).

Навеску стали 0,1 г растворяли в 15 мл серной кислоты (1 : 4), вводили различные количества титрованного раствора хлористого кобальта, окисляли азотной кислотой. Раствор охлаждали, объем доводили до 100 мл дистиллированной водой, 10 мл раствора переносили в мерную колбу емкостью 50 мл, при-

<sup>2</sup> Г. Х. Кертлиндж и Паркс М. Никольс, Индастриэл Инжиниринг Кэмистри, Аналитикл Эдишн, 13, 26 (1941).

Таблица 3

## Результаты определения кобальта в сталях оксалатным способом

Исследуемый образец	Содержание Со в стали, %	Введено Со %	Найдено Со %	Отклонения
<i>Образец стали № 1</i>				
0,64% Mn, 0,53% Ni	1,00	—	1,00	0
1,45% Cr, 0,12% V				
0,09% Mo, 0,09% Cu	1,00	7,00	8,00	0
<i>Образец стали № 2</i>				
0,49% Mn, 0,58% Ni	0,95	7,00	7,75	-0,2
1,32% Cr, 0,20% V				
0,10% Mo	0,95	14,00	15,00	+0,05
<i>Стандартный образец № 31</i>				
0,36% Mn, 0,27% Mo	—	3,50	3,70	+0,20
1,24% Cr, 3,40% Ni	—	7,00	7,00; 7,00	0
	—	10,50	10,80	+0,30
	—	14,00	13,65;	-0,35;
	—	21,00	21,00	0
	—	28,00	28,00	0
<i>Стандартный образец № 54</i>				
	4,58	—	4,40; 4,60	-0,18;
				+0,02
0,40% Mn, 0,40% Ni	—	—	4,50; 4,40	-0,08;
3,6% Cr, 1,00% V				-0,18
0,6% Mo, 17,00% W				

бавляли 2 мл ледяной уксусной кислоты, 5 мл 20%-ного раствора уксуснокислого аммония, 10 мл 1-м. раствора оксалата калия и 0,5 г двуокиси свинца. Раствор оставляли на 3 мин. в темноте, затем объем доводили водой до метки, фильтровали и фотоколориметрировали. Полученные данные приведены в табл. 3.

**Выводы**

1. Установлена возможность фотоколориметрического определения

кобальта в виде аммиачного и оксалатного комплексов, и предложены методики его определения в сталях. Методики проверены на искусственных и стандартных образцах. Длительность определения 15—20 мин.

2. Проверен состав оксалатного комплекса методом Остромысленского-Жоба.

Полученные данные подтверждают, что в условиях проведения анализа получается триоксалат кобальта.

К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ и Ф. Д. КАШИ. ИИА

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ВИДЕ РУБЕАНАТА

(Ивановский химико-технологический институт)

Реакция образования рубеаната кобальта широко применяется в качественном анализе; свойства этого соединения изучены С. А. Вознесенским<sup>1</sup>.

При малых концентрациях кобальта осадок не образуется или образуется спустя некоторое время. Рубеанат кобальта находится при этом, повидимому, в виде пересыщенного или коллоидного раствора. Рубеановодородная кислота является слабой. Достаточное количество ионов рубеаната образуется лишь в щелочной среде, в кислом растворе рубеанат кобальта не образуется, а в нейтральном образуется очень медленно.

При добавлении карбоната натрия растворы солей кобальта сразу после добавления рубеановодородной кислоты приобретают интенсивную, однако очень неустойчивую окраску. В аммиачной среде окраска несколько более устойчива; лучшие результаты получены нами в растворах с  $pH = 8-9$ , созданных путем добавления к нейтральному раствору бикарбоната натрия. В таких растворах можно колориметрировать кобальт при содержании его от 0,5 до 6,0 мг/л. При более высоких концентрациях кобальта довольно скоро выпадает осадок рубеаната.

Для расширения границ применимости рассматриваемого метода и повышения устойчивости образующихся растворов можно использовать защитные коллоиды, в частности желатину. Применяя раствор желатины, можно колориметрировать растворы солей кобальта с концентрацией от 0,5 до 80 мг/л.

Подобрав оптимальные условия колориметрирования, мы во всех последующих опытах применяли следующую методику: к исследуемому нейтрализованному раствору в мер-

ной колбе емкостью 100 мл прибавляли 10 мл 0,5%-ного раствора желатины, 2 мл 10%-ного раствора бикарбоната натрия, 3 мл 0,25%-ного спиртового раствора рубеановодородной кислоты. Полученный раствор доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали.

Стандартный раствор готовили путем растворения химически чистого перекристаллизованного хлористого кобальта ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) в воде.

Для изучения устойчивости полученных растворов измерялась их оптическая плотность на фотоколориметре через равные промежутки времени (5—10 мин.). Проведенными опытами установлено, что в течение первых 30—60 мин. никаких изменений оптической плотности не наблюдается. Лишь спустя полтора часа начинается незначительное повышение оптической плотности растворов. В дальнейшем колориметрирование проводилось на обычном визуальном колориметре погружения и на фотоколориметре с зеленым светофильтром.

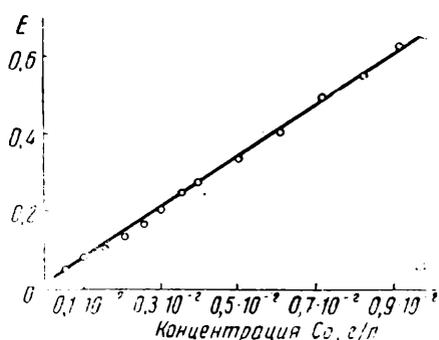


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от концентрации кобальта

На рис. 1 и 2 приводится зависимость оптической плотности растворов и отношения высот стандартного и исследуемого раствора от концентрации. В обоих случаях зависи-

<sup>1</sup> С. А. Вознесенский, Внутрикмоплексные соединения и их значение для аналитической химии, ГОНТИ (1938).

мость линейная. Используя полученные данные, мы вычислили молярный коэффициент экстинкции (погашения), который оказался равным 940.

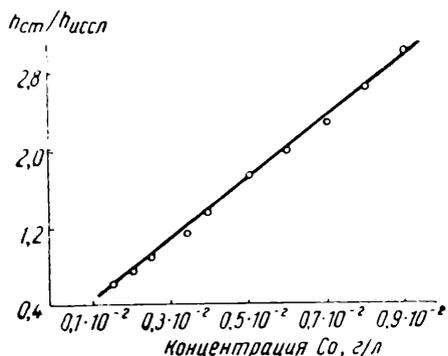


Рис. 2. Зависимость  $h_{ст}$   $h_{иссл}$  от концентрации кобальта

Предлагаемый нами метод дает вполне надежные результаты на чистых растворах кобальтовых солей.

Таблица 1

Влияние посторонних анионов на колориметрирование растворов кобальта (истинное содержание кобальта 0,1983 г/л)

Анион	Отношение в эквивалентах (кобальта к аниону)	Найдено $C_0$ , г/л	Расхождение
$Br^-$	1 : 1	0,1957	1,1
	1 : 10	0,1957	1,1
$Cl^-$	1 : 1	0,1941	2,1
	1 : 10	0,1936	2,5
$J^-$	1 : 1	0,1983	0,0
	1 : 10	0,1937	2,4
$NO_3^-$	1 : 1	0,1946	2,0
	1 : 10	0,1945	2,0
$CH_3COO^-$	1 : 1	0,1967	0,8
	1 : 10	0,1963	1,0
$SO_4^{-2}$	1 : 1	0,1909	3,9
	1 : 10	0,1940	2,3

Изучение влияния различных добавок на результаты анализа показывает, что введение в раствор анионов хлора, брома, иода, нитрата, ацетата и сульфата в соотношениях 1 : 1 и 10 : 1 (в граммэквивалентах по отношению к кобальту) не оказывает существенного влияния на результаты (табл. 1).

Катионы марганца, железа, алюминия и небольшие концентрации свинца не мешают определению кобальта; в присутствии же ионов кадмия, хрома, ртути, сурьмы, висмута, цинка и в особенности меди и никеля колориметрировать кобальт по приведенному методу невозможно (табл. 2).

Таблица 2

Влияние посторонних катионов на колориметрирование растворов кобальта (истинное содержание кобальта 0,1988 г/л)

Катион	Отношение в эквивалентах (кобальта к катиону)	Найдено $C_0$ г/л
$Mn^{+2}$	1 : 1	0,2008
	1 : 10	0,2131
$Fe^{+3}$	1 : 1	0,2004
	1 : 10	0,2029
$Cd^{+2}$	1 : 1	0,1599
	1 : 10	0,1272
$Al^{+3}$	1 : 1	0,2012
	1 : 10	0,1967
$Hg^{+2}$	1 : 1	0,1925
	1 : 10	0,1416
$Pb^{+2}$	1 : 1	0,1970

Медь может быть количественно отделена от кобальта путем проведения электролиза в кислом растворе. Ранее нами было показано<sup>2</sup>,

<sup>2</sup> К. Б. Яцимирский и Ф. Д. Каширина, Заводская лаборатория, XVII, 37, (1952).

что после электролиза медь в растворе рубсановодородной кислотой не обнаруживается.

Никель может быть отделен от кобальта осаждением диметилглиоксимумом в аммиачном растворе. При этом диметилглиоксимум образует окрашенное соединение с кобальтом и препятствует его определению.

Для получения удовлетворительных результатов в случае присутствия никеля рекомендуется нагреть раствор до 70°, прибавить 1%-ный раствор диметилглиоксима и аммиак до слабого запаха. Раствор нагревают 20—30 мин. на водяной бане для более полного осаждения никеля и удаления избытка аммиака. Полученный раствор охлаждают, доводят в мерной колбе до метки и фильтруют через сухой фильтр. Аликвотную часть раствора отбирают в фарфоровую чашку, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты на каждые 25 мл раствора и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в воде и колориметрируют по методу, описанному выше.

Со стандартным раствором, приготовленным растворением хлористого кобальта в воде, проводят те же процедуры, т. е. добавляют диметилглиоксимум, аммиак, уваривают с серной кислотой и т. д. Опыты, проведенные с растворами, содержащими кобальт и никель в соотношениях 1:1, показали применимость этого метода. Исходный раствор содержал 0,1988 г/л кобальта и 0,2048 г/л никеля. Найдено было кобальта: 0,2060; 0,1982; 0,2051; 0,2050; 0,1995 и 0,1982 г/л.

Предлагаемый метод определения

кобальта был применен для анализа эмали, примерный состав которой был следующим: 49,1% SiO<sub>2</sub>; 27,2% В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17,9% Na<sub>2</sub>O; 2,8% R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,2% СаО; ~1,0% NiO; < 1,0% СоО.

Навеску эмали в 0,6 г помещали в фарфоровую чашку, прибавляли 25 мл концентрированной соляной кислоты, чашку покрывали часовым стеклом и нагревали до полного разложения эмали. Раствор упаривали досуха, прибавляли 80 мл горячей воды и отфильтровывали нерастворимую кремневую кислоту. Фильтрат и промывные воды собирали вместе. Из полученного раствора по методике, описанной выше, удаляли никель и одновременно осаждали гидроксиды алюминия и железа. Раствор фильтровали в мерную колбу, в которую собирали также и промывные воды. Аликвотную часть этого раствора упаривали с добавлением серной кислоты досуха и затем после растворения сухого остатка определяли кобальт списанным методом. Одновременно проводили колориметрирование с нитрозо-Р-солью. Результаты анализов приведены в табл. 3.

Таблица 3

## Результаты определения кобальта

Найдено кобальта, %	
Рубсанатный метод 0,63; 0,60; 0,63; 0,66; 0,68	С нитрозо-Р-солью 0,56; 0,56; 0,61; 0,64; 0,64
Среднее . . . 0,64	0,60

# ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СТАЛЯХ РЕАГЕНТОМ СТИЛЬБАЗО БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОТДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

(Днепропетровский химико-технологический институт и Металлургический завод имени Ленина)

Известные методы определения алюминия в стали достаточно сложны. Например, согласно ГОСТ [1], после растворения стали и отделения вольфрамовой кислоты, железо выделяют электролизом с ртутным катодом, окисляют и удаляют марганец, осаждают титан и ванадий купфером и лишь в фильтрате осаждают алюминий уксуснокислым раствором ортооксидинолина. Еще сложнее определение алюминия по методу Американского общества испытания материалов [2].

Упрощением методики определения алюминия в стали занимались многие авторы. А. М. Дымов и Р. С. Молчанова [3] после отделения железа на ртутном катоде рекомендуют определять алюминий в зависимости от его содержания весовым, объемным или колориметрическим методами. Аналогичный способ приводят в своих работах З. С. Мухина [4] и С. Е. Рубашкина и С. М. Гутман [5].

Н. К. Кускова [6] при небольшом содержании алюминия в стали экстрагирует его хинолат изоамиловым спиртом. Этот метод очень сложен и, по литературным данным [7], недостаточно точен. Значительно проще метод, предложенный Т. П. Темирченко [8], применявшей колориметрирование алюминия с алюминоном.

Существенным недостатком всех этих методов является отделение железа на ртутном катоде.

Почти все органические реагенты, предложенные для колориметрирования алюминия [6, 9, 10], взаимодействуют с железом и с некоторыми другими элементами. Определение алюминия в присутствии двухвалентного железа и ряда других элементов можно проводить с помощью предложенного В. И. Кузнецовым [11] реактива «стильбазо»<sup>1</sup>.

В. И. Кузнецов с сотрудниками [11], пользуясь методом стандартных серий, определяли алюминий при помощи стильбазо в чистых солях и некоторых продуктах производства, причем в случае высокого содержания железа отделяли часть его путем экстрагирования амилацетатом.

Мы применили реагент стильбазо для определения алюминия в сталях, предварительно восстанавливая железо аскорбиновой кислотой.

<sup>1</sup> Реактив стильбазо синтезирован во Всесоюзном научно-исследовательском институте химических реактивов (Москва, Самокатная, д. 4а, ИРЕА). Организации, желающие испытать этот реактив, могут получить его, прислав запрос в Институт.

Измерения проводились на фотоколориметре конструкции А. Л. Давыдова с селеновым фотоэлементом и зеленым светофильтром. Предварительными опытами было определено необходимое для восстановления железа количество аскорбиновой кислоты; оказалось, что на восстановление 5 мг железа расходуются 0,2 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Калибровочную кривую строили на чистых солях по следующей прописи: к 5 мл раствора железоаммонийных квасцов прибавляли разные количества раствора соли алюминия, 0,5 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивали, приливали 10 мл подкисленной воды, 5 мл 0,01%-ного водного раствора стильбазо и прибавляли до 50 мл буферной смеси.<sup>2</sup> Тщательно перемешивали и спустя 10 мин. фотоколориметрировали.

При использовании этой калибровочной кривой навеска стали при содержании алюминия 0,5—0,6% должна быть не более 0,1 г. Максимальное развитие окраски происходит в интервале  $\text{pH} = 5,2—5,6$ ; это необходимо иметь в виду при растворении металла, так как избыток кислоты мешает развитию окраски, а недостаток может повести к гидролизу и потерям алюминия. Калибровочная кривая была построена на сернокислых солях, поэтому следовало бы вести растворение также в серной кислоте, тем более что при этом легче получать необходимую кислотность раствора. Вычисление показывает, что для растворения 0,1 г стали и получения в избытке 5—6 мл 0,1-н. кислоты требуется 6 мл 1-н. ее раствора.

<sup>2</sup> Буферная смесь имела значение  $\text{pH} = 5,4$ ; она приготавливалась сливанием 0,2-н. растворов уксусной кислоты (290 мл) и ацетата натрия (1710 мл).

Так как такое количество жидкости успевает выпариться ранее окончания растворения пробы, то в колбу с навеской мы прибавляли помимо серной кислоты 2—3 мл азотной (1:1), 1—2 мл соляной кислоты (1:1) и вели растворение при умеренном нагревании. После окончания растворения избыток азотной и соляной кислот был удален нагреванием жидкости до начала выделения паров серной кислоты. Некоторый избыток кислоты не отражается на результатах.

На основании указанных предварительных опытов была принята следующая методика определения алюминия в сталях.

#### Ход анализа

В зависимости от предполагаемого содержания алюминия берут навеску испытуемой стали от 0,01 до 0,1 г и добавляют к ней столько стальной стружки, не содержащей алюминия, чтобы общее количество металла довести до 0,1 г. Растворяют пробу при умеренном нагревании в 6,5 мл 1-н.  $H_2SO_4$ , к которым добавлено 2—3 мл азотной (1:1) и 1—2 мл соляной (1:1) кислоты. После растворения упаривают жидкость почти досуха и продолжают нагревать до начала выделения паров серной кислоты. В охлажденную жидкость осторожно приливают 50—60 мл воды и нагревают до полного растворения солей. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 200 мл, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают 10 мл жидкости в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают при помешивании 0,5 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 10 мл воды, 5 мл 0,01%-ного раствора тильбазо и разбавляют до метки буферной смесью. Содержимое колбы тщательно перемешивают, спустя

10 мин. колориметрируют и получают значение интенсивности ( $I$ ). Точно таким же методом обрабатывают 0,1 г стали, не содержащей алюминия, и получают значение  $I_0$ .

Следует отметить, что в зависимости от качества применяемой дистиллированной воды величина  $I_0$  может изменяться в значительных пределах.

По формуле

$$D = \lg I_0 - \lg I$$

определяют оптическую плотность испытуемого раствора и по калибровочной кривой находят искомое содержание алюминия.

Пользуясь предлагаемым методом, мы построили еще две калибровочные кривые — одну по стандартному образцу стали № 86а, содержащему 0,84% Al, и другую — по титрованному раствору соли алюминия с добавлением 0,1 г стальной стружки, не содержащей алюминия. Все три калибровочные кривые дают хорошо совпадающие результаты (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения алюминия по калибровочным кривым, построенным по различным исходным веществам

Содержание Al %	Найдено Al, %		
	кривая по соли алюминия	кривая по с. о. № 86а	кривая по раствору стали с добавлением соли алюминия
0,084	0,09	0,09	0,10
0,12	0,13	0,13	0,14
0,21	0,23	0,23	0,23
0,35	0,33	0,33	0,32
0,42	0,44	0,44	0,43
0,59	0,56	0,56	0,54

Химический состав исследованных сталей приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав исследованных сталей, %

Сталь	C	Mn	Si	S	P	Cr	Al	V	Ni	Ti	Cu	Mo
С. о. № 86 . . . . .	0,35	0,52	0,26	0,012	0,024	1,62	1,18	0,01	0,09	0,01	—	0,50
С. о. № 86а . . . . .	0,39	0,48	0,29	0,012	0,024	1,51	0,84	—	—	—	—	0,45
С. о. № 123 . . . . .	0,14	0,26	0,52	0,013	0,031	25,79	5,71	0,06	0,31	0,034	—	0,34
Образец № 1 . . . . .	0,08	0,26	1,55	0,007	0,015	5,96	0,84	—	—	—	—	—
» № 2 . . . . .	0,21	0,60	0,59	—	—	—	1,20	—	—	—	—	—
» № 3 . . . . .	0,04	—	1,62	—	—	6,18	0,98	0,04	0,36	Нет	—	—
» № 4 . . . . .	0,05	—	1,79	—	—	6,78	1,67	0,05	0,36	0,57	—	—
» № 5 . . . . .	0,09	0,32	1,57	0,008	0,022	5,70	0,77	—	0,20	0,07	0,23	—
Эл. 12494 . . . . .	0,08	0,24	0,52	—	—	25,50	5,26	—	0,37	0,43	—	—

Характеристика точности метода приводится в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Характеристика точности метода определения алюминия

	С.о. № 86а	С.о. № 86
Содержание Al по паспорту, % . . .	0,84	1,18
Найдено Al, % . . .	0,812	1,194
Средняя квадратичная ошибка отдельного определения, % . . . . .	0,028	0,052
Относительная погрешность отдельного определения, % . . . . .	3,3	4,4

На основании полученных результатов можно сделать вывод о пригодности разработанного метода определения алюминия в различных сталях при контроле производства.

Таблица 4

Результаты определения алюминия в сталях

Сталь	Содержание Al, %	Найдено Al, %	Расхождение %	
			абсолютное	относительное
С.о. № 86	1,18	1,19	+0,01	+0,85
С.о. № 86а	0,84	0,81	-0,03	-3,57
С.о. № 123	5,71	5,82	+0,11	+1,93
Образец № 1	0,84	0,86	+0,02	+2,38
» № 2	1,20	1,09	-0,11	-9,17
» № 3	0,98	1,01	+0,03	+3,06
» № 4	1,67	1,71	+0,04	+2,39
» № 5	0,77	0,82	+0,05	+6,49
Эл. 12494	5,26	5,23	-0,03	-0,57

При массовых анализах удобнее пользоваться методом калибровочной кривой, в случае единичных определений алюминия — методом сравнения. Продолжительность анализа 25—30 мин.

## ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 2604—44, Сталь и чугун легированные. Методы химического анализа, Стандартиз, стр. 52—56 (1950).
- А. С. Т. М. Методс оф кемикл анализ оф метелс, стр. 76—78 (1943).
- А. М. Дымов и Р. С. Молчанова, Заводская лаборатория, V, 6, 718—722 (1936).
- З. С. Мухина, Заводская лаборатория, V, 6, 715—718 (1936).
- С. Е. Рубашкина и С. И. Гутман, Заводская лаборатория, V, 6, 722—727 (1936).
- Н. К. Кускова, Журнал аналитической химии, II, 1, 7—16 (1947).
- Ф. М. Шемякин и С. И. Барская, Заводская лаборатория, XVI, 3, 278—280 (1950).
- Т. П. Темирленко, Заводская лаборатория, XIII, 5, 621—623 (1947).
- А. П. Мусакин, Заводская лаборатория, IX, 5—6, 507—512 (1940).
- С. Н. Розанов и Г. А. Маркова, Заводская лаборатория, IV, 9, 1023—1031 (1935).
- В. И. Кузнецов, Г. Г. Каранович и Д. А. Драпкина, Заводская лаборатория, XVI, 7, 787—792 (1950).

В. М. ТАРАЯН и Е. Н. ОВСЕЯН

**МЕРКУРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ЦЕРИЯ**

(Ереванский государственный университет им. В. М. Молотова)

**Определение золота**

Обычные методы определения золота и элементов платиновой группы заключаются во взвешивании их в виде металла, причем для восстановления применяют сернистый ангидрид, щавелевую кислоту, перекись водорода, сульфат железа и т. д. Объемных методов определения золота почти не существует, так как трехвалентное золото указанными реактивами восстанавливается до металла и, выделяясь в тонкодисперсном состоянии, своей окраской мешает применению какого-либо индикатора. Д. И. Рябчиков [1] показал, что метод потенциометрического титрования может быть с большим успехом применен для количественного определения благородных металлов (платины, иридия, осмия, золота и др.). Производственный контроль чистых металлов или некоторых полупродуктов может быть выполнен этим методом быстрее и с лучшими результатами, чем обычно применяемым весовым путем. Рядом авторов при потенциометрическом определении золота в качестве восстановителя были применены растворы сернистого железа, хлористого титана, хлорида двухвалентного хрома и хлористого олова. Однако сложность выполнения анализа и недостаточная точность предложенных методов ограничили возможность их применения для практических целей. Д. И. Рябчиковым и Г. В. Княжевой [2] было установлено, что растворы гидрохинона и сернистой закисной железо-аммониевой соли оказываются наиболее приемлемыми для количественного определения золота методом потенциометрического титрования.

Учитывая описанные ранее преимущества применения нитрата закиси ртути [3, 4, 5] в качестве восстановителя, мы надеялись еще более упростить потенциометрический ме-

тод определения золота, проводя титрование в обычных условиях, а не в атмосфере инертного газа, и применяя для восстановления раствор, титр которого не требует систематической проверки, в противоположность растворам сульфата закиси железа и гидрохинона.

Нитрат закиси ртути ранее применялся нами в присутствии роданида, что способствовало повышению восстановительного потенциала системы  $2 \text{Hg}^{+2}/\text{Hg}_2^{+2}$ .

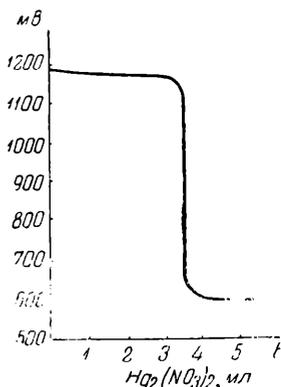
В данном случае редуктометрическое определение золота мы пробовали осуществить без добавления роданида, так как трехвалентное золото — довольно сильный окислитель (окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Au}^{+3}/\text{Au}$  равен 1,29 в). Кроме того, предварительное добавление роданида вызвало бы частичное восстановление трехвалентного золота и последующее титрование нитратом закиси ртути привело бы к заниженным результатам.

Эксперименты проводились с 0,05-н. раствором трехвалентного золота, титр которого был установлен весовым путем по металлическому золоту с применением в качестве восстановителя щавелевой кислоты или перекиси водорода. Рабочим раствором служил 0,1-н. раствор нитрата или хлората закиси ртути, титр которого устанавливался по иодату калия [4] или по химически чистому золоту. Титрование велось при комнатной температуре в 1-н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Объем титруемого раствора доводился до 100 мл.

Выделение металлического золота наблюдалось с самого начала титрования. Падение потенциала началось примерно после добавления 98—99% требуемого согласно расчету восстановителя. При добавлении каждой новой порции восстановителя потенциал очень быстро устанавливался и эквивалентная точка

отмечалась большим скачком потенциала<sup>1</sup>. Потенциал перехода равен 0,75 в по отношению к насыщенному каломельному электроду; величина скачка 0,20—0,30 в от одной капли 0,1-н. раствора нитрата закиси ртути. Кривая титрования приведена на рис. 1.

Рис. 1. Кривая титрования трехвалентного золота нитратом закиси ртути



Точность полученных результатов вполне удовлетворительна (табл. 1).

Таблица 1

Результаты меркурометрического определения золота

Взвго Au, мг	Найдено Au, мг	Ошибка %	Взвго Au, мг	Найдено Au, мг	Ошибка %
12,68	12,69	+0,08	50,40	50,30	-0,20
20,20	20,22	+0,10	63,00	62,50	-0,80
21,20	21,16	-0,20	103,00	104,22	+0,74
39,50	39,60	+0,25	8,40	8,41	+0,12
40,00	39,90	-0,25	5,88	5,85	-0,51
42,00	41,70	-0,71	4,20	4,17	-0,72

Далее было испробовано титрование в более разбавленных растворах, содержащих, например, в 100 мл от 4 до 8 мг золота, причем для титрования применялся уже 0,02-н. раствор нитрата закиси ртути. И в этом случае скачок потенциала в эквивалентной точке был резко выражен, а полученные результаты (см. последние три опыта) достаточно точны.

Азотная кислота (даже в 0,5-н. концентрации), свинец, медь, желе-

<sup>1</sup> Присутствие в исследуемом растворе меди еще более ускоряет стабилизацию потенциала.

зо, твердое хлористое серебро определению не мешают. В отличие от восстановления титановыми солями или хлористой закисью хрома восстановление нитратом закиси ртути прекрасно протекает на холоду.

Характерно, что наличие соляной кислоты в количестве около 0,1-н. не мешает определению золота. При большем содержании соляной кислоты наблюдается одновременное осаждение Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Концентрация соляной кислоты ограничивается и при определении золота другими восстановителями, так как при концентрации соляной кислоты более 0,02-н. образуются комплексные ионы треххлористого золота, в связи с чем скачок потенциала в эквивалентной точке не отмечается с достаточной четкостью.

Из сказанного следует, что первоначальный раствор предварительно следует разбавить с таким расчетом, чтобы концентрация соляной кислоты не превышала 0,1-н. Снижение концентрации трехвалентного золота при разбавлении мало сказывается на точности результатов.

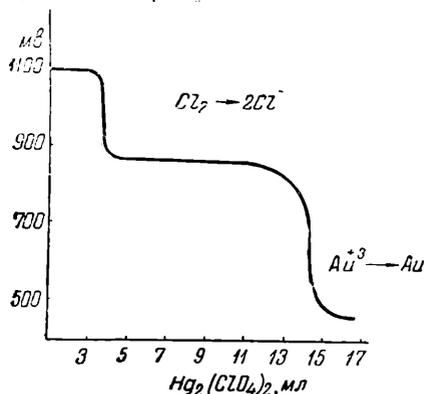


Рис. 2. Кривая титрования трехвалентного золота нитратом закиси ртути в присутствии избытка хлора

Для того, чтобы была уверенность, что все золото находится в окисной форме, мы перед титрованием пробовали также прибавлять несколько капель хлорной воды. В этом случае при титровании нитратом закиси ртути первый скачок потенциала отвечает восстановлению хлора, второй — соответствует количественному восстановлению соли золота в металл (рис. 2).

Потенциал первого перегиба равен 1,00 в; второго — 0,75 в по отношению к насыщенному каломельному электроду. Потенциал до достижения первого скачка устанавливается несколько медленно, зато дальше, с момента начала титрования золота, установка потенциала происходит мгновенно.

#### Ход определения

Около 0,1 г сплава растворяют в 2—3 мл царской водки в широкогорлой колбе емкостью 250 мл при нагревании. Упаренный до возможно малого объема раствор разбавляют затем водой до 150—180 мл и добавляют по каплям свежеприготовленной хлорной воды до тех пор, пока потенциал не возрастет примерно до 1 в относительно насыщенного каломельного электрода. Титрование производят в той же колбе, пользуясь платиновым индикаторным электродом.

Вначале рабочий раствор (нитрат или хлорат закиси ртути) добавляют по каплям до первого скачка потенциала, который наступает после полного восстановления хлора. Далее титрование ведут быстрее до второго скачка потенциала в эквивалентной для золота точке.

Если для титрования была использована аликвотная часть исследуемой жидкости, то после растворения навески к полученному раствору в мерной колбе прибавляют 3—4 мл хлорной воды, чтобы была уверенность в том, что золото полностью находится в окисной форме. По разбавлении раствора до метки, отобранную аликвотную часть титруют, как описано выше. Титр рабочего раствора соли закиси ртути устанавливают по чистому золоту. По окончании титрования исследуемый раствор собирают в отдельном сосуде, где от добавления избытка меркуросоли происходит полная коагуляция металлического золота. Слив прозрачный раствор, остаток фильтруют, сжигают при соответствующей температуре и полностью получают затраченное на анализы золото в виде королька.

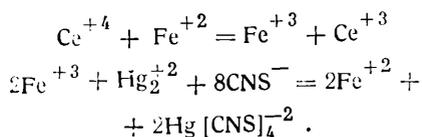
#### Определение церия

Наиболее распространенное определение четырехвалентного церия основано на восстановлении его избытком серноокислой закисной железо-аммониевой соли, избыток которой титруют перманганатом.

Вместо определения по разности церий непосредственно определяют с той же солью с применением потенциометрического метода нахождения эквивалентной точки. Непосредственное редуктометрическое оп-

ределение церия мышьяковистой кислотой или оксалатом натрия осуществимо только в присутствии катализатора (хлористый иод или четырехокись осмия [6]).

Ранее нами был разработан визуальный метод меркурометрического определения церия [7], основанный на следующих реакциях:



Следовало ожидать, что в виду высокого окислительно-восстановительного потенциала системы  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ , равного 1,55 в, четырехвалентный церий может быть непосредственно восстановлен нитратом или хлоратом закиси ртути. Необходимо было экспериментально установить, количественно ли пойдет это восстановление, требуется ли для этого нагревание или присутствие катализатора.

С этой целью в качестве исследуемого раствора был использован 0,045-н. раствор сульфата четырехвалентного церия, титр которого устанавливался потенциометрически по оксалату натрия в присутствии катализатора хлористого иода. Рабочим раствором служили 0,08—0,1-н. растворы нитрата или хлората закиси ртути.

Предварительные опыты показали, что концентрация серной кислоты в титруемом растворе играет существенную роль: при концентрации серной кислоты свыше 1-н. равновесие  $\text{Hg}_2^{+2} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Hg}^{+2}$  сдвигается влево и основной процесс окисления-восстановления не протекает. Наоборот, растворы четырехвалентного церия, содержащие серную кислоту в 0,5—1,0-н. концентрации, количественно восстанавливаются нитратом закиси ртути, что подтверждается и графиком титрования (рис. 3).

Следует, однако, отметить, что в последнем случае реакция восстановления церия нитратом закиси ртути протекает чрезвычайно медленно.

Согласно данным некоторых авторов [8], в сильно кислой среде  $Ce^{+4}$  находится в виде комплексных ионов и наиболее сильным окислителем является ион  $[Ce(ClO_4)_6]^{-2}$ , окислительный потенциал которого в 1—8-н. растворах хлорной кислоты

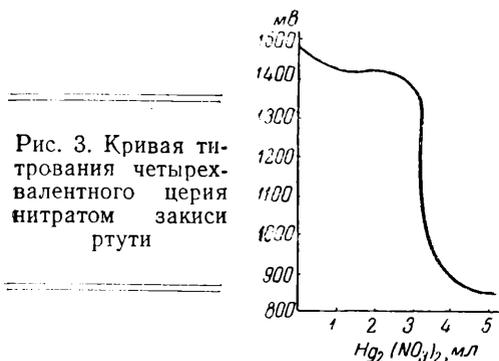


Рис. 3. Кривая титрования четырехвалентного церия нитратом закиси ртути

равен 1,70—1,87 в. Поэтому мы пробовали заменить серную кислоту хлорной, что однако, не ускорило хода реакции. Титрование при высокой температуре приводило к тем же результатам. Иными словами, при восстановлении четырехвалентного церия необходимо присутствие катализатора.

При выборе катализатора нами было учтено, что в отношении гомогенного катализа окислительно-восстановительных процессов справедливо следующее положение: катализатор — вещество, которое также может существовать в окисленной и восстановленной формах. Окисленная форма катализатора должна быстро реагировать с восстановителем основной реакции (с нитратом закиси ртути), а восстановленная форма — с окислителем этой реакции, в нашем случае с четырехвалентным церием. В качестве катализатора нами было испытано трехвалентное золото, восстановление которого нитратом закиси ртути, протекающее с большой легкостью, было описано выше. К титруемому раствору церия добавляли каплю 0,02-н. раствора треххлористого золота и титрование проводили обычным путем — хлоратом закиси ртути в 1—5-н. растворе серной кислоты. Полученные результаты были вполне удовлетворительными, титрование протекало быстро, гладко и с

достаточной точностью. Осаждения сульфата закиси ртути не наблюдалось.

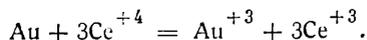
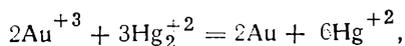
Конечно, для повышения точности результатов следовало учитывать избыток хлората, который затрачивался на восстановление катализатора. Для этого с помощью микробюретки регистрировали величину капли добавляемого раствора хлорного золота и, учитывая его титр, вносили в результат титрования соответствующую поправку; результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты меркурометрического определения церия

Взято $CeO_2$ мг	Найдено $CeO_2$ мг	Ошибка %
106,1	106,2	+0,09
79,6	79,9	+0,38
53,1	53,3	+0,37
26,5	26,6	+0,38
16,9	16,8	-0,59
15,9	15,8	-0,63

График титрования совершенно аналогичен изображенному на рис. 3. Протекающие реакции можно представить следующими уравнениями:



Достоверность первой реакции была нами ранее экспериментально подтверждена, для второй же реакции возможен и второй вариант:



Восстановленный катализатор в процессе определения окислителя вновь окисляется до трехвалентного или до одновалентного состояния. Следует отметить, что при замене хлората закиси ртути нитратом получаются пониженные результаты в пределах 1—2%. О вредном влиянии азотной кислоты на титрование

церия имеются указания в литературе [8].

Конечно, при применении достаточно обратимого окислительно-восстановительного индикатора можно определение церия провести и визуальным титрованием.

В связи с этим отдельными исследованиями было показано, что визуальное определение четырехвалентного церия нитратом закиси ртути может быть осуществлено в 1—6-н. растворах серной кислоты, с применением в качестве индикатора *N*-фенилантраниловой кислоты.

## Выводы

1. Трехвалентное золото быстро, количественно и на холоду восстанавливается нитратом закиси ртути до металла. Определению не мешают азотная кислота, медь, свинец, железо, хлористое серебро. Присутствие соляной кислоты допустимо в 0,1-н. концентрации.

2. Непосредственное восстановление церия хлоратом закиси ртути протекает медленно и для практического применения непригодно. В качестве катализатора с успехом может быть применено треххлористое золото.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Журнал аналитической химии, I, 47 (1946).
2. Д. И. Рябчиков и Г. В. Княжева, Доклады АН СССР, 25, 7 (1939).
3. В. М. Тараян, Известия АН Арм. ССР, III, 7 (1950).
4. В. М. Тараян и А. А. Арутюнян, Известия АН Арм. ССР, III, 7 (1950).
5. В. М. Тараян и Е. Н. Овсепян, Заводская лаборатория, XVII, 5, 526 (1951).
6. Виллард и Юнг, Джорнел Америкен Кэмикл Сосайти, 55, 3260 (1933).
7. В. М. Тараян, Известия АН Арм. ССР, III, 8 (1950).
8. И. М. Кольтгоф, Объемный анализ, II, 626, Госхимиздат (1932).

*Ю. С. ЛЯЛИКОВ*

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НА ФОНЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДОВ И СИЛИКАТОВ

(Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Академии наук СССР и Криворожский горнорудный институт)

В предыдущих наших статьях была показана возможность полярографирования ряда катионов на фоне расплавленных нитратов<sup>1</sup>. Учитывая неустойчивость нитратов при высоких температурах, следует признать, что значительно более удобным для полярографирования фоном являются хлориды. Недостаток хлоридов заключается лишь в сравнительно высокой температуре их плавления, что, однако, в известной степени может быть устранено

применением эвтектических расплавов (табл. I).

Таблица I

*Температуры плавления различных эвтектик*

Эвтектика	Температура плавления °С
LiCl + NaCl + KCl . . . . .	360
LiCl + KCl . . . . .	380
LiCl + NaCl . . . . .	540
NaCl + KCl . . . . .	650
Чистый KCl . . . . .	778

<sup>1</sup> Заводская лаборатория, XVII, 8, 909, (1951); XVIII, 2, 149 (1952). Журнал аналитической химии, V, 6, 323 (1950).

При работе с расплавами гигроскопических хлоридов очень часто полярограммы фона получают искаженными. Причиной этого являются следы воды, остающиеся в расплаве, а также гидроксильные ионы, образующиеся в результате гидролитического расщепления кристаллогидратов этих солей. Для устранения этих помех следует пропускать через расплав сухой хлористый водород в течение 10—15 мин.

Единственным ограничением, определяющим возможность полярографирования на фоне хлоридов, является потенциал восстановления определяемого иона. Хорошо полярографируются лишь катионы с потенциалом восстановления до 0,8—1,0 в. Это позволяет проводить полярографическое определение ионов  $Ag^+$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Bi^{+3}$ ,  $Tl^+$ ,  $Ni^{+2}$ . При исследовании процесса полярографирования все эти ионы вводились в расплав в виде хлоридов. Потенциалы их восстановления для умеренных концентраций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Потенциалы восстановления и полуволны на фоне хлоридов

Ион	Температура °C	$E_B$	$E_{1/2}$
$Cd^{+2}$ . . .	700	-0,30	-0,51
$Bi^{+3}$ . . .	460	+0,55	+0,22
$Cu^{+2}$ . . .	445	+0,08	-0,10
$Co^{+2}$ . . .	450	-0,54	-0,71
$Ni^{+2}$ . . .	480	-0,50	-0,76

Найденные потенциалы очень близки, за исключением  $Co^{+2}$ , к потенциалам разложения хлоридов, полученным Делимарским<sup>2</sup>. Во всех случаях величина, обратная тангенсу наклона прямой в системе координат  $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$ , значительно превышает теоретические значения, что указывает на необратимость восстановления этих ионов. Так, например,

<sup>2</sup> Журнал физической химии, XXII, 1, 90 (1949).

для  $Co^{+2}$  при  $450^\circ \left(\frac{1}{tg\alpha}\right)_{теор} = 0,073$ , а  $\left(\frac{1}{tg\alpha}\right)_{опыт} = 0,294$ ; для  $Bi^{+3}$  при  $460^\circ \left(\frac{1}{tg\alpha}\right)_{теор} = 0,049$ , а  $\left(\frac{1}{tg\alpha}\right)_{опыт} = 0,333$ .

При полярографировании на фоне хлоридов возникают значительные экспериментальные трудности, связанные с высокой электропроводностью хлоридов. В результате этого приходится работать на предельных клеммах компенсатора бесфарадеевых токов полярографа системы М-8. Однако даже и в этих случаях полярографические кривые получаются немного «ползущими», что несколько затрудняет определение начала и конца полярографических волн.

Преимуществом полярографирования на фоне хлоридов является отсутствие реакций взаимодействия полярографируемого иона с фоном с образованием нестойких при высоких температурах продуктов. Это приводит к тому, что волны ионов на фоне хлоридов более стойки, чем на фоне нитратов. Так, например, для ионов меди, быстро исчезающих в нитратном расплаве в результате реакции  $2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2$ , на фоне хлоридов были получены волны, устойчиво сохранявшие свое значение в течение 40 мин. и более.

На фоне хлоридов значительно быстрее происходит процесс самопроизвольной деполяризации электродов при замыкании их накоротко. Благодаря этому на фоне хлоридов при повторном полярографировании получаются в большинстве случаев хорошо воспроизводимые волны. Так, например, для  $Ni^{+2}$  свежий электрод дал высоту волны, равную 40 мм, при повторении — 38 мм и вторичном повторении — 41 мм.

Для  $Co^{+2}$  свежий электрод дал высоту волны, равную 62,5 мм, при повторении — 62,5 мм и вторичном — 57,0 мм. После двухминутной выдержки при  $E = -0,8$  в,  $H = -52,0$  мм.

На фоне хлоридов сохраняются те же зависимости высоты волны от

скорости образования пузырька макающего электрода, температуры и глубины погружения электрода, которые описаны в цитированных выше статьях.

Сособый интерес представляет поларографическое определение на фоне расплавленных хлоридов ионов, не определяемых на фоне нитратов. Для ионов  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  и  $Ni^{+2}$  в довольно большом диапазоне концентраций наблюдается прямолинейная зависимость между высотой волны и концентрацией. На рис. 1

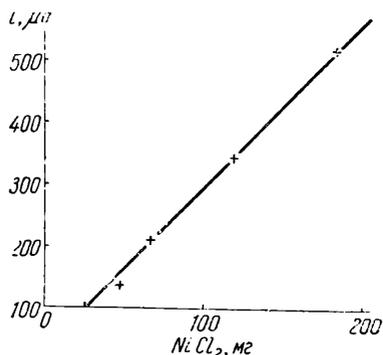


Рис. 1. Калибровочная прямая для  $NiCl_2$  на фоне расплавленного хлорида

и 2 приведены калибровочные прямые для  $Ni^{+2}$  и  $Co^{+2}$  на фоне эвтектики  $KCl + LiCl$ . Определение произвольных количеств хлоридов никеля и кобальта по этим прямым дает вполне удовлетворительные результаты (табл. 3).

Средняя ошибка определения составляет 2—4%, что, принимая во внимание трудности работы при высоких температурах, можно признать вполне удовлетворительным. Для ионов  $Bi^{+3}$  и  $Cu^{+2}$  были получены несколько худшие результаты; калибровочная прямая для  $Bi^{+3}$  (рис. 3)

может служить только для полуколичественных определений. Это связано с тем, что при растворении хлорида висмута в расплаве  $KCl$  или

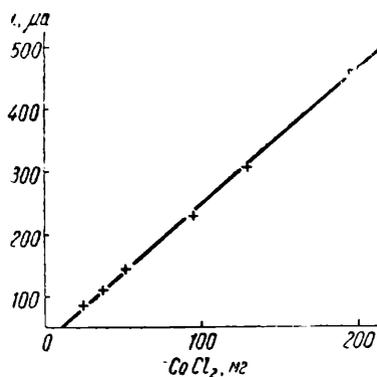


Рис. 2. Калибровочная прямая для  $CoCl_2$  на фоне расплавленного хлорида

$KCl + LiCl$  вся навеска полностью не растворяется и на поверхности расплава можно наблюдать пленку

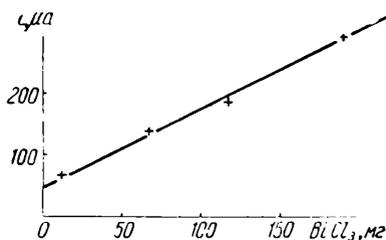


Рис. 3. Калибровочная прямая для  $BiCl_3$  на фоне расплавленного хлорида

нерастворившейся соли, повидимому, вследствие примеси  $BiOCl$ , не растворимой в расплавленном хлориде. Для хлорида меди вместо линейной зависимости была получена криволинейная (рис. 4). Снижение

Таблица 3

Определение никеля и кобальта

Результаты	Для $NiCl_2$		Для $CoCl_2$					
	Взято, мг	Высота волны, мка	Взято, мг	Высота волны, мка	Взято, мг	Высота волны, мка	Взято, мг	Высота волны, мка
Взято, мг . . . . .	95	153	69	85	103	135	156	
Высота волны, мка . . . . .	289	415	186	229	253	319	366	
Найдено, мг . . . . .	98	148	73	92	104	136	157	
Ошибка определения, % . . . . .	+3	-3,3	+5,7	+8,2	-2	+0,8	+0,7	

волны  $\text{Cu}^{+2}$  при больших концентрациях, очевидно, связано с явлением возгонки  $\text{CuCl}_2$ , наблюдающимся при полярографировании. Это вызывает необходимость в особых мерах

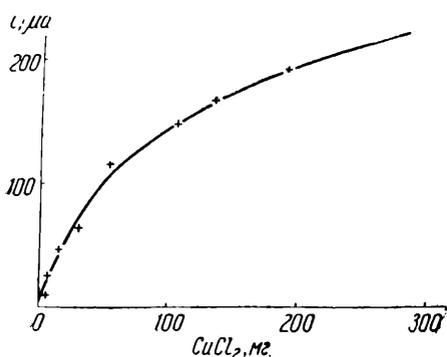


Рис. 4. Калибровочная кривая для  $\text{CuCl}_2$  на фоне расплавленного хлорида

предосторожности при введении хлорида меди в расплав. При полярографировании произвольных навесок хлоридов висмута и меди получают несколько худшие результаты, чем для  $\text{Ni}^{+2}$  и  $\text{Co}^{+2}$ . Такие же результаты были получены и при введении в расплав навесок селены; появляющаяся в первый момент волна исчезает в течение 2—3 мин.,

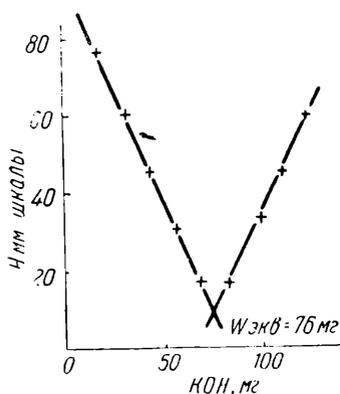


Рис. 5. График амперометрического титрования хлористого никеля навесками едкого кали

вследствие улетучивания  $\text{HgCl}_2$ . Несколько необычным является то обстоятельство, что на фоне хлоридов не удается обнаружить волны  $\text{Tl}^+$  при введении в расплав хлорида таллия; объяснить это явление пока не удалось.

На фоне расплавленных хлоридов, как и на фоне нитратов, можно провести определение отдельных ионов методом амперометрического титрования. Все вышеупомянутые ионы легко переводятся в нерастворимое в хлориде состояние добавлением в расплав едкого калия. Получающийся при этом график титрования (рис. 5) позволяет точно определить эквивалентную точку. Параллельные определения для установки титра едкого калия по хлориду никеля дают хорошо сходящиеся результаты. При титровании произвольных навесок хлорида никеля были получены следующие данные: взято  $\text{NiCl}_2$  — 68, 152 и 190 мг; израсходовано соответственно 32, 76 и 94 мг KOH, что отвечает 65,5, 156 и 194 мг  $\text{NiCl}_2$ . Средняя ошибка определения составляет 2,5%, что можно признать вполне удовлетворительным. Такие же результаты были получены и для хлорида кобальта.

Особый интерес представляет полярографирование расплавленных силикатов, в исследовании которых особенно заинтересованы металлурги и минералоги. В качестве фона при исследовании силикатных систем наиболее удобно взять силикат щелочного металла, катион которого должен давать волну в далекой отрицательной части полярографического спектра. Из таких соединений наиболее удобны:  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  ( $t_{\text{пл}} = 976^\circ$ );  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $t_{\text{пл}} = 1015^\circ$ );  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $t_{\text{пл}} = 874^\circ$ );  $\text{NaSiO}_3$  ( $t_{\text{пл}} = 1088^\circ$ ) или эвтектические сплавы:  $\text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $t_{\text{пл}} = 900^\circ$ );  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  с содержанием 74%  $\text{SiO}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 780^\circ$ ) и, наконец,  $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  с содержанием 68%  $\text{SiO}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 750^\circ$ ).

Однако полярографирование при указанных температурах оказывается почти невозможным из-за очень высокой вязкости расплава. Для повышения жидкотекучести расплава полярографирование приходится проводить при температурах на 100—200° выше указанных. Для опытов с расплавами силикатов нами применялась печь с нихромовой лентой, дающая устойчивую температуру около 1000°. Работа при та-

ких высоких температурах в очень агрессивных расплавах силикатов требовала специальной методики полярографирования. Благодаря высокой температуре электропроводность применяемых в макующемся электроде фарфоровых трубок была довольно велика, что приводило к повышенным значениям бесфарадеевых токов и несколько «ползущему» характеру вольтамперных кривых.

Волны различных ионов вполне устойчивы на фоне расплавленных силикатов, даже при температурах 950—1000°. В качестве примера на рис. 6 приведены полярограммы  $\text{CuO}$

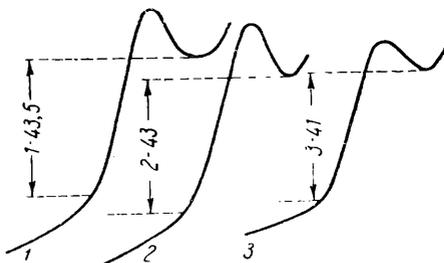


Рис. 6. Полярограммы  $\text{CuO}$ , снятые на фоне силикатной эвтектики:

1 — сразу после введения электродов;  
2 — через 5 мин.; 3 — через 20 мин.

на фоне силикатной эвтектики  $\text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$  при 1000°.

Как видно из этого рисунка, высота полярографической волны остается почти неизменной, что указывает на отсутствие химических

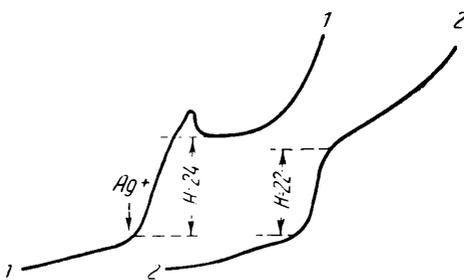


Рис. 7. Полярограммы прямого и обратного хода, снятые на фоне расплава силиката:

1—1 — прямой; 2—2 — обратный ход

реакций в расплаве. Визуальные наблюдения подтверждают сделанный вывод — расплав силиката в течение всего этого времени остается совершенно прозрачным.

На фоне расплавленных силикатов значительно меньше проявляется вредное влияние поляризации электродов. Повторно снятые полярограммы без специальной деполяризации дают сходящиеся результаты, полярограммы прямого и обратного хода также совпадают (рис. 7). Очевидно, выделившийся на электроде осадок металла при высоких температурах почти моментально вступает во взаимодействие с ионами металла в расплаве.

Для всех исследованных ионов между высотой волны и концентрацией сохраняется прямолинейная зависимость. На рис. 8 приведена калибровочная прямая для навесок  $\text{CuO}$  на фоне силикатной эвтектики. Для других ионов были получены аналогичные данные. Потенциалы восстановления отдельных ионов

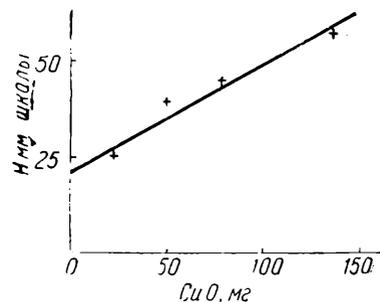


Рис. 8. Калибровочная прямая для  $\text{CuO}$  на фоне силикатной эвтектики

близки к потенциалам восстановления на фоне хлоридов. Попытки применить амперометрическое титрование на фоне силикатов не дали положительных результатов; образующиеся окислы хорошо растворимы в расплавленном силикате, и концентрация ионов при добавке описанного выше универсального осадителя едкого калия остается неизменной. Точно так же действовали и некоторые другие осадители — например  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

## Выводы

Полярографический анализ на фоне хлоридов, давая вполне удовлетворительные результаты определения разных ионов, имеет ряд преимуществ по сравнению с анализом

на фоне нитратов, из которых основное — отсутствие разложения соли и химического взаимодействия с самим фоном. При этом может быть применен метод амперометрического титрования. На фоне силикатов получают такие же вольтамперные

кривые, как и на фоне других расплавов, наблюдается хорошая воспроизводимость вольтамперных кривых, отсутствие влияния поляризации электродов, а также прямолинейная зависимость между высотой волны и концентрацией.

*И. А. КОРШУНОВ и З. Б. КУЗНЕЦОВА*

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

(Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете)

Эфиры органических кислот находят широкое применение в синтетической органической промышленности при производстве прозрачных пластических масс, душистых веществ, растворителей и т. п. Полярографическое определение эфиров производилось рядом авторов [1—3].

В настоящей работе было исследовано восстановление на ртутном капельном электроде сложных эфиров предельных моно- и дикарбоновых кислот, эфиров хлоруксусных кислот и ряда эфиров, содержащих в молекулах двойные сопряженные связи. Для приготовления исходных растворов каждый из исследуемых эфиров был очищен путем перегонки или перекристаллизации. Температуры кипения или плавления полученных препаратов совпадали со значениями, приводимыми в справочниках.

В качестве индифферентных электролитов использовались 0,01—0,1-н. растворы соляной кислоты, хлористого лития, иодистого тетраметил-аммония, гидроокиси калия и два вида буферных растворов: ацетатный и приготовленный путем титрования смеси уксусной, борной и фосфорной кислот едкой щелочью [4]. Значение рН буферных смесей измерялось при помощи водородно-каломельной и хингидронно-каломельной цепей с точностью до 0,02 единицы рН.

Для снятия полярограмм применялся визуальный полярограф и ртутный капельный электрод обычной конструкции с характеристической  $m^{2/3}$ .  $t^{1/6} = 0,78 \text{ мг}^{2/3}$ .  $\text{сек}^{-1/2}$ .

Для удобства все значения диффузионного тока пересчитывались для капилляра с характеристикой  $m^{2/3}$ .  $t^{1/6} = 1,0 \text{ мг}^{2/3}$ .  $\text{сек}^{-1/2}$ . В качестве анода использовался насыщенный каломельный электрод, потенциал которого был принят условно равным нулю. При работе с растворами, концентрация которых была меньше 2,0 ммоль/л, через раствор перед полярографированием пропускался ток водорода. Исходные растворы эфиров, плохо растворимых в воде, готовились в этиловом спирте. Количество спирта в растворе было всегда минимально необходимо, так как спирт оказывает известное влияние на форму и величину диффузионной волны [5].

### Эфиры насыщенных карбоновых кислот

Были исследованы растворы этиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот: муравьиной, уксусной, масляной, изомаляновой, валериановой, изовалериановой, каприновой, малоновой, янтарной, адипиновой и др. Для перечисленных эфиров в средах с нейтральной,

кислой и щелочной реакцией получить диффузионные волны не удалось; они не образуются даже при применении в качестве фона раствора иодистой соли четырехзамещенного основания. Следовательно, сложные эфиры насыщенных моно- и дикарбоновых кислот, не имеющих сопряженных связей, не восстанавливаются на ртутном капельном катоде при потенциалах, более положительных, чем 2,2 в. Такое же заключение может быть сделано и в отношении простых эфиров, например, метилэтилового, диэтилового и других, которые, по нашим данным, также не восстанавливаются на ртутном капельном катоде.

### Эфиры хлоруксусных кислот

В работах ряда авторов было установлено, что при введении атома галоида в органическую молекулу в большом числе случаев возможно получение четких диффузионных волн. Нами в качестве объектов исследования были избраны метиловый и этиловый эфиры хлоруксусной кислоты, этиловый эфир дихлоруксусной кислоты, этиловый и фениловый эфиры трихлоруксусной кислоты. Было установлено, что эфиры хлоруксусных кислот способны восстанавливаться на ртутном капельном катоде (рис. 1). Значения потенциала полуволны и константы диффузионного тока в уравнении Ильковича  $i_d = k_d \cdot c$  для исследованных эфиров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Потенциалы полуволны и константы диффузионного тока для эфиров хлоруксусных кислот на фоне раствора хлористого лития

Эфир	$-E_{1/2}$ , в	$k_d$ в $\frac{\text{мкА} \cdot \text{ммоль}}{\text{л}}$
$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$	1,60	3,33
$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	1,64	3,30
$\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	1,58	3,26
$\text{Cl}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	1,58	3,16
$\text{Cl}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	1,38	3,10

Все перечисленные эфиры, кроме фенилового эфира трихлоруксусной кислоты, восстанавливаются при потенциалах более отрицательных, чем потенциал восстановления водорода

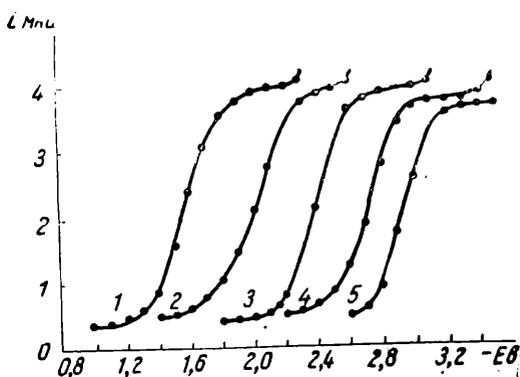


Рис. 1. Полярограммы эфиров хлоруксусных кислот:

- 1 —  $\text{CH}_3\text{ClCOOCH}_3$ ; 2 —  $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ ;  
3 —  $\text{CHCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; 4 —  $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  
5 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$

в растворах сильных кислот, взятых в концентрации 0,1—0,01-н. В противоположность этому фениловый эфир трихлоруксусной кислоты, восстанавливаясь на ртутном капельном катоде, дает четкие диффузионные волны также и на фоне 0,1—0,01-н. растворов соляной кислоты.

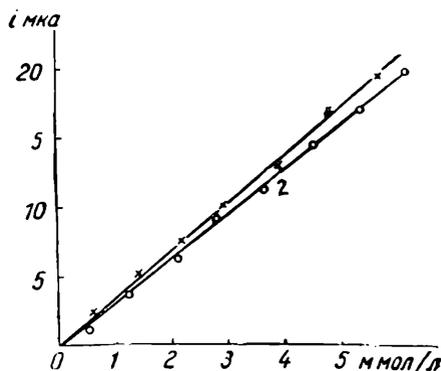


Рис. 2. Зависимость диффузионного тока от концентрации эфиров хлоруксусных кислот:

- 1 —  $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ ; 2 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$

В растворах со слабокислой, нейтральной или слабощелочной реакцией форма диффузионной волны и потенциал полуволны сохраняются и хорошо воспроизводятся. Диффузионный ток восстановления эфира пропорционален концентрации последнего (рис. 2). В растворах с

$pH > 10$  диффузионные токи исследованных эфиров хлоруксусных кислот сравнительно быстро уменьшаются, и через 10—15 мин. волна исчезает.

Среда для выполнения количественных определений эфиров должна иметь значение  $pH$  в пределах от 5 до 9. Полярнографическое определение фенилового эфира трихлоруксусной кислоты может быть проведено в присутствии разбавленных минеральных кислот. Точность определений соответствует обычно погрешности полярнографического метода, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения хлоруксусных эфиров полярнографическим путем

Формула эфира и состав фона	Концентрация, ммоль л		Ошиб-ка %
	взято	определено	
$ClCH_2COOC_2H_5$ ; ацетатная буферная смесь $pH=7,25$	6,0	6,07	+1,17
	5,0	4,89	-2,20
	4,0	4,15	+3,75
	3,0	3,04	+1,34
	2,0	2,08	+4,00
	1,0	0,94	-6,0
$Cl_2CHCOOC_2H_5$ ; ацетатная буферная смесь $pH=7,25$	9,0	9,00	0
	7,5	7,43	-0,93
	6,0	5,95	-0,84
	4,5	4,60	+2,22
	3,0	2,97	-1,00
	1,5	1,46	-2,66
$Cl_3CCOOC_6H_5$ ; ацетатная буферная смесь $pH=3,62$	8,0	7,92	-1,00
	7,0	7,10	+1,43
	5,0	4,92	-1,60
	3,0	3,12	+4,00
	2,0	1,93	-3,50

Для нахождения числа электронов, принимающих участие в реакции восстановления молекул эфира, нами был проведен длительный электролиз растворов эфира с применением ртутного струйчатого катода, аналогичного по условиям работы ртутному капельному электроду. После электролиза в растворах были обнаружены ионы хлора. Следо-

вательно, восстановление эфиров хлоруксусных кислот заключается в восстановлении атомов хлора, входящих в их состав  $ClCH_2 \cdot COOC_2H_5 + 2e + H^+ = CH_3COOC_2H_5 + Cl^-$ , так же, как это имеет место при восстановлении других хлорсодержащих соединений. Нами были вычислены коэффициенты диффузии молекул эфиров; результаты вычислений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты диффузии эфиров хлоруксусных кислот, полученные из полярнографических данных

Эфир	$D \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$
$ClCH_2COOCH_3$ . . .	0,755
$ClCH_2COOC_2H_5$ . . .	0,745
$Cl_2CHCOOC_2H_5$ . . .	0,723
$Cl_3CCOOC_2H_5$ . . .	0,680
$Cl_3CCOOC_6H_5$ . . .	0,655

Вычисленные из полярнографических данных значения коэффициентов диффузии являются величинами того же порядка, что и коэффициенты диффузии анионов уксусной кислоты.

Таким образом, результаты наших экспериментов позволяют заключить, что группа  $C=O$ , входящая в состав эфиров хлоруксусных кислот, так же как и карбонильная группа эфиров алифатических кислот, не восстанавливается в созданных условиях на ртутном капельном катоде. Возникающий диффузионный ток для такого рода соединений связан с восстановлением атомов галоида.

**Эфиры с сопряженными двойными связями**

В качестве объектов исследования были взяты диметилловый эфир щавелевой кислоты и дибутиловый эфир фталевой кислоты, в которых имеются сопряженные карбонильные связи, а также метиловый и бутиловый эфиры метакриловой кислоты с карбонильной связью, сопряженной с этиленовой связью.

На фоне растворов соляной кислоты, тидроокиси калия, а также в

сильнокислых и сильнощелочных буферных растворах волн диффузионного тока получено не было, так как в кислой среде восстановление фона начинается раньше, чем восстановление эфира, а в щелочной среде происходит его омыление. Полярнографические волны, удобные для измерений, для перечисленных эфиров были получены при использовании в качестве фона растворов хлористого лития и иодистого тетраметиламмония. Последний оказался наиболее пригодным фоном для количественного определения эфиров с двойными сопряженными связями. Значения констант диффузионного тока и потенциалов полуволны исследованных эфиров на фоне иодистого тетраметиламмония приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значение потенциалов полуволн и констант диффузионного тока эфиров с сопряженными двойными связями на фоне иодистого тетраметиламмония

Эфир	Потенциал полуволны $E_{1/2}$ , в	Константа диффузионного тока, мкА · ммоль/л
Диметилксалат (COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,67	6,3
Дибутилфталат C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COO <sub>2</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,00	5,6
Метилметакрилат H <sub>2</sub> C = C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> . .	1,95	2,9
Бутилметакрилат H <sub>2</sub> C = C(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . .	2,00	2,8

В табл. 5 представлены результаты количественного анализа эфиров с сопряженными двойными связями. Ошибка определения не превышает 4—5% и составляет в среднем 2%.

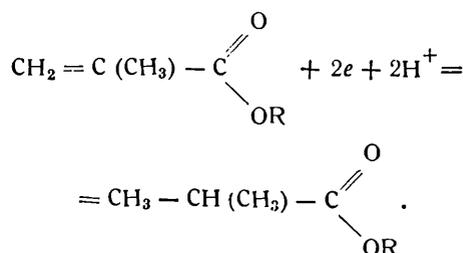
Если принять для  $n$  — числа электронов, участвующих в реакции восстановления, значение, равное 4 для диметилового эфира щавелевой кислоты и дибутилового эфира фталевой кислоты, коэффициенты диффузии указанных эфиров будут иметь значение соответственно  $0,675 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$  и  $0,538 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ . Продуктами восстановления здесь являются, по видимому, спир-

Таблица 5

Определение концентрации эфиров с двойными сопряженными связями на фоне иодистого тетраметиламмония

Эфир	Концентрация, ммоль/л		Ошибка %
	взято	определено	
Диметилксалат	1,0	1,05	+5,0
	2,0	2,04	+2,0
	3,0	2,93	-2,3
	4,0	3,89	-2,9
	5,0	5,00	0,0
	6,0	6,16	+2,7
	7,0	6,96	-0,6
Дибутилфталат	1,3	1,33	+2,3
	2,6	2,67	+2,7
	3,9	3,86	-1,0
	5,2	5,11	-1,7
	6,5	6,45	-1,0
	7,8	7,45	-4,5
	9,1	9,00	-1,1
Метилметакрилат	1,20	1,16	-3,3
	2,40	2,42	+0,8
	3,60	3,65	+1,4
	4,80	4,88	+1,7
	6,00	5,92	-1,3
	7,20	7,01	-2,8
	8,40	8,65	+3,0
9,60	9,70	+1,0	
Бутилметакрилат	1,15	1,08	-6,1
	3,45	3,60	+4,4
	4,60	4,47	-2,8
	5,75	5,82	+1,2
	8,05	8,00	-0,6

ты или простые эфиры, образующиеся в результате восстановления одной из двойных связей между атомами углерода и кислорода. Восстановление метилового и бутилового эфиров метакриловой кислоты сопровождается восстановлением этиленовой связи между углеродными атомами с образованием эфиров изомасляной кислоты по реакции:



Коэффициенты диффузии названных эфиров при  $n=2$  равны  $0,573 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$  и  $0,533 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ .

### Выводы

1. Эфиры хлоруксусных кислот в результате восстановления атомов хлора дают четкие полярографические волны на фоне растворов хлористого лития, иодистой соли четы-

рехзамещенного аммония и на фоне буферных растворов, имеющих значения рН между 5 и 10. Диффузионный ток пропорционален концентрации эфира в растворе.

2. Сложные эфиры, имеющие сопряженные двойные связи, восстанавливаются на ртутном капельном электроде и могут определяться количественно на фоне растворов четырехзамещенных оснований.

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Нейман и М. Шубенко, Заводская лаборатория, XIV, 394 (1948).
2. С. Вавзонек, Журнал Америкен Кэмикл Сосайти, 64, 1765, 2365 (1942); 68, 2541 (1946).
3. Р. Брдичка, Коллекции, 12, 212 (1947).
4. Х. Бриттон, Водородные ионы, ОНТИ (1936).
5. И. Коршунов и З. Кузнецова, Ученые записки Горьковского государственного университета, вып. 17 (1951).

С. М. РАБОВСКАЯ и А. С. АНДРЕЕВ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ТАЛЛИЯ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАДМИИ

(Государственный научно-исследовательский аккумуляторный институт)

Определение малых количеств таллия рекомендуется проводить колориметрическим методом по количеству иода, выделяющегося при взаимодействии трехвалентного таллия с иодистыми солями<sup>1</sup>. При этом требуется предварительное отделение его от меди, железа и других металлов.

Известны методы выделения таллия дитизоном из цианистого раствора при рН=9—12, экстракция его эфиром из растворов хлористо- и бромистоводородных кислот, осаждение таллия тионалидом из слабо щелочного цианидно-тарtratного раствора и ряд других способов.

При дитизиновой экстракции таллия одновременно происходит извлечение дитизонатов висмута, олова и свинца и неполное выделение таллия из растворов, содержащих относительно большие количества цинка, никеля и некоторых других элементов.

Экстракцией эфиром можно количественно извлечь бромид таллия из раствора бромистоводородной кислоты и при этом отделить его практически от всех металлов, за исключением золота.

Тионалидный метод мало пригоден для заводских лабораторий и менее надежен.

Мы проводили работу по определению малых количеств таллия в техническом кадмии и железо-кадмиевых материалах нодо-колориметрическим методом после предварительного отделения его дитизиновой и эфирной экстракцией.

Для проверки полноты дитизиновой экстракции таллия 0,5—3 г кадмия, в зависимости от содержания в нем таллия, растворяли в азотной кислоте (1,12), добавляли типовой раствор соли таллия, содержащий 10 $\mu$  таллия в 1 мл, жидкость выпаривали на песчаной бане до удаления свободных окислов азота; после добавления 0,5 г лимонной кислоты прибавляли аммиак по конго красному и к содержимому добавляли 40% ный раствор цианистого калия до полного перехода кадмия в комплекс и в избыток 9—10 мл. Раствор в делительной воронке обрабатывали пять раз порциями по 5—7 мл 0,1%-ного раствора дитизона в хлороформе. Соединенные хлороформенные вытяжки, собранные в другую делительную воронку, промывали водой, содержащей цианистый калий, два раза порциями по 30—

<sup>1</sup> Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат (1949)

40 мл. Промывную жидкость взбалтывали с несколькими миллилитрами раствора дитизона для выделения тех незначительных количеств таллия, которые могли перейти в водный раствор, и эту вытяжку присоединяли к основной. Полученный дитизонат таллия разлагали встряхиванием в делительной воронке с 15—20 мл 0,02-н. азотной кислоты; обработку азотной кислотой проводили 5—6 раз.

Для удаления остатков дитизона соединенные азотнокислые вытяжки промывали хлороформом, раствор выпаривали с серной кислотой до выделения паров серного ангидрида и органические вещества разрушали, добавляя по каплям 30%-ный раствор перекиси водорода. Раствор досуха выпаривали, добавляли 30 мл 15%-ного раствора хлористого аммония и повторяли выпаривание.

В остатке окисляли таллий добавлением 25 мл бромного реактива, содержащего 10 г двуазотного фосфорнокислого натрия в смеси с 90 мл свежеприготовленной бромной воды (1:1000) и 10 мл соляной кислоты (1,19).

Большую часть брома удаляли кипячением в течение не более 2 мин., раствор быстро охлаждали до комнатной температуры и переносили в цилиндр для колориметрирования.

Прибавляли 5 капель раствора фенола в уксусной кислоте для связывания остатков брома, перемешивали и, спустя 3 мин., добавляли 3—5 мл свежеприготовленного 0,2%-ного раствора иодистого калия и 4—10 мл хлороформа, в зависимости от содержания таллия. Смесь взбалтывали и через 10 мин. колориметрировали. Одновременно таким же путем готовили серию стандартных растворов таллия.

В табл. 1 приведены результаты, показывающие полноту выделения таллия дитизоновым экстрагированием.

Таблица 1

Полнота дитизоновой экстракции таллия

Взято кадмия, г	Добавлено таллия		Найдено таллия	
	γ	%	γ	%
0,5	100	0,02	90; 85; 85	0,018; 0,017; 0,017
1	100	0,01	90	0,009
1	80	0,008	70	0,007
3	120	0,004	100	0,0038
2,8	100	0,0036	85	0,0030
3	100	0,0038	90	0,0030
3	80	0,0027	70	0,0023
4	100	0,0025	80	0,0020
2	40	0,002	20	0,001
4	40	0,001	20	0,0005

Таким образом, метод дитизоновой экстракции таллия в применении к анализу металлического кадмия дает удовлетворительные результаты при содержании таллия выше 0,003%. Оптимальная концентрация таллия для визуального колориметрирования составляет 8—10-γ в мл хлороформа.

Для проверки полноты эфирной экстракции таллия 0,5—6 г кадмия в зависимости от содержания в нем таллия, растворяли в азотной кислоте, раствор выпаривали досуха в фарфоровой чашке на водяной бане, обрабатывали 15—20 мл бромистоводородной кислоты с добавлением брома; бромиды растворяли при нагревании в бромистоводородной кислоте в присутствии брома, жидкость охлаждали и в делительной воронке экстрагировали 30 мл эфира, предварительно обработанного 10 мл бромистоводородной кислоты; извлечение бромидов таллия из водного слоя повторяли с такой же порцией эфира. Соединенные эфирные вытяжки дважды обрабатывали бромистоводородной кислотой порциями по 10 мл, затем эфир отгоняли и проводили определение таллия, как это было описано выше для анализа дитизоновой вытяжки, т. е. обрабатывали серной кислотой, разрушали органические вещества и т. д.

Полнота извлечения таллия этим методом показана в табл. 2. Таким образом, эфирное экстрагирование таллия дает вполне удовлетворительные результаты даже при весьма малых его количествах (до 0,0005‰); метод более надежен и удобен по сравнению с извлечением дитизоном. Так как при анализе железокадмиевых материалов на содержание в них таллия извлечение эфиром даже небольших количеств железа может явиться источником значительных ошибок, то была проверена возможность вторичной эфирной или дитизоновой обработки экстракта с целью освобождения от железа.

Таблица 2

Полнота эфирной экстракции таллия

Взято кадмия, г	Добавлено таллия		Найдено таллия	
	γ	%	γ	%
0,3	40	0,013	37	0,012
0,5	60	0,012	55	0,011
1	80	0,008	80;	0,008
			75;	0,0075;
			75	0,0075
2,5	80	0,0032	70	0,0028
3	40	0,0013	40	0,0013
4,2	60	0,0014	55	0,0012
5	30	0,006	20	0,0004

Для этого после осторожного выпаривания эфира к сухому остатку добавляли бромистоводородную кислоту и бром, нагревали до растворения солей, охлаждали раствор, переводили его в делительную воронку и повторяли эфирную экстракцию, как указано выше.

По другому способу после выпаривания эфира и разрушения органических веществ к раствору добавляли 0,1—0,2 г солянокислого гидразина и кипятили для восстановления таллия. Охлажденную жидкость нейтрализовали аммиаком по конго красному и после добавления 8—10 мл 40%-ного раствора цианистого калия переводили

в делительную воронку и экстрагировали дитизоном, как указано было выше.

Иодоколориметрическое определение после такой двойной экстракции показало отсутствие окраски хлороформного слоя в случае отсутствия таллия и полное соответствие окраски со шкалой стандартов, когда добавлялся типовой раствор соли таллия.

Таким образом, метод повторной эфирной экстракции дает возможность извлекать и определять таллий в материалах, содержащих большие количества железа, а также и значительные количества меди.

---

С. П. ШАЙКИНД и Г. Е. ГЛЕЗИНА

---

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ

(Государственный научно-исследовательский аккумуляторный институт)

Таллий, как известно, дает хорошо выраженную полярографическую волну в различных фонах; однако опубликованных работ по практическому определению таллия этим методом немного.

Для определения очень малых количеств таллия в присутствии больших количеств кадмия, в частности в металлическом кадмии, мы применили полярографический метод; химические методы определения таллия в этом случае затруднительны.

Хотя потенциал полуволны таллия на фоне хлористого калия на 160 мВ более положителен, чем потенциал полуволны кадмия, все же непосредственно на фоне солей кадмия нам не удалось определить малые количества таллия. На фоне, содержащем 0,1 м/л хлорида калия и до 0,003 м/л кадмия, мы смогли определить таллий при содержании его не менее 5—6% по отношению к кадмию.

Потенциал полуволны таллия на фоне хлористого калия и на аммиачном фоне практически одинаков, между тем потенциал полуволны кадмия на аммиачном фоне на 170 мВ более отрицателен, чем на фоне хлористого калия. В связи с

этим мы исследовали возможность определения таллия в аммиачном растворе.

Предварительно было установлено оптимальное количество и концентрация водного раствора аммиака, в котором следует растворять навеску анализируемой соли кадмия. Затем к навеске хлористого кадмия, растворенной в аммиаке и совершенно свободной от таллия, добавляли известные количества стандартного раствора нитрата таллия и проводили полярографирование.

Опыты показали, что внесенные количества таллия хорошо определялись при его содержании от 0,04% и выше по отношению к кадмию; при этом максимальная ошибка достигала 10% отн. При содержании таллия менее 0,02—0,03% ошибка часто доходила до 20% отн. (табл. 1).

Такие же опыты были проведены и с металлическим кадмием, навески которого растворяли в азотной или соляной кислоте, прибавляли известные количества стандартного раствора нитрата таллия, выпаривали досуха, прибавляя понемногу соляной кислоты, сухой остаток растворяли в определенном объеме

водного раствора аммиака и в части раствора полярографически определяли таллий методом добавок.

Таблица 1

Определение таллия в аммиачном растворе кадмия

Навеска хлорида кадмия г	Количество таллия, мг		Содержание таллия относительно кадмия %	Ошибка относительная %
	введено	найдено		
2	0,20	0,20	0,02	0
0,5	0,20	0,19	0,08	- 5
0,5	0,20	0,21	0,08	+ 5
0,5	0,20	0,20	0,08	0
0,5	0,40	0,44	0,16	+10
0,5	0,60	0,66	0,24	+10
0,5	0,80	0,72	0,30	-10
0,5	1,2	1,23	0,5	+2,5
0,5	1,6	1,7	0,6	+0,6
0,5	2,0	2,05	0,8	+2,5

При выпаривании досуха солянокислых растворов кадмия, содержащих более 0,008 мг/мл таллия, наблюдалось побурение сухого остатка, а после растворения его в водном растворе аммиака получали при полярографировании заниженные результаты по таллию. Предполагая, что это обусловлено частичным переходом таллия в высшую степень окисления, мы в дальнейшем при выпаривании солянокислых растворов солей или металлического кадмия прибавляли небольшие количества гидразина; потерь таллия при этом уже не наблюдалось.

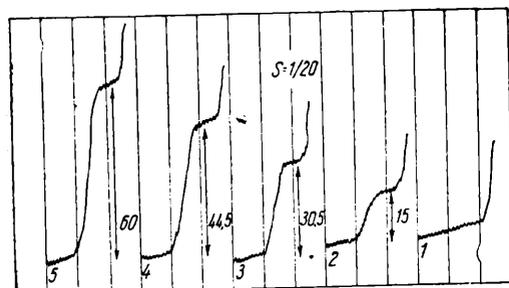


Рис. 1. Зависимость полярографической высоты волны таллия от его концентрации на аммиачном фоне:

1 — без таллия; 2 —  $4 \cdot 10^{-5}$  г/мл; 3 —  $8 \cdot 10^{-5}$  г/мл; 4 —  $1,2 \cdot 10^{-4}$  г/мл; 5 —  $1,6 \cdot 10^{-4}$  г/мл Ti

Зависимость высоты волны от концентрации таллия показана на рис. 1.

Было также установлено, что большие количества свинца в кадмии не мешают определению таллия на аммиачном фоне. При малой концентрации аммиака свинец не дает волны, а в растворе, содержащем 15—20% аммиака, получается волна свинца, которая идет после волны таллия.

Наличие меди в кадмии мешает определению таллия, так как на аммиачном фоне вторая волна меди практически совпадает с волной таллия. Поэтому медь должна быть отделена.

При полярографировании таллия мы также получили хорошо выраженные волны на серноукислом, солянокислом и азотнокислом фонах.

Изменение концентрации фона от 0,01-н. до 0,1-н. не влияет на высоту волны таллия, но на этих фонах не получается строгой пропорциональности между высотой волны и концентрацией таллия. В растворах хлористого калия, едкого кали и аммиачной смеси, содержащей хлористый аммоний и аммиак, высота волны таллия пропорциональна его концентрации (рис. 2).

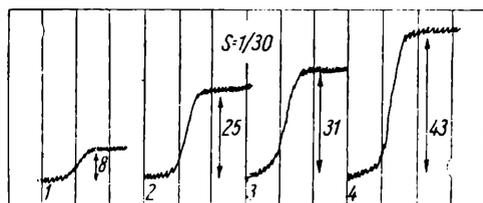


Рис. 2. Зависимость высоты волны от концентрации таллия на фоне 0,1-н. раствора КОН:

1 —  $4 \cdot 10^{-5}$  г/мл; 2 —  $1,2 \cdot 10^{-4}$  г/мл; 3 —  $1,6 \cdot 10^{-4}$  г/мл; 4 —  $2 \cdot 10^{-4}$  г/мл Ti

Значительные изменения концентраций хлористого калия и едкого кали не влияют на высоту волны таллия; с увеличением же концентрации аммиачной смеси высота волны возрастает.

В результате была разработана следующая методика определения таллия в металлическом кадмии.

#### Ход анализа

При отсутствии меди в кадмии и содержании не менее 0,02—0,03% таллия навеску 0,5—2 г металлического кадмия растворяют в соляной кислоте, прибавля-

ют несколько кристалликов солянокислого гидразина, кипятят и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 10 мл 6%-ного раствора аммиака до полного растворения осадка<sup>1</sup>. Часть полученной жидкости, например 5 мл, переносят в электролизер, добавляют кристаллик сульфата натрия, каплю 0,5%-ного раствора клея и полярографируют, затем прибавляют 1 мл стандартного раствора таллия и вторично полярографируют.

При наличии меди в кадмии и содержании таллия менее 0,02% навеску 2—3 г металлического кадмия растворяют в азотной кислоте (1,12); раствор выпаривают на водяной бане досуха. Остаток дважды обрабатывают 10—15 мл 1-н. раствора бромистоводородной кислоты с добавлением 0,3 мл брома и выпаривают досуха. Полученные бромиды растворяют в такой же смеси бромистоводородной кислоты с бромом, затем путем двукратной обработки эфиром и бромистоводородной кислотой извлекают бромид трехвалентного таллия. Эфир отгоняют на водяной бане, прибавляют 2 мл серной кислоты (1,84), несколько капель азотной кислоты, упаривают, затем прибавляют немного солянокислого гидразина и выпаривают досуха. Охлажденный сухой остаток обрабатывают 10 мл смеси, содержащей 0,4 г-экв/л хлористого аммония и 0,2 г-экв/л аммиака; 5 мл раствора переносят в электролизер, добавляют кристаллик сульфата натрия, каплю 0,5%-ного раствора клея и полярографируют. Затем прибавляют 1 мл стандартного раствора таллия и вторично полярографируют.

Результаты анализа некоторых образцов кадмия приведены в табл. 2; результаты полярографического метода анализа совпадают с данными химического анализа.

Продолжительность анализа полярографическим методом значительно меньше, чем химическим.

Нами проводились также опыты по определению таллия в щелочном электролите. Опыты показали, что непосредственно в растворе щелочи можно определить таллий при его содержании в 5—6 мг/л (рис. 3). Погрешность определения не превышает 10% отн. Изменение концен-

<sup>1</sup> При навеске в 1 г сухой остаток растворяют в смеси 24%-ного аммиака и воды (1:1), а при навеске в 2 г — в 24%-ном растворе аммиака.

Таблица 2

## Определение таллия в металлическом кадмии

Наименование образца	Найдено таллия %	
	полярографическим методом	химическим способом
Кадмий № 2 . . . . .	0,19	0,18
» № 15 . . . . .	0,13	0,13
«Губка» № 1 . . . . .	0,14	0,16
Эталон спектральный 2	0,023	0,019
» спектральный 1	0,013	0,013
» спектральный 4	0,015	0,013
Кадмий № 98 . . . . .	0,012	0,010
«Губка» . . . . .	0,007	0,007
Железо-кадмиевая губка	0,007	0,007

Примечание. Первые пять образцов были проанализированы без отделения кадмия; остальные—после предварительного выделения таллия.

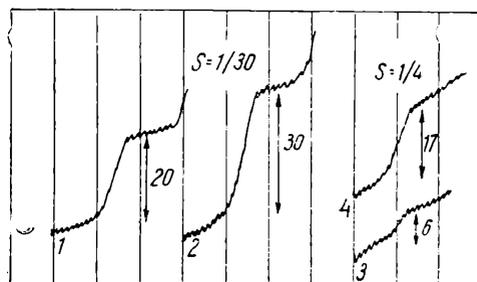


Рис. 3. Определение таллия:

1 — губка № 1, навеска 0,7 г обработана по приведенной прописи, объем 10 мл; для полярографирования взято 5 мл; 2 — то же с добавкой 1 мл стандартного раствора таллия с концентрацией  $4 \cdot 10^{-4}$  г/мл; 3 — раствор 4-н. щелочи — 5 мл; 4 — то же с добавкой 1 мл стандартного раствора таллия концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  г/мл

трации щелочи от 1 до 4-н. не влияет на результаты определения; наличие небольших количеств меди и свинца в электролите также не мешает определению таллия.

З. С. МУХИНА

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Работа С. А. Плетенева [1] и его учеников по определению примесей в чистых металлах полярографическим методом показали, что в цинке, никеле и кобальте можно определять медь, свинец и кадмий. Цинк, никель и кобальт при растворении в соляной кислоте образуют хлористые соли, служащие при определении фоном.

Аналогичным методом можно определять примеси меди, свинца, кадмия и цинка в магнии из одной навески.

По степени чистоты различают магний технический и чистый. В последнем примеси присутствуют в тысячных и десятитысячных долях процента; определение их может быть проведено после растворения навески в соляной кислоте. Отделение тяжелых металлов может быть вполне дитизионом, дитилдитиокарбаматом или сернистым натрием. При отделении дитизионом железо, марганец, щелочные и щелочноземельные металлы остаются в растворе; заканчивается определение на фоне 5%-ного раствора виннокислого или лимоннокислого натрия при  $\text{pH} = 5$  или 5,5. При отделении с сернистым натрием железо отделяется вместе с тяжелыми металлами.

Для определения примесей (Cu, Pb, Zn) в техническом магнии навеску в 2 г растворяют в соляной кислоте (1:1) и упаривают жидкость до начала кристаллизации. Затем добавляют 25 мл прокипяченной воды и полярографируют. Перед этим проверяют pH раствора по метил красному. Избыток кислоты связывают добавлением кристаллов сернистокислого натрия (обычно не более 0,1 г на 25 мл раствора). Полярографированием определяют медь, свинец и цинк. Медь удобнее определять на фоне аммиачного раствора хлористого аммония (см. ниже).

Для определения примесей в магнии высокой чистоты с применением дитизиона и хлороформа 2 г магния растворяют в 50 мл соляной кислоты (1:1), в раствор добавляют 5 мл 10%-ного лимоннокислого натрия и аммиак до слабо щелочной реакции по лакмусу. Жидкость переливают в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 5 мл 0,03%-ного раствора дитизиона в хлороформе и встряхивают 3 мин., после чего сливают окрашенный слой хлороформа в другую делительную воронку. Извлечение дитизионом повторяют не менее пяти раз, пока новая его порция не перестанет окрашиваться в розовый цвет. Хлороформовые вытяжки объединяют в чашке, добавляют 10 мл крепкой азотной кислоты и выпаривают досуха. Остаток в чашке слегка прокаливают для удаления органических веществ, в охлажденную чашку наливают 10 мл соляной кислоты (1:1), нагревают до растворения солей и приливают 5%-ный раствор вин-

нокислого или лимоннокислого натрия и пять капель раствора метил красного. Кислород удаляют кипячением жидкости или продуванием через нее тока водорода или азота и проводят полярографирование.

После отделения тяжелых металлов сернистым натрием в аммиачном растворе медь, цинк, никель и кадмий определяют на фоне 10%-ного раствора аммиака или 5%-ного раствора лимоннокислого натрия при  $\text{pH} = 5-5,5$ . Железо и свинец определяют на фоне виннокислого аммония; определение лучше вести из отдельной навески после ее растворения в избытке соляной кислоты и осаждения свинца и железа аммиаком. Осадок гидроокисей железа и свинца растворяют в соляной кислоте (1:1), раствор сгущают до объема в 2 мл, добавляют 10 мл 10%-ного раствора винной кислоты и 0,1 г сернистокислого натрия. Раствор нагревают для восстановления железа и, добавив аммиак до слабощелочной реакции, проводят полярографическое определение.

Потенциал восстановления свинца соответствует  $-0,6$  —  $-0,8$  в, а железа  $-1,3$  —  $-1,4$  в.

Для определения никеля, который в сверхчистом магнии присутствует в тысячных и десятитысячных долях процента, в магниевых сплавах МА1 до 0,01%, а в марках МА2, МА3 и МА5 — не более 0,005%, предварительно отделяют его от остальных компонентов сплава. Никель образует с диметилглиоксимом соединение, растворимое в хлороформе. Из хлороформовых вытяжек никель извлекают соляной кислотой и определение заканчивают полярографическим измерением на фоне аммиачного раствора хлористого аммония. Для этого 1—2 г магния или его сплава растворяют в 50 мл соляной кислоты (1:1), добавляют 5 мл 10%-ного раствора лимоннокислого натрия, аммиак до щелочной реакции и полярографируют. Если диффузионная волна никеля не появляется, раствор переливают в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 5 мл 10%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и 4 мл хлороформа; воронку закрывают и встряхивают 2 мин. Экстракцию хлороформом повторяют три раза. Все вытяжки сливают вместе в делительную воронку, туда же добавляют 10 мл 0,5-н. соляной кислоты и жидкость взбалтывают. Никель переходит в солянокислую вытяжку. Раствор нейтрализуют аммиаком, добавляют 2—3 мл его в избыток, дополняют водой до 20—30 мл, добавляют 5 капель 1%-ного раствора декстрина или клея и 0,1 г сернистокислого натрия, перемешивают и полярографируют.

Результаты полярографических определений сравнили с данными колориметрических определений никеля с диметилглиоксимом (табл. 1)

Таблица 1

## Результаты определения никеля

Найдено никели, %	
колориметрически	полярографически
0,005	0,0045
0,01	0,0096
0,0085	0,0088
0,0045	0,0044
0,0060	0,0058

В магниевых сплавах обычно определяют Zn, Cd, Cu, Al, Na и Sn.

В зависимости от марки магниевого сплава цинк определяют на фоне аммиачного раствора хлористого аммония или на фоне щелочного раствора хлористого аммония.

Первый метод рекомендуется для сплавов МА1 и МА2, где алюминий присутствует в количествах до 0,5%. При этом 0,25—0,5 г магниевого сплава растворяют в 35 мл соляной кислоты (1:1), окисляют 2—3 мл 1%-ного раствора перекиси водорода. После 15 мин. кипячения для разложения перекиси жидкость переливают в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 5 мл соляной кислоты (1,19), затем аммиак до щелочной реакции и еще в избыток 5 мл. Прибавив 1 г сернистокислого натрия, жидкость перемешивают и дополняют водой до метки. После перемешивания отбирают часть раствора и проводят полярографическое определение цинка.

При анализе сплавов МА5 и МА2, богатых алюминием, определение цинка можно проводить по первому варианту при добавлении лимонной или винной кислоты для связывания алюминия.

Второй метод [2] рекомендуется для сплавов с высоким содержанием алюминия (МА2, МА3, МА5).

Анализ выполняют следующим образом: 0,25 г магниевого сплава растворяют в 25 мл соляной кислоты (1:1) и окисляют 2 мл 1%-ного раствора перекиси водорода при кипячении. Кипячение продолжают до полного разложения перекиси, жидкость переливают в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют еще 5 мл крепкой соляной кислоты и нормальный раствор едкого натра до создания щелочной среды и еще в избыток 20 мл. После добавления 2,0 мл 5%-ного раствора сернистокислого натрия жидкость доливают водой до метки. Отбирают часть раствора, добавляют 5 капель 1%-ного раствора столлярного клея и полярографируют (табл. 2).

Кадмий в магниевых сплавах может быть определен на фоне 3%-ного раствора соляной кислоты или 10%-ного аммиачного раствора хлористого аммония.

Результаты определения кадмия приведены в табл. 3.

Таблица 2

## Результаты определения цинка

Найдено цинка, %		
предлагаемым методом	ртутно-родановым методом	потенциометрическим методом
0,14	0,16	—
0,57	0,56	0,60
4,11	4,10	4,09
3,20	3,14	3,23
5,15	5,00	5,25
1,87	1,86	1,98

Таблица 3

## Результаты полярографического определения кадмия

Найдено кадмия, %			
на фоне 3%-ной HCl	на фоне 10%-ного раствора NH <sub>4</sub> Cl	на фоне 3%-ной HCl	на фоне 10%-ного раствора NH <sub>4</sub> Cl
1,02	1,03	0,40	0,41
0,99	1,01	0,48	0,49
0,75	0,76	0,50	0,51
3,02	3,05	0,66	0,67
3,10	3,06	2,95	3,00

Медь в магниевых сплавах может быть определена двумя способами. При работе первым методом 1 г магния растворяют в 35 мл соляной кислоты (1:1), раствор окисляют 2—3 каплями азотной кислоты и после 5 мин. кипячения переливают в мерную колбу емкостью 100 мл. В эту колбу приливают раствор аммиака до щелочной реакции и еще в избыток 10 мл. Оставшийся объем дополняют водой до метки, перемешивают и после отстаивания отбирают часть раствора (наличие осадка определению не мешает), добавляют 5 капель 1%-ного раствора клея и 0,1 г сернистокислого натрия. Жидкость перемешивают, и проводят ее полярографирование.

При определении меди вторым способом 0,5—1 г магниевого сплава растворяют в соляной кислоте (1:1), раствор сгущают до 3 мл, добавляют 1,5 г лимоннокислого натрия, 20 мл прокипяченной дегидрированной воды, 5 капель метил красного аммиака до начала изменения цвета. Подготовленный таким образом раствор полярографируют, добавив предварительно воды до объема 25 мл (табл. 4).

При определении алюминия надо иметь в виду, что в солянокислом растворе при pH = 3,8 алюминий восстанавливается при потенциале, соответствующем 1,7—

1,8 в. В более кислых средах могут получаться повышенные результаты вследствие совмещения волны водорода, а в растворах с рН выше 4,1 могут получаться пониженные результаты ввиду выпадения гидрооксида алюминия. Наиболее удобным индикатором в данном случае является бромфенол голубой или метилоранж.

Таблица 4

## Результаты определения меди

Найдено меди, %			
поляр- графиче- чески	колори- метриче- чески	поляр- графиче- чески	колори- метриче- чески
0,0142	0,0136	0,0116	0,0115
0,0114	0,0110	0,0114	0,0113
0,0117	0,0115	0,0112	0,0111
0,0113	0,0112	0,0116	0,0112

В магниевых сплавах, содержащих от 0,5% алюминия и выше, рекомендуется полярнографическое определение проводить из навески 0,1 г после растворения ее в соляной кислоте (1:1) и нейтрализации избытка кислоты с указанными индикаторами.

В практике массового анализа данный метод редко применяется и более удобным следует считать методы амперометрического титрования. Для сравнения в табл. 5 приводятся результаты определения алюминия двумя методами.

Таблица 5

## Результаты определения алюминия

Найдено алюминия, %			
химическим окислитель- ным мето- дом	полярногра- фическим методом	химиче- ским окис- литель- ным мето- дом	полярногра- фическим методом
0,52	0,56	1,69	1,74
1,06	0,99	2,10	2,16
1,58	1,60	3,40	3,51
1,75	1,80	4,32	4,25

Для экстракции меди, никеля, железа, цинка и свинца в магнии высокой чистоты нами был применен также диэтилдитиокарбамат натрия. Ю. А. Черников и Б. М. Добкина [3, 4] в своих исследованиях показали эффективное применение карбамата для извлечения малых количеств Cu, Ni, Fe, Zn, Pb и др. и количественного определения этих элементов.

Опыты по извлечению тяжелых металлов в чистом магнии и последующему полярографическому определению были проведены на трех разных марках магния.

Навески магния в 2 г растворяли в азотной кислоте (1:1), избыток кислоты нейтрализовали 5%-ным раствором щелочи в присутствии индикатора метилоранжа до появления слабожелтого окрашивания (рН = 3,5). Раствор от каждой навески переливали в делительную воронку, добавляли 3 мл 2%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата и 8 мл раствора хлороформа. Воронку закрывали пробкой и тщательно перемешивали содержимое. Нижний хлороформный слой сливали в фарфоровую чашку. К испытуемому водному раствору снова приливали 3 мл раствора карбамата и хлороформ и снова встряхивали жидкость. Таковую экстракцию повторяли четыре раза. Объединенные хлороформные экстракты выпаривали в фарфоровой чашке до объема 3 мл, добавляли 10 капель концентрированной серной кислоты и слегка прокальвали остаток в чашке до разложения органических веществ. Остаток растворяли в 2 мл соляной кислоты, добавляли 18 мл 10%-ного аммиачного раствора хлористого аммония и полярографировали медь, никель, цинк.

Количественное определение этих элементов проводили также по методу добавок. Этот метод более объективен, потому что при взятии навески образца во вторую параллельную навеску еще до растворения металла приливают типовые растворы меди, никеля, цинка, железа, свинца в количестве 100% от ожидаемого содержания и после растворения металла проводят все операции с этими растворами, как описано выше.

Железо и свинец определялись на виннокислом фоне. Железо предварительно восстанавливалось до двухвалентного.

Таблица 6

## Результаты определения металлов в чистом магнии

Примесь	Содержание примеси, %	Найдено, %		
		извлечением карбаматом	извлечением дितिоном	извлечением сернистым натрием
Медь . . . . .	0,005	0,005	0,0048	0,0047
Никель . . . . .	0,001	0,0011	0,00097	0,00095
Цинк . . . . .	0,008	0,008	0,0077	0,0075
Свинец . . . . .	0,0048	0,0045	0,0044	0,0045
Железо . . . . .	0,010	0,011	0,010	0,0096

Сравнительные результаты определения примесей с извлечением диэтилдитиокарбаматом, дитизином и сернистым натрием приведены в табл. 6.

Применение карбамата натрия в качестве экстрагирующего вещества имеет преимущества перед методами извлечения дитизином и сернистым натрием, заклю-

чающиеся в том, что отпадает необходимость добавлять комплексообразователи для связывания алюминия, затрата времени на анализ вдвое меньше, чем при работе с сернистым натрием, навеска может быть уменьшена вдвое, результаты получаются более точными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Плетенев, Т. В. Арефьева, Заводская лаборатория, XII, 1 (1946).
2. А. М. Занько, Заводская лаборатория, X, 3, (1941).
3. Ю. А. Чернихов и Б. М. Добкина, Заводская лаборатория, XV, 10 (1949).
4. Ю. А. Чернихов и Б. М. Добкина, Заводская лаборатория, XVI, 4, (1950).

С. В. СЯВЦИЛЛО и Б. М. ЛУСКИНА

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕДИ В СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ С НИКЕЛЕМ

В литературе описан колориметрический метод определения меди в металлическом алюминии с помощью 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия в аммиачном растворе. Мы применили этот метод для определения десятых и сотых долей процента меди в алюминиевых сплавах, содержащих от 45 до 50% никеля и от 1,0 до 1,5% железа.

#### Ход анализа

0,1 или 0,2 г измельченного сплава растворяют при нагревании в 20 мл смеси фосфорной и серной кислот. Смесь кислот готовят из 150 мл фосфорной кислоты (пл. 1,75) и 150 мл серной кислоты (пл. 1,84) и добавляют дистиллированную воду, доводят объем до литра. По окончании растворения сплава добавляют 5 мл азотной кислоты и кипятят до удаления бурых паров. Раствор количественно переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, затем 10 или 15 мл раствора вводят в делительную воронку, добавляют 10 мл лимонной кислоты и 100 мл аммиака (пл. 0,91). Раствор перемешивают, добавляют 10 мл 0,2%-ного

водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 5—6 мл четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 1—2 мин. Окрашенный желтый слой четыреххлористого углерода отделяют и колориметрируют с синим светофильтром. Калибровочную кривую строят по водным растворам соли меди, добавляя все реактивы в указанной выше последовательности. Для введения поправки на применяемые реактивы проводят холостой опыт.

По указанной методике был проведен ряд определений меди в сплавах алюминия с никелем. Точность определения проверялась следующим путем. Определялось содержание меди в растворенной навеске сплава, как указано выше. К аликвотной части раствора, полученного в результате растворения сплава, добавлялось определенное количество соли меди и вторично определялось суммарное количество меди. Полученные результаты приведены в таблице; относительная ошибка определения не превышает 8,2%. Длительность определения 1 час.

Результаты определения меди в сплавах

Содержание меди, мг	Добавлено меди, мг	Вычисленное содержание меди, мг	Найденное содержание меди, мг	Отклонения мг	Относительная ошибка %
0,0068	0,0049	0,0117	0,0122	0,0005	4,2
0,0132	0,0049	0,0181	0,0196	0,0015	8,2
0,0023	0,0044	0,0067	0,0068	0,0001	1,4
0,0036	0,0049	0,0085	0,0082	0,0003	3,5
0,0045	0,0097	0,0142	0,0146	0,0004	2,8
0,0012	0,0097	0,0109	0,0107	0,0002	1,8

Е. П. ОЖИГОВ

## УСКОРЕННЫЙ ХРОМАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

(Дальневосточный политехнический институт)

Хроматный метод определения малых количеств свинца не применим при содержании в анализируемом материале более 10% железа, так как большое количество лимонной кислоты, необходимое для его связывания, замедляет осаждение хромовокислого свинца. Затруднения могут быть устранены, если применить извлечение хлорида железа органическими растворителями. Как известно, хлорное железо хорошо растворяется в этиловом спирте, эфире и ацетоне, хлорид же свинца в них не растворим.

В качестве растворителя мы применили этиловый спирт.

Были проведены опыты, показавшие значительную растворимость гидрата хлорного железа  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  в спирте, подкисленном 2—3 каплями соляной кислоты. Каких-либо побочных реакций в этих условиях не наблюдалось.

Разложение навески анализируемого материала проводилось по прописи С. Ю. Файнберга<sup>1</sup>. Экстракция хлорида железа спиртом проводилась после двукратного прибавления к анализируемому раствору 5 мл соляной кислоты и выпаривания его до объема 1—1,5 мл. Очень важно следить, чтобы раствор не выпаривался досуха, так как в этом случае могут образоваться основные соли железа типа  $FeOCl$ , мало растворимые в спирте. В табл. 1 приведены результаты извлечения железа в виде хлорида из смеси свинца с окисью железа, а также из различных руд и продуктов их переработки.

Таблица 1

### Извлечение железа спиртом

Навеска, г	Содержание железа, %	Число экстракций	Количество спирта, мл	Содержание железа в фильтрате, %	Извлечено железа из навески, %
<i>Искусственные смеси</i>					
0,3014	35,3	4	20	29,4	83,4
0,3004	34,3	4	20	29,6	85,0
<i>Образцы руд и продуктов их переработки</i>					
1,0	6,6	2	15	5,9	89,4
1,0	10,0	2	15	8,8	88,0
0,3	2,0	2	15	1,9	95,0
1,0	34,6	2	15	21,2	86,1
1,0	4,8	2	15	4,0	83,3

Таким образом, даже небольшими количествами спирта можно извлекать значительную часть железа и получать растворы, в которых свинец уже без помех может быть определен ускоренным хроматным методом.

Табл. 2 иллюстрирует результаты опытов, при которых железо извлекалось только из проб, содержащих его в количествах, больших 10%; обработка спиртом проводилась один раз (20 мл). Растворение хромовокислого свинца хлоридной смесью проводилось не на фильтре, а в сосуде, в котором велось осаждение. Перенесенный туда фильтр измельчался; при титровании приходилось взбалтывать содержимое сосуда более часто и энергично, чем обычно. В качестве индикатора применялась фенолантрапиновая кислота. Изменение цвета раствора от зеленого к розовому наблюдалось с достаточной резкостью.

Таблица 2

### Сопоставление результатов определения свинца в рудах и продуктах их переработки

Найдено свинца, %		Расхождения %
по методу Александра	хроматным ускоренным способом	
5,95	5,77	-0,12
0,18	0,16	-0,02
3,32	3,26	-0,06
76,11	75,80	-0,31
1,22	1,24	+0,02
2,53	2,41	-0,12

### Ход анализа

1 г руды или хвостов от флотации либо 0,3—0,5 г концентрата обрабатывают в конической колбе емкостью 250 мл, 10 мл соляной кислоты (1,19). Смесь кипятят 5—10 мин. для удаления сероводорода, добавляют 5 мл азотной кислоты (1,40) и выпаривают почти досуха. Затем добавляют 5 мл соляной кислоты и выпаривают до объема в 1 мл. Под конец выпаривание следует вести на водяной бане. После охлаждения приливают 20 мл спирта, взбалтывают, дают осадку осесть и спиртовый раствор сливают декантацией на плотный фильтр. Фильтр с осадком переносят в колбу, в которой велось разложение навески, разрыхляют осадок на мелкие кусочки, прибавляют 5 мл соляной кислоты (при анализе концентратов еще 2 г

<sup>1</sup> С. Ю. Файнберг, Технический анализ руд цветных металлов, стр. 104—107 (1946).

NaCl), затем 60—70 мл воды и нагревают до растворения хлористого свинца. Раствор слегка охлаждают, добавляют 5—10 мл 10%-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции на лакмус, подкисляют крепкой уксусной кислотой до покраснения лакмусовой бумажки и прибавляют 5 мл ее в избыток. Нагревают до кипения, вливают 20—25 мл горячего раствора бихромата калия и продолжают кипятить 2—3 мин. до перехода окраски осадка из желтой в оранжевую. Жидкость с осадком затем охлаждают в проточной воде и фильтруют через плотный фильтр с бумажной массой при анализе концентратов через 30 мин, а при анализе руд или хвостов от флотации — через 60 мин.

Осадок промывают 8—10 раз теплой водой, подкисленной уксусной кислотой, до полного обесцвечивания фильтра, который потом переносят в стакан или колбу, и растворяют хромат свинца в 60 мл хлоридной смеси. Раствор разбавляют водой до 150 мл, прибавляют 15 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1), затем приливают из бюретки при помешивании 0,1-н. раствор соли Мора до тех пор, пока жидкость не примет чисто зеленую окраску, после чего вводят в избыток еще 2—3 мл. В присутствии 2—3 капель раствора фенилантраниловой кислоты оттитровывают избыток соли Мора 0,1-н. раствором бихромата калия при энергичном взбалтывании до появления заметной розовой окраски.

И. М. ЕНГАЛЫЧЕВ и М. Д. ЕФАНОВА

## АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

(Завод «Серп и молот», Харьков)

Существующие методы анализа кристаллического кремния заключаются в обработке навески фтористоводородной кислотой (ГОСТ 2178—43) или в сплавлении навески с перекисью натрия. Ниже описывается метод анализа кристаллического кремния, в основе которого лежит обработка навески 50%-ным раствором едкой щелочи.

### Ход анализа

0,5 г тонко растертой и отмагниченной пробы кристаллического кремния в пла-

нагревают до полного растворения навески, что определяется по исчезновению черных крупинок. Полученный раствор нейтрализуют концентрированной соляной кислотой с некоторым избытком, добавляют 1—2 мл азотной кислоты и выпаривают досуха.

Сухой остаток смачивают концентрированной соляной кислотой и выпаривают до удаления паров кислоты. Смачивание и выпаривание повторяют 2—3 раза, после чего отфильтровывают осадок и определяют SiO<sub>2</sub> обычным весовым способом.

### Результаты анализа кристаллического кремния

Найдено, %	Si	Al	Fe	Ca
По ГОСТ 2178—43 . . . . .	Не определяется	0,63	0,66	0,52
С едким натром . . . . .	98,16—98,35	0,60—0,66	0,60—0,62	0,50—0,54

тиновой чашке смачивают небольшим количеством дистиллированной воды и растворяют в 10—15 мл 50%-ного раствора щелочи. Щелочь необходимо приливать небольшими порциями для предотвращения разбрызгивания. После окончания энергичной реакции содержимое чашки

В фильтрате определяют содержание полторных окислов, а затем осаждают кальций в виде оксалата, заканчивая его определение объемным или весовым способом.

Результаты анализа приведены в таблице.

Е. С. ХОРОШАЯ, А. А. АВИЛОВ, П. А. АЛЕКСЕЕВА и Т. А. КАЛАШНИКОВА

## ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛЬНОСТИ В РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

(Центральный научно-исследовательский институт кожзаменителей, завод «Моспласт-кож» и Московский химический завод)

Обычно определение золы в резине, пласткоже, хромовом волокне, различных каучуках и других материалах проводится в фарфоровых тиглях с крышками при постепенном повышении температуры.

При определении золы в покрывных красках и их концентратах сначала проводилось упаривание и обезвоживание на электрической плитке, а потом — постепенное озоление в муфеле. Время определения при этом составляло от 3 до 6 час.

Нами разработан экспрессный метод определения зольности в различных кожматериалах и их заменителях, заключающийся в следующем.

Навеску испытуемого материала от 1 до 1,5 г помещают на всей поверхности чашечки, имеющей диаметр 50 мм и высоту бортов 8 мм и изготовленной из нержавеющей жаростойкой стали. Чашечку вносят в нагретый до 750–800° муфель. После того как в чашечке не будет светящихся частиц, что свидетельствует об окончании процесса озоления, ведут прокаливание еще 2–3 мин., затем вынимают чашку и охлаждают ее 2–3 мин. на металлической поверхности. Расчет ведут по обычной формуле:

$$x = \frac{a_1 - a_2}{b} \cdot 100,$$

где:  $x$  — содержание золы, %,  $a_1$  — вес чашечки и золы,  $a_2$  — вес чашечки;  $b$  — величина навески.

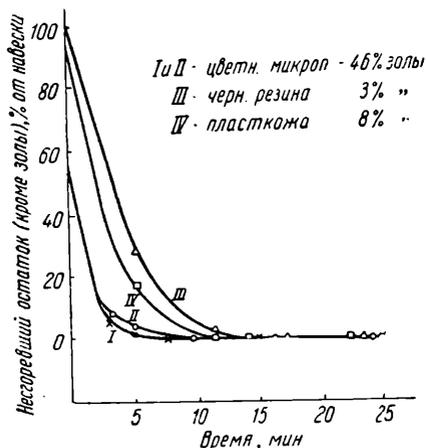


Рис. 1. Ход процесса озоления резины и пласткожи

Как показали проведенные опыты, процесс полного озоления всех испытанных материалов заканчивается через 10–15 мин.

На рис. 1 и 2 приведен ход процесса озоления по экспресс-методу для резины, пласткожи и различных каучуков.

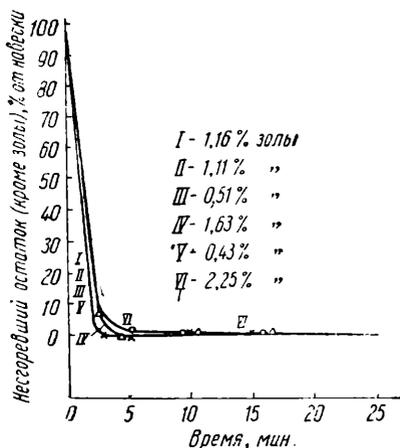


Рис. 2. Ход процесса озоления каучуков

В табл. 1 приведены результаты определений зольности в различных материалах, полученные старым методом и экспрессным. Расхождения невелики и не имеют одностороннего характера.

Таблица 1

Сравнительные результаты определения зольности различных материалов

Материал	Зольность, %		
	старый метод	экспресс-метод	расхождение
Черная резина . .	2,89	2,88	—0,01
Желтая микропористая резина . .	46,0	45,87	—0,13
Пласткожа . . . .	8,07	7,99	—0,08
Каучук . . . . .	1,14;	1,16;	+0,02;
	1,14	1,11	—0,03
	2,10	2,25	+0,15
	1,60	1,63	+0,03
	0,49	0,51	+0,02
Хромовое волокно	9,0;	8,83;	—0,17;
	9,0	8,90	—0,10

Таблица 2

Сравнительные определения зольности различных материалов, проведенные в лаборатории завода «Моспласткож» и Московского химического завода

Материал	Зольность, %		
	старый метод	экспресс-метод	расхождения
Термическая сажа . . . . .	0,11; 0,13	0,11; 0,11	0,00; —0,02
Ламповая сажа . . . . .	0,10	0,09	—0,01
Полихлорвиниловая смола . . . . .	0,30	0,30	0,00
Хромовая стружка . . . . .	9,30	9,60	—0,30
	15,00; 15,00	15,00; 14,40	0,00; —0,60
Шинный регенерат . . . . .	9,80	9,60	—0,20
Рубракс . . . . .	1,16	1,06	—0,10
Концентрат темнокоричневый . . . . .	57,40	57,90	+0,50
Краска покрывная черная . . . . .	2,40	2,30	—0,10
Краска покрывная темнокоричневая . . . . .	15,30	15,60	+0,30
Краска темнокоричневая . . . . .	15,3	15,6	+0,3
Концентрат покрывной черной краски . . . . .	4,0	4,0	0,00
Концентрат темнокоричневый для акрилов . . . . .	42,0	42,1	+0,1
Краска светлокоричневая . . . . .	15,9	16,0	+0,10
Концентрат светлокоричневый для акрилов . . . . .	44,0	44,1	+0,10
<i>Потери при прокаливании</i>			
Цинковые белила . . . . .	2,30	2,24	—0,06
Бикарбонат натрия . . . . .	36,0	36,2	+0,20

В лаборатории завода «Моспласткож<sup>1</sup> и Московского химического завода<sup>2</sup> совместно с аналитической лабораторией ЦНИКЗ была проведена работа по применению описанного выше экспресс-метода для определения зольности в хромовой стружке, регенерате, ламповой и термической саже, полихлорвиниловой смоле, рубраксе, в покрывных красках и концентратах, а также при определении потерь при прокаливании окиси цинка и бикарбоната.

<sup>1</sup> При участии инженера-химика Е. М. Сахановской и техника-лаборанта А. И. Елисейевой.

<sup>2</sup> При участии техника-лаборанта Е. С. Паниной.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что сходимость определений зольности по «старому» методу и экспресс-методу вполне удовлетворяет требованиям производственного контроля.

Следует отметить, что при работе по экспресс-методу отпадает необходимость предварительного упаривания и обезвоживания покрывных красок и концентратов.

Разработанный метод по точности почти не уступает старому методу.

Применение экспресс-метода позволяет наладить оперативный контроль ряда производственных процессов.

И. А. МЕЩАНИНОВ и В. В. РАХМАНОВ

## УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОНТРОЛЬ КОТЕЛЬНЫХ БАРАБАНОВ

(ОРГРЕС и Центральный научно-исследовательский институт технологии и машиностроения)

При эксплуатации паровых котлов электростанций и силовых установок нередко встречаются случаи своеобразных «хрупких» разрушений металла в соединениях котельных элементов. Эти повреждения являются результатом щелочной межкристаллитной коррозии высоконапряженного металла.

Чаще всего встречаются повреждения следующих видов: расходящиеся от заклепочных отверстий трещины в листах, накладках и днищах барабанов; трещины в трубной доске между трубными гнездами; трещины в заклепках (вплоть до отскакивания головок); кольцевые трещины в развальцованных концах кипячительных и экранных труб.

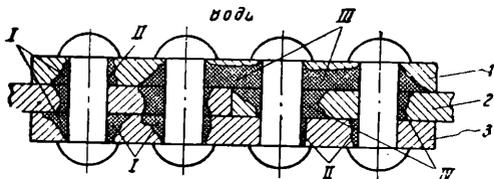


Рис. 1. Вид типичных трещин в элементах заклепочного соединения барабана котла:

1 — внутренняя накладка; 2 — основной лист; 3 — наружная накладка

В ОРГРЕС были проведены исследования большого количества образцов, вырезанных из основных листов и накладок поврежденных котельных барабанов. Полученные данные позволили построить типичные профили трещин, наблюдаемых в элементах заклепочных швов (рис. 1). Трещины, так же как заклепки, условно совмещены в плоскости чертежа. Пораженная часть металла на рис. 1 зачернена. В на-

чальных стадиях процесса появляются мелкие волосные трещины, иногда целыми семействами. Некоторые из них постепенно разрастаются в опасные сквозные трещины, идущие от заклепки к заклепке, а от крайних заклепок — к кромкам листа. Развиваясь от соприкасающихся поверхностей, трещины даже при значительной протяженности часто на наружную поверхность не выходят, хотя до поверхности остается лишь 2—3 мм здорового металла, не обеспечивающего прочности и лишь маскирующего трещину.

До последнего времени наиболее распространенным методом выявления трещин было травление шлифовальных поверхностей. Контролируемые поверхности тщательно шлифуются и протравливаются реактивом (ниталь, персульфат аммония). В условиях котельных этот метод требует выполнения весьма трудоемких работ по шлифовке поверхностей в мало доступных местах и недостаточно надежен.

Более удобен метод магнитной дефектоскопии, при котором трещины обнаруживаются по скоплениям около дефекта частиц магнитного порошка. Однако, так же как и травление, магнитный метод при проверке металла в заклепочных швах требует удаления заклепок, а в случае проверки трубных досок, — нередко и кипячительных труб.

Опыт показал, что чаще всего в барабанах повреждается металл накладок, а не основных листов. Такое расположение дефектов допускает проведение проверок швов в сборе с помощью ультразвука. Отсутствие повреждений в доступных

извне или изнутри барабана элементах заклепочного шва — накладках, воротниках днищ — позволяет с достаточной уверенностью считать надежным состояние шва в целом.

Практическое применение ультразвукового метода встречает следующие трудности:

1) поверхности контролируемых элементов имеют кривизну, вмятины в результате клепки, раковины и частую коррозию;

2) слабо развитые трещины на недоступной осмотру поверхности закрыты головками заклепок;

3) расстояние между головками заклепок весьма невелико.

В ОРГРЭС и ЦНИИТМАШ, начиная с 1950 г., были проведены опыты применения нескольких методов ультразвукового контроля.

В отличие от обычного сквозного (теневого) прозвучивания, при котором передающий и приемный щупы располагаются на разных сторонах проверяемого металла, мы располагали оба щупа с одной стороны металла, в то время как трещины находились на противоположной. Метод был проверен в двух вариантах: с применением обычных, плоских щупов и наклонных, призматических.

Как показывает практика, ультразвуковым методом удается уверенно обнаруживать дефекты различного характера, если они имеют достаточную площадь проекции на поверхность приложения щупов. Трещины в элементах заклепочного соединения относятся к трудно выявляемым, так как чаще всего они развиваются перпендикулярно плоскости листа (накладки). Было установлено, что теневым методом, при хорошо обработанной поверхности, можно уверенно выявлять только трещины, занимающие не менее одной трети толщины листа. Мелкие трещины, а также развивающиеся под головками заклепок не обнаруживались. Кроме того, так как поверхность накладок сильно замята, отмечались случаи ложных сигналов, когда отраженные импульсы не достигали приемного щупа вследствие рассеивания вмятиной.

Примерно такие же результаты

были получены и при применении наклонных призматических щупов, позволяющих посылать ультразвуковую энергию под головки заклепок, т. е. в места первоначального развития трещин.

Дефектоскоп УЗД-2 был использован также для контроля трещин методом отражения с наклонными призматическими щупами. Щупы располагались рядом под небольшим углом (рис. 2). Приемный щуп улавливает ультразвуковой импульс,

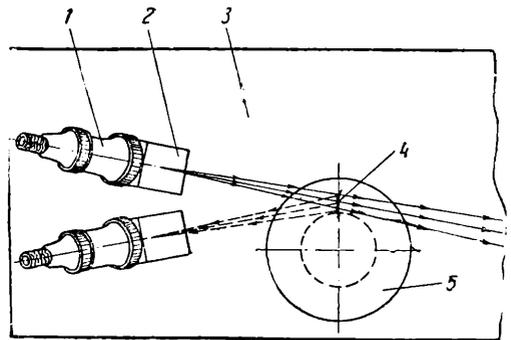


Рис. 2. Положение призматических щупов при контроле методом отражения: 1 — щуп; 2 — призма; 3 — накладка шва; 4 — трещина; 5 — заклепка

отраженный от поверхности встретившегося дефекта. Было установлено, что этот метод лучше теневого, так как устраняется главный недостаток — ложные сигналы. Однако и этот метод был оставлен в связи со сложностью поиска дефектов в ограниченном пространстве между головками заклепок, где необходимо варьировать угол между щупами и передвигать их по выгнутой поверхности.

Для наших целей был разработан портативный дефектоскоп ЦНИИТМАШ УЗД-5.

При работе импульсным методом отражения с использованием поперечных колебаний функции излучателя и приемника ультразвуковых колебаний выполняет один и тот же щуп.

При косом падении ультразвуковой волны на границу раздела двух сред, во второй среде, т. е. в исследуемом металле, могут возникать продольные и поперечные колебания, распространяющиеся с различ-

ными скоростями. Наличие двух систем волн затрудняет истолкование осциллограммы, наблюдаемой на

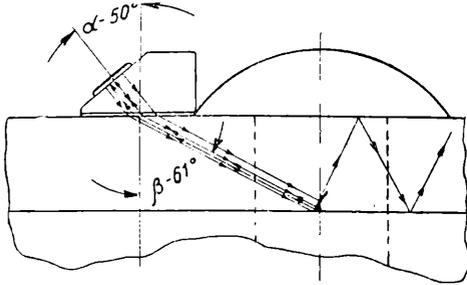


Рис. 3. Положение призматического щупа при контроле методом отражения (однощуповая система)

экране дефектоскопа, и потому призматический щуп конструируют так, чтобы во второй среде существовали волны только одного типа. Следует

от сети низкого напряжения—12 в. Первоначально прозвучиванию были подвергнуты накладки, снятые с барабана, затем проверке подверглись находящиеся в сборе заклепочные швы барабанов котлов.

Поверхность накладок проверяемых барабанов была различной. — имелись участки, пораженные раковинами глубиной до 1 мм и диаметром 5—6 мм. Такие участки пришлось выравнять с помощью напильника и наждачного камня. Там, где язвин и раковин не было, зачистка поверхности производилась только стальными щетками. Разумеется, в обоих случаях удалялись имеющиеся на поверхности теплоизоляция и слой ржавчины. Акустический контакт между щупом и испытуемым металлом обеспечивался через слой масла, для чего поверх-

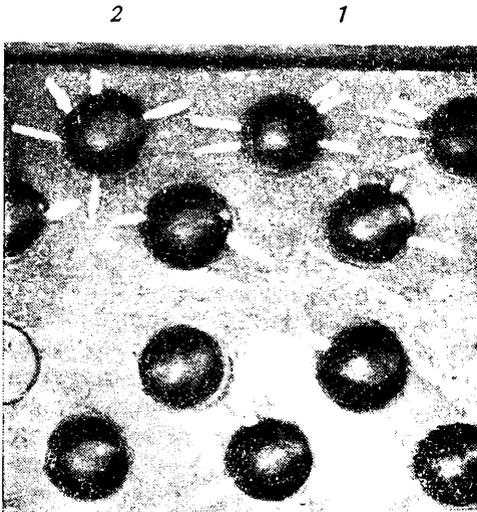


Рис. 4. Места наличия трещин, выявленные ультразвуковым методом

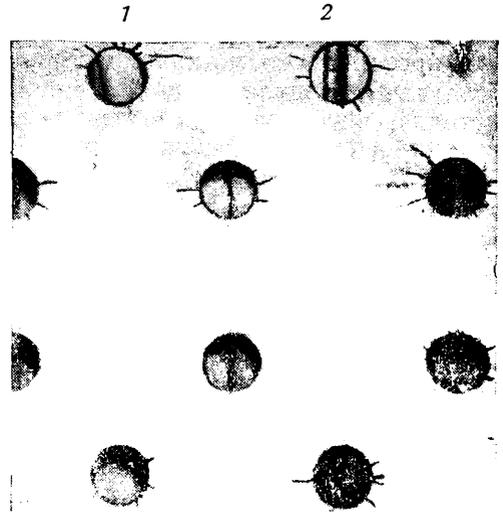


Рис. 5. Трещины, обнаруженные в местах, показанных на рис. 4

отметить также, что щуп должен излучать сравнительно короткий первичный импульс так, чтобы не маскировались вторичные импульсы, отраженные от трещин, расположенных вблизи щупа.

Указанный метод был применен в промышленных условиях.

Применительно к условиям безопасной работы в котельных питание однощупового дефектоскопа ЦНИИТМАШ УЗД-5 производилось

ность металла обильно смачивалась смесью трансформаторного масла с автолом.

Объектами проверки являлись участки металла возле заклепок, поэтому щуп перемещался по поверхности накладки (листа) вокруг головок заклепок. На внешней поверхности каких-либо трещин не было видно.

Щуп передвигался таким образом, чтобы предполагаемые трещины на внутренней стороне листа бы-

ли примерно перпендикулярны к направлению щупа, а ось щупа проходила возле края заклепочного отверстия. Одно из положений щупа показано на рис. 3. Если в зоне действия щупа оказывается трещина, то на экране электроннолучевой трубки появляется дополнительный отраженный импульс. Конструкция щупа позволяет не только установить наличие трещины, но и указать примерную ее протяженность (путем перемещения щупа вдоль трещины).

Выявленные таким образом трещины, развивающиеся на соприкасающейся с основным листом поверхности накладки и закрытые головками заклепок, отмечены на рис. 4 белыми полосками. После расклепки шва на проверяемом участке барабана и снятия накладки трещины были выявлены методом магнитной порошковой дефектоскопии (рис. 5). Из сопоставления рис. 4 и 5 видно, что ультразвуковым методом выявлены все поврежденные участки, имеющие трещины протя-

женностью не менее 3 мм. Таким же образом были проверены несколько участков продольного и поперечного

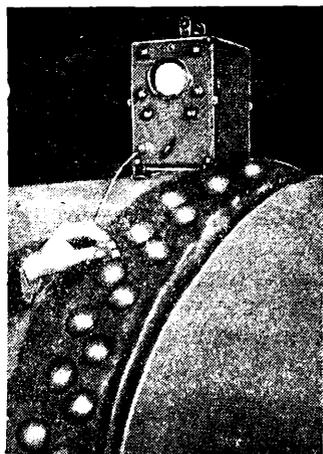


Рис. 6. Прозвучивание в производственных условиях

швов; во всех случаях результаты совпадали.

Контроль заклепочных швов в рабочих условиях показан на рис. 6.

Н. В. ХИМЧЕНКО

## УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ ДЕТАЛЕЙ СЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химического машиностроения)

Для дефектоскопии крупногабаритных деталей и аппаратов в процессе их эксплуатации нами были применены ультразвуковой и магнитный методы. Использовались отечественные ультразвуковые дефектоскопы системы ЦНИИТМАШ УЗД-2, 86ИМ МАП и магнитный дефектоскоп системы ЦНИИТМАШ. Контролировались детали аппаратов высокого давления: основные шпильки, крепежные шпильки монтажных цапф, монтажные цапфы, а также места повреждений на корпусах аппаратов. Испытания проводи-

лись без отделения исследуемых деталей от корпуса аппарата.

Особое внимание было уделено дефектоскопии основных шпилек, которые в процессе эксплуатации испытывают большие напряжения.

Магнитным методом выявлялись поверхностные трещины, а ультразвуковым — объемные дефекты.

Шпильки изготавливаются из ковanej малолегированной стали и подвергаются закалке и высокому отпуску. Конфигурация шпильки как объекта ультразвукового контроля достаточно сложна: шпилька имеет

два поперечных отверстия для ее смазки, центральное отверстие, проходящее по всей ее длине, и резьбу на переднем и заднем концах. Для проведения ультразвукового и магнитного контроля цилиндрическая поверхность (включая и резьбу) зачищается от следов коррозии и краски. Передний торец шпильки, являющийся контактной поверхностью при испытании, должен иметь чистоту обработки, соответствующую четвертому — шестому классу.

Торцевая контактная поверхность может быть подготовлена как вручную, так и механически. Цилиндри-

ческие испытания обходят поверхность торца шпильки дважды, что гарантирует получение надежных данных.

Шпильки аппаратов, обладая почти одинаковой формой, отличаются друг от друга размерами. Поэтому осциллограммы, полученные для одной шпильки какого-либо аппарата, могут считаться типичными для всех шпилек при условии отсутствия дефектов. В зависимости от расположения головок при прозвучивании шпильки возможно получить ряд характерных осциллограмм, примеры которых приведены на рис. 1.

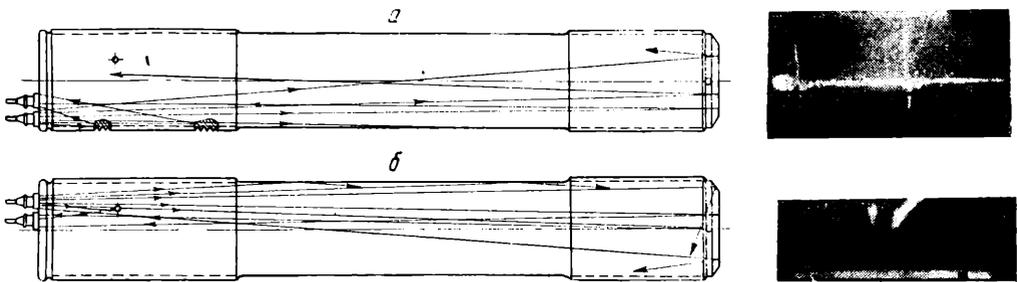


Рис. 1. Расположение искательных головок, ход лучей и соответствующие осциллограммы, получаемые при ультразвуковой дефектоскопии:

*а* — пики на осциллограмме в результате отражения от поверхности резьбы и донный эхосигнал; *б* — пики на осциллограмме в результате отражений от отверстий в шпильках и донный эхосигнал

ческая поверхность шпилек зачищается наждачной бумагой (при наличии значительных следов коррозии предварительно смачивается керосином).

Ультразвуковое испытание шпильки производится путем прозвучивания с поверхности переднего торца. Используемая частота передатчика (несущая частота) составляет 2,4—2,8 мгц, длительность импульса 4,5 мсек, частота следования импульсов 1000 имп/сек.

В качестве контактной смазки применяется машинное или трансформаторное масло. Особое внимание обращается на плотное прилегание щупов к контактной поверхности.

При проведении испытания шпильки головки перемещаются на ее торце по замкнутому кругу. После двойного обхода по кругу головки смещаются по радиусу к центру, и операция снова повторяется. В про-

цессе проведения экспериментальной работы по ультразвуковой дефектоскопии различных типов шпилек без отделения их от корпуса (при применении импульсного дефектоскопа, работающего на две половки) выяснена возможность контроля шейки и ввернутой части шпильки. Контроль передней части шпильки по длине резьбы невозможен вследствие усложненного типа получаемой осциллограммы. Для полного контроля необходимо отделение шпильки от аппарата и прозвучивание с обеих торцевых поверхностей.

Продольные трещины на шпильках, обнаруживаемые магнитным методом, также не выявляются при ультразвуковом контроле с поверхности переднего торца.

Вследствие невозможности полной проверки шпильки, ультразвуковой метод дополнялся магнитным контролем.

В результате ультразвукового контроля шпилек одного из аппаратов высокого давления было установлено непрохождение ультразвука через материал трех шпилек. Описываемое явление получило объяснение при исследовании микроструктуры металла шпилек. На рис. 2 показаны микроструктуры

Требования к чистоте поверхности и методика проведения испытания те же, что и в случае контроля основных шпилек.

В процессе дефектоскопии одной из монтажных цапф было установлено наличие четырех типов осциллограмм (рис. 3). Уже на первых стадиях контроля с достаточной оче-

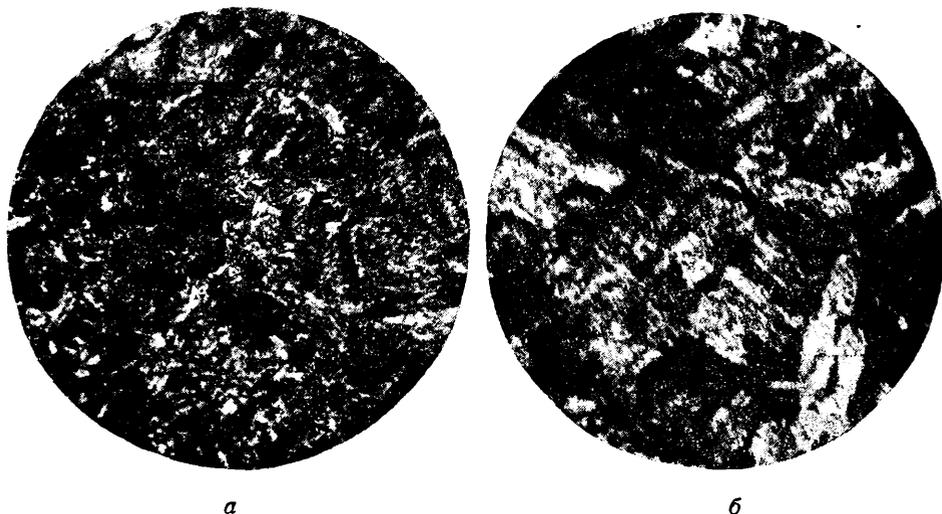


Рис. 2. Структура металла шпилек,  $\times 300$ :

*a* — шпилька с нормальной структурой металла; *b* — шпилька с крупнозернистой структурой металла

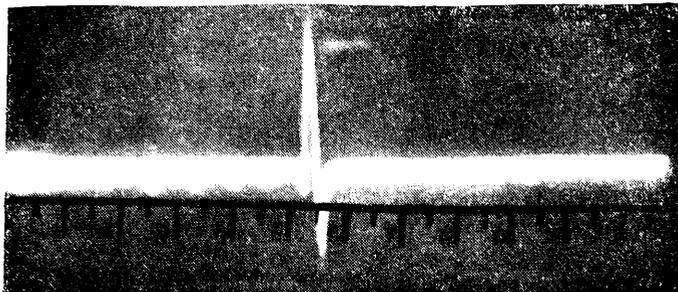
дефектной шпилеки и шпилеки с нормальной структурой. Повидимому, отсутствие донного эхо-сигнала в дефектной шпильке объясняется крупнозернистой видманштеттообразной структурой.

Другой ответственной деталью, подвергающейся ультразвуковому контролю, является монтажная цапфа, предназначенная для монтажа и демонтажа аппаратов высокого давления и крепящаяся к верхнему фланцу аппаратов с помощью шести шпилек с гайками. Цапфы изготовляются из низколегированной стали и подвергаются закалке с высоким отпуском. Цилиндрическая часть цапфы, работающая на изгиб, контролируется ультразвуковым и магнитным методами. Для проведения контроля цапфа снимается со шпилек и прозвучивается с поверхности переднего торца; поверхность торцов, а также цилиндрическая поверхность цапфы предварительно зачищаются от следов коррозии.

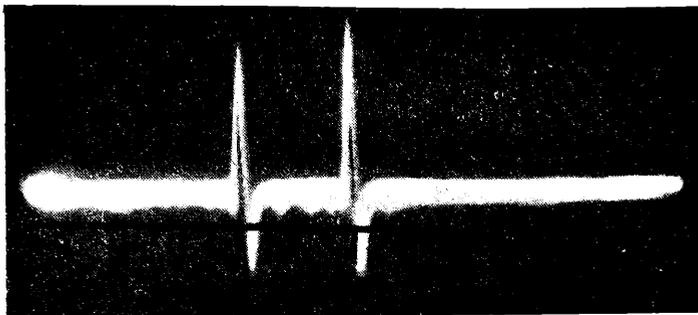
видностью было установлено наличие в исследуемой цапфе широкой области поражения.

При исследовании прохождения ультразвука было обнаружено полное его поглощение в области, расположенной вблизи центрального отверстия в цилиндрической части цапфы. Для установления формы и размеров зоны «поражения» поверхность переднего торца цапфы была разбита на ряд участков (рис. 4), для каждого из которых устанавливался вид осциллограммы при прозвучивании. Аналогичное исследование было проведено с поверхности заднего торца цапфы. На основании анализа полученных осциллограмм была определена глубина залегания дефектов. Выявленная таким образом зона расположения дефектов представлена на рис. 5.

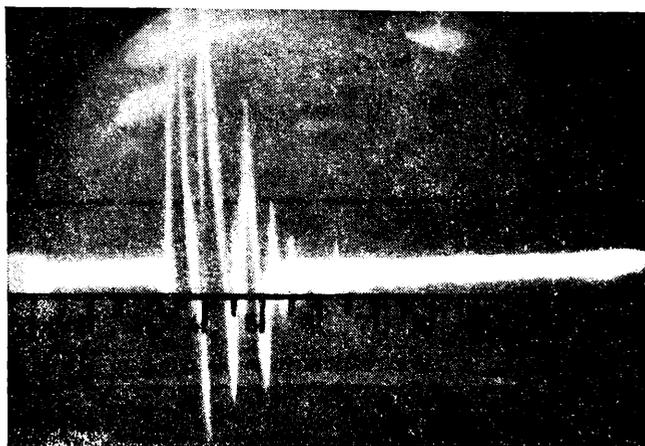
Далее оказалось важным установить, распространяется ли зона «поражения» внутрь плиты. Для этого была прозвучена зачищенная в виде



*a*



*b*



*в*



*г*

Рис. 3. Осциллограммы, полученные при исследовании цапфы:  
*a* — при отсутствии дефекта (донный эхо-сигнал); *б* — донный эхо-сигнал и эхо-сигнал от дефекта; *в* — эхо-сигнал от дефекта; *г* — отсутствие сигналов по всей длине развертки

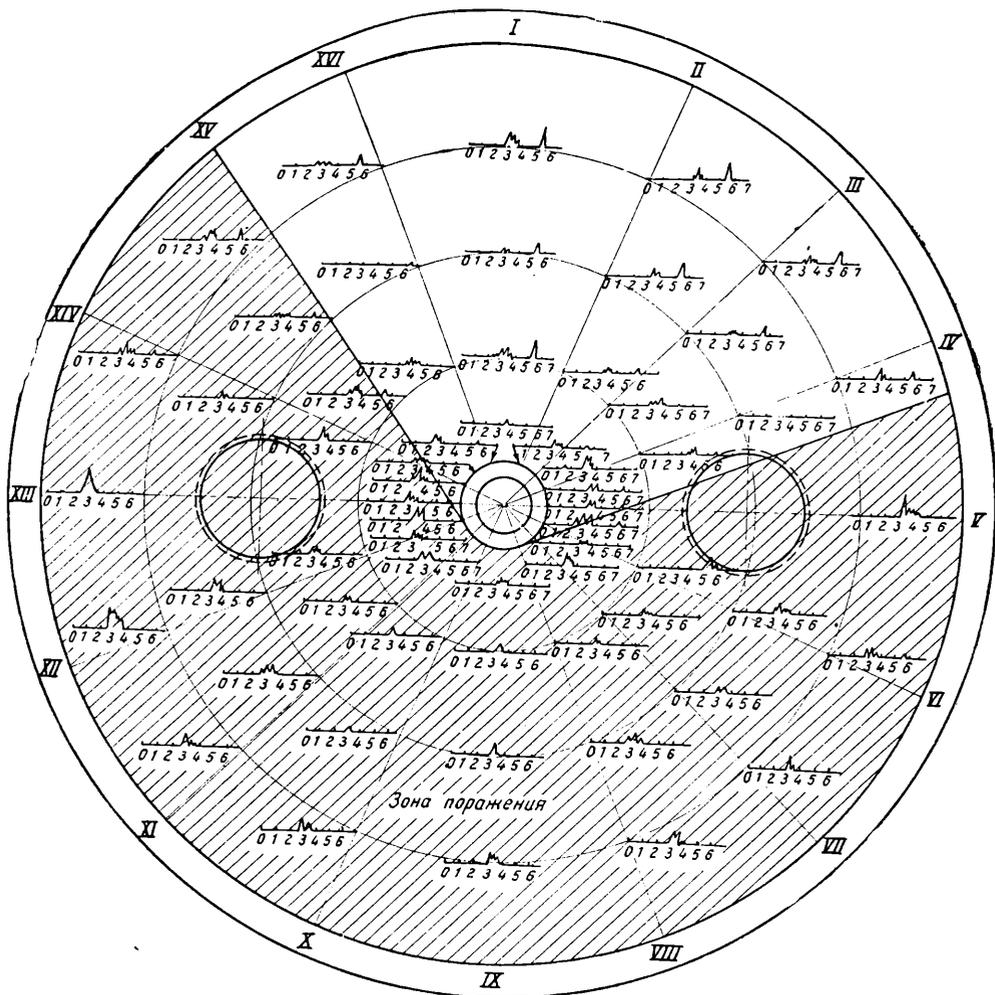


Рис. 4. Области прозвучивания цапфы и полученные осциллограммы

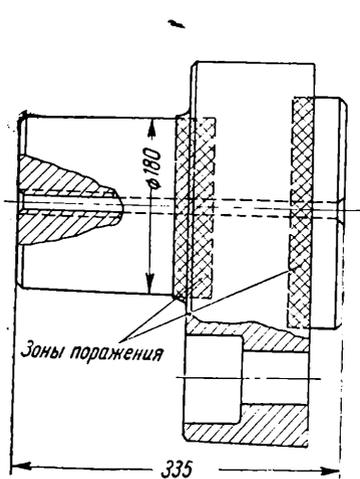


Рис. 5. Выявленные зоны расположения дефектов в монтажной цапфе

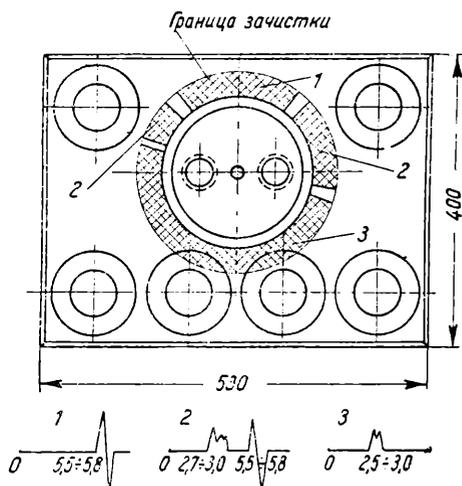


Рис. 6. Результаты прозвучивания цапфы в области перехода цилиндрической части в плиту

кольца плоская поверхность плиты в месте перехода ее в цилиндрическую часть. Различный характер полученных осциллограмм выявил три зоны (рис. 6). В первой зоне наблюдается лишь донный эхо-сигнал, во второй — наряду с донным эхо-сигналом обнаруживается эхо-сигнал от дефекта, в третьей зоне обнаруживается только эхо-сигнал от дефекта (донный эхо-сигнал отсутствует). Наблюдаемые осциллограммы свидетельствуют о частичном распространении поражения в тело плиты.

Далее представляло интерес выяснить, в какой мере происходит отражение ультразвуковой энергии под углом от дефектов в зоне «поражения». При расположении одной искательной головки на поверхности переднего торца, а другой — на боковой поверхности плиты появлялся пик, свидетельствующий об отражении значительной части энергии под углом.

Наличие на корпусах и фланцах аппаратов высокого давления выбоин и вмятин, образовавшихся в результате внешних механических воздействий, указывает на возможность дислокации вблизи этих мест различных дефектов (например, трещин), которые в совокупности с имеющимися повреждениями могут привести к значительному ослаблению стенок сосуда высокого давления. Поэтому места повреждений также подвергаются магнитной и ультразвуковой дефектоскопии (контроль с помощью ультразвука производится как прямыми, так и наклонными щупами).

Выше уже указывалось, что в результате исследования цапфы можно

выявить форму и размеры зоны залегания дефектов. Однако данные ультразвукового исследования еще недостаточны для суждения о природе обнаруженных дефектов. Исходя из особенностей технологии изготовления монтажных цапф, можно лишь предполагать в выявленной ультразвуковым методом зоне «поражения» наличие значительного дефектаковки.

## Выводы

1. Наиболее эффективным способом контроля деталей аппаратов высокого давления является комбинированное применение ультразвукового и магнитного методов исследования, позволяющих весьма полно и всесторонне проверять испытуемые детали на наличие глубинных и поверхностных дефектов.

2. Разработана методика комбинированного ультразвукового и магнитного контроля деталей аппаратуры высокого давления: основных шпилек аппаратов, монтажных цапф, крепежных шпилек монтажных цапф, а также мест повреждений на аппаратах.

3. Для проведения ультразвукового контроля деталей сложной конфигурации необходимо устанавливать типичные осциллограммы для деталей, не имеющих дефектов.

В случае обнаружения дефектов для оценки зоны поражения следует вести прозвучивание в нескольких направлениях.

При оценке результатов исследования необходимо также учитывать особенности технологии изготовления испытуемой детали.

А. М. ЛЕВИН

## ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СТАЛИ МЕТОДОМ МАКСИМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ В ПУЗЫРЬКАХ

(Сибирский металлургический институт им. С. Орджоникидзе)

Наиболее удобным методом измерения поверхностного натяжения жидкой стали является метод максимального давления в газовом пузырьке. Этот метод использовал И. А. Андреевым [1], Б. В. Старком и С. И. Филипповым [2] для изучения поверхностного натяжения железоуглеродистых сплавов различного состава, а также Ю. А. Клячко и Л. Л. Куниным для определения температурного коэффициента поверхностного натяжения чугуна [3] и влияния добавок бора на поверхностное натяжение и структуру хромоникелевой стали [4].

Так как форма поверхности пузырька отличается от сферической, то вместо простой формулы для вычисления поверхностного натяжения:

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

(где  $\sigma$  — поверхностное натяжение исследуемой жидкости;  $r$  — радиус капилляра), некоторые авторы пользуются более сложной приближенной формулой Шредингера [5]\*.

При исследовании поверхностного натяжения жидкостей, не смачивающих капилляр, в частности и при исследовании поверхностного натяжения стали, обычно без достаточных оснований рекомендуется вместо  $r$  подставлять наружный радиус капилляра [1, 6, 7]. Поскольку такая

подстановка верна лишь при краевом угле смачивания  $\theta = 180^\circ$ , а в остальных случаях приводит к искажению действительных значений поверхностного натяжения исследуемой жидкости, то этому вопросу необходимо уделить должное внимание.

Схема установки, применявшейся нами для измерения поверхностного натяжения жидкой стали, показана на рис. 1. Рабочим газом служит очищенный и осушенный азот, который и поступает в кварцевый капилляр 12. Винтовой зажим 24 дает возможность точно регулировать скорость образования пузырька на конце капилляра.

В наших опытах эта скорость равнялась приблизительно одному пузырьку в 3 сек. При такой скорости дифференциальный манометр 25 ничего не показывает и поэтому в данных опытах не используется. Для измерения давления служит ртутно-спиртовой манометр 26. Стекланный баллончик 27 является резервуаром для хранения запаса очищенного газа и служит для ускорения образования первого пузырька.

Для передвижения капилляра и точного определения глубины его погружения служит установочный прибор 28.

В качестве плавильного агрегата была использована печь с графитовым сопровителем 34. Металл в количестве около 300 г находился в магнетитовом тигле.

Для замеров применялись кварцевые капилляры с наружным диаметром 3—4 мм и внутренним диаметром 2—3 мм. Концы капилляров тщательно шлифовались на наждачной бумаге и затем измерялись с помощью микроскопа с точностью до 0,02 мм.

Так как при измерении капилляров на микроскопе мы получали значения и наружного и внутреннего диаметров, то вполне естественной явилась попытка сравнения значения поверхностного натяжения, рассчитанного по обоим диаметрам.

Расчеты показали, что определение поверхностного натяжения по внутреннему диаметру дает значительно лучшую сходимость результатов и меньший разброс точек, чем по наружному.

При любом значении краевого угла смачивания  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  схема образования пузырька будет вы-

\* Формула, предложенная в работе [5], верна лишь для достаточно узких трубок. Так как для стали корень квадратный из капиллярной постоянной  $\sqrt{a^2} = 5 \div 6$ , а радиус капилляра  $r = 1 \div 1,5$  мм, то  $\frac{r}{a} < 1,5$  и укладывается в расчетную таблицу, приведенную в работе [6] для вычисления поверхностного натяжения методом последовательных приближений. Этой таблицей и следует пользоваться для случая измерения  $\sigma$  стали капиллярами с  $r = 1 \div 1,5$  мм. Прим. ред.

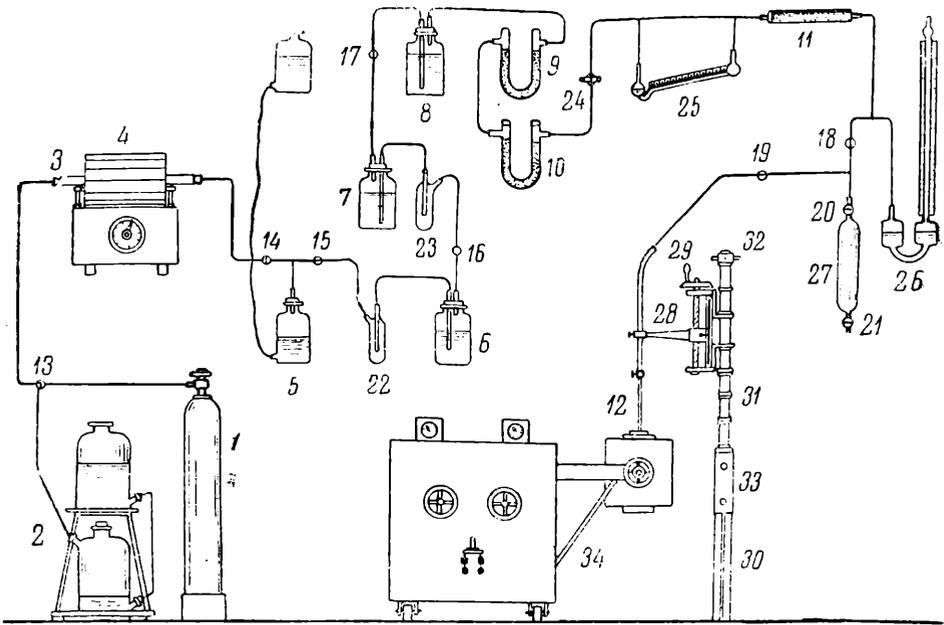


Рис. 1. Схема установки для измерения поверхностного натяжения жидкой стали: 1 — баллон с азотом; 2 — сосуд для азота; 3 — фарфоровая трубка с медной стружкой; 4 — печь сопротивления; 5 — напорная склянка; 6 — склянка с щелочным раствором пирогаллола; 7 и 8 — склянки с концентрированной серной кислотой; 9, 10 и 11 — трубки с хлористым кальцием; 12 — кварцевый капилляр; 13—21 — стеклянные краны; 22—23 — ловушки; 24 — винтовой зажим; 25 — дифференциальный манометр; 26 — ртутно-спиртовой манометр; 27 — резервуар с запасом очищенного газа; 28 — установочный прибор; 29 — маховичок; 30 — стойка; 31 — шайбы; 32 — гайка; 33 — муфта; 34 — плавильная печь

глядеть так, как это показано на рис. 2.

Как видно из схемы, представленной на рис. 2, за время образования пузырька на кривой давления будем

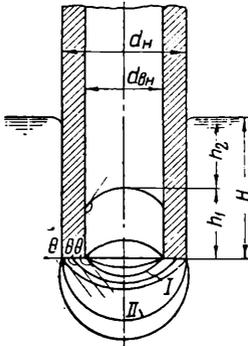


Рис. 2. Схема образования пузырька на конце капилляра, не смачиваемого жидкостью

иметь два максимума: первый, соответствующий положению I и второй, соответствующий положению II.

В положении I давление определяется формулой  $P_I = \frac{2\sigma}{r_{вн}} \sin \theta$ , а

в положении II — формулой  $P_{II} = \frac{2\sigma}{r_{II}}$  (в этих формулах  $r_{вн}$  и  $r_{II}$  соответственно внутренний и наружный радиусы капилляра,  $\theta$  — краевой угол смачивания капилляра исследуемой жидкостью).

По показаниям манометра, особенно при быстром образовании пузырьков, мы можем заметить только одно максимальное давление. Анализ схемы рис. 2 показывает, что оно соответствует положению I, если  $\frac{r_{вн}}{r_{II}} < \sin \theta$ .

Наглядным экспериментальным подтверждением представленной выше схемы образования пузырька на конце несмачиваемого капилляра служит рис. 3. На этом рисунке приведены фотографии пузырька воздуха, образующегося на конце несмачиваемого капилляра в воде. В качестве такого капилляра использована стеклянная трубка, покрытая тонким слоем парафина. Краевой угол воды на парафине равен  $106^\circ$  [8]. В полном соответствии с рас-

смотренной схемой, пузырек не «перескакивает» сразу на наружный периметр конца капилляра, а сначала растет на внутреннем периметре

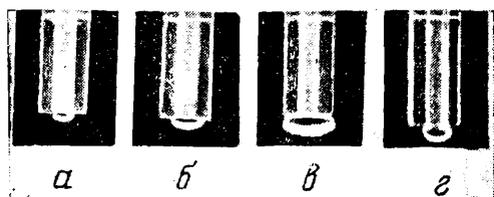


Рис. 3

А, Б, В — последовательные этапы образования пузырька воздуха в воде на срезе несмачиваемого капилляра; Г — образование пузырька воздуха в воде на конце смачиваемого капилляра

(рис. 3, А), затем растекается по поверхности среза капилляра (рис. 3, Б), после чего дальнейший рост его происходит на наружном периметре (рис. 3, В). Для сравнения на рис. 3, Г приведена фотография пузырька на конце капилляра, смачиваемого водой (та же стеклянная трубка, тщательно очищенная). В этом случае образование пузырька, как это и известно, происходит от начала до конца на внутреннем периметре среза капилляра.

Приведенная схема (см. рис. 2) и данные опытов, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что при измерении поверхностного натяжения стали кварцевыми капиллярами обычно применяемых размеров правильным является расчет поверхностного натяжения по внутреннему радиусу капилляра. При неправильном расчете по наружному радиусу абсолютные значения поверхностного натяжения оказываются сильно завышенными и результаты замеров должны зависеть от толщины стенки капилляра, так как  $r_n = r_{вн} + \delta$  где  $\delta$  — толщина стенки капилляра.

Подтверждением сказанного явились результаты измерений поверхностного натяжения армо-железа с добавками до 1,73% Mn, до 1,33% С и до 15% Ni.

На рис. 4 нанесены результаты

всех произведенных замеров в функции от толщины стенки капилляра. Здесь  $\sigma_{вн}$  означает поверхностное натяжение, рассчитанное по внутреннему, а  $\sigma_n$  — по наружному радиусу капилляра. В то время, как

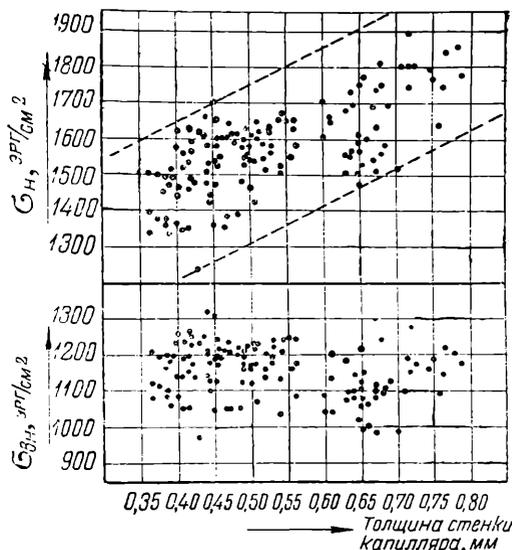


Рис. 4. Влияние толщины стенки капилляра на значение поверхностного натяжения, рассчитанного по внутреннему ( $\sigma_{вн}$ ) и наружному ( $\sigma_n$ ) радиусам капилляра

для  $\sigma_{вн}$  никакой зависимости от толщины стенки не обнаружено.  $\sigma_n$  зависит от толщины стенки.

На рис. 5 дана зависимость поверхностного натяжения армо-же-

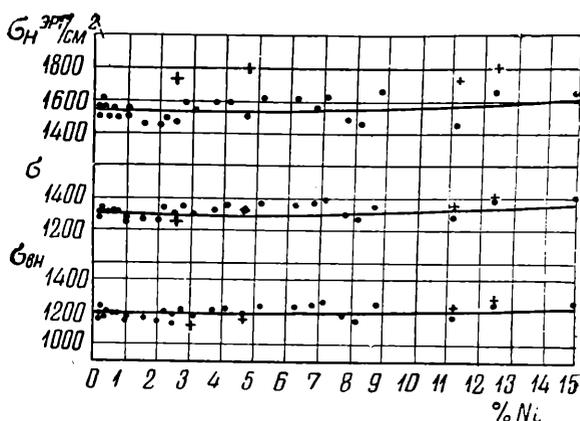


Рис. 5. Сравнение значений поверхностного натяжения сплавов железа с никелем, рассчитанных по различным формулам

леза от содержания никеля. Здесь  $\sigma_{вн}$  и  $\sigma_n$  означают то же, что и на рис. 4, а  $\sigma$  означает поверхностное натяжение, рассчитанное по внут-

реннему радиусу с учетом значения краевого угла, который, по нашим данным, равен  $115^\circ$ . Кружками нанесены результаты замеров капиллярами с толщиной стенки от 0,385 до 0,52 мм; крестиками — четыре параллельных замера капиллярами с толщиной стенки от 0,64 до 0,72 мм. Как видно из этого рисунка, расчет по наружному радиусу дает максимальный разброс точек, причем особенно сильно нарушают закономерность точки, соответствующие значительной толщине стенки капилляра (отмечены крестиками). Ход кривой  $\sigma_{\text{вн}}$  мало отличается от хода кривой  $\sigma$  — краевой угол слабо изменяется с добавлением никеля (для чистого электролитического никеля на кварце  $\theta = 125^\circ$ ). Абсолютные же значения  $\sigma_{\text{вн}}$  и  $\sigma$  отличаются приблизительно на 10%.

В заключение необходимо кратко остановиться на отборе и подготовке капилляров. Капилляры с неровным срезом или значительной эллипсностью, как на это неоднократно указывалось многими исследователями, для замеров непригодны. Попытки применения таких капилляров неизбежно приводили к недостоверным результатам. Применение толстостенных капилляров вызывает усиленный разброс точек и плохую повторяемость результатов не только для  $\sigma_{\text{вн}}$ , но и (в меньшей степени) для  $\sigma_{\text{вн}}$  и  $\sigma$ . Причина этого недостаточна ясна; возможно, что здесь сказывается влияние местного охлаждения. При работе с такими капиллярами после отрыва первого пузырька брызги металла часто попадали внутрь капилляра и, застыв, закупоривали его. Поэтому от замеров с капиллярами, имеющими толщину стенки больше 0,60 мм, пришлось отказаться.

Замеры, после которых конец капилляра оказывается деформированным, в расчет приниматься не должны. Каждый замер необходимо производить со вновь подготовленным срезом капилляра.

Результаты изучения влияния никеля, углерода и марганца на поверхностное натяжение железа, по-

лученные с помощью вышеописанной методики, приведены на рис. 6 и 7. Как видно из этих рисунков, форма кривой «поверхностное натяжение — состав» для сплавов с углеродом и марганцем подобна кривой с одним

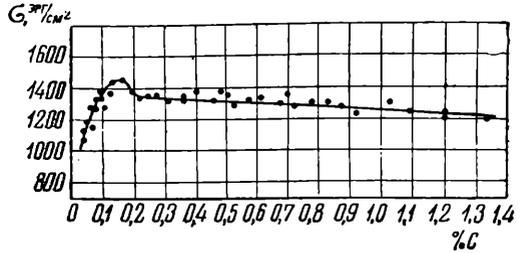


Рис. 6. Влияние содержания углерода на поверхностное натяжение металла

максимумом, полученной ранее некоторыми исследователями [1, 2]. Нескольких максимумов на кривых, о которых говорит И. А. Андреев в более поздних своих работах, обна-

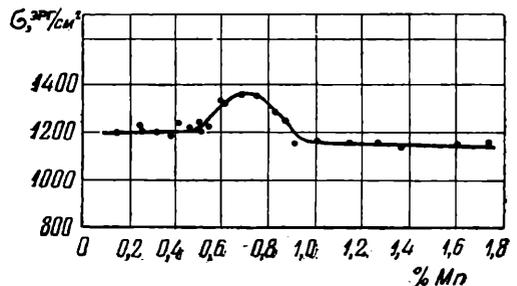


Рис. 7. Влияние содержания марганца на поверхностное натяжение металла

ружить не удалось, несмотря на значительное количество экспериментальных точек. Никель до 5% практически не влиял на поверхностное натяжение железа, а при большем содержании постепенно и незначительно повышал его. Поверхностное натяжение всех исследованных сплавов, за исключением участков максимумов и сильно окисленного армко-железа, колеблется в пределах 1150—1350 эрг/см<sup>2</sup>. Максимумы выражены четко, но по абсолютному значению невелики и не превышают 1450 эрг/см<sup>2</sup>. Поверхностное натяжение окисленного армко-железа равно приблизительно 1000 эрг/см<sup>2</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Андреев, Труды ЦНИИ НКТП, № 19, стр. 9—19 (1944); Труды ЦНИИ НКТП, № 2—3 (23—24), стр. 5—17 (1945).
2. Б. В. Старк и С. И. Филиппов, Труды Московского института стали им. И. В. Сталина, XXVIII, стр. 5—22 (1949); Известия АН СССР, ОТН, № 3, стр. 413—420 (1949).
3. Ю. А. Клячко и Л. Л. Кунин, Заводская лаборатория, XVI, 6, 750—753 (1950).
4. Ю. А. Клячко, Л. Л. Кунин, Н. С. Крещановский и Э. С. Гинзбург, Доклады АН СССР, 72, 5, стр. 927—928.
5. Шредингер, Аннален дер физик, т. 46, стр. 413 (1915).
6. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат (1947).
7. Ф. Зауэрвальд и Г. Драт, Цайтшрифт фюр анорганише унд альгемайне хеми, т. 154, стр. 79 (1926).
8. П. А. Ребиндер, Н. Калиновская, М. Е. Липец и др., Исследования в области поверхностных явлений, ОНТИ (1936).

*Н. С. ГИНКУЛОВА и Е. И. ФЕДОРОВА*

### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ В ДУГЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА С ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫМ ОТБОРОМ ПРОБЫ

Проведение количественного спектрального анализа быстрорежущей стали представляет интерес в связи с тем, что химический анализ ее длителен, требует большого расхода реактивов и не обеспечивает в производственных условиях необходимой точности для ряда элементов, например таких, как ванадий и кремний. Спектральный анализ быстрорежущей стали осложнен тем, что необходимо одновременное определение как больших концентраций (вольфрам), так и малых (кремний, марганец), что затрудняет выбор источника света.

Мы сделали попытку применить для точного количественного анализа быстрорежущей стали дугу переменного тока.

При зажигании дуги непосредственно на поверхности пробы быстрорежущей стали не удается достигнуть надлежащей точности спектрохимического определения вольфрама, содержащегося в стали в концентрациях от 17,5 до 19,0%. Причина невысокой воспроизводимости лежит, очевидно, в частичном окислении пробы и нерегулярных перескоках пятен дуги с металла на

капли окислов, имеющие состав, отличный от состава исходного сплава [1]. Однако полное превращение пробы в окислы и последующее зажигание электрической дуги на расплаве окислов подавляет эффект обжига и резко повышает воспроизводимость результатов анализа [2].

Кроме того, в дуге переменного тока трудно подобрать условия для получения аналитической пары W 4008,7 — Fe 4005,2 в области нормального почернения. Весьма простые наблюдения показывают, что электроэрозионный осадок на верхнем противоэлектроде, получающийся при горении дуги между стальной пробой и противоэлектродом, представляет собой расплав окислов, состав которых достаточно определенно характеризует состав пробы [3, 4, 5]. В связи с этим мы сделали попытку применить для определения легирующих элементов быстрорежущей стали спектры электроэрозионных осадков на медном противоэлектроде, полагая, что превращение пробы в расплав окислов, осуществленное при переносе, позволит получить большую воспроизводимость, чем при использовании спект-

ра дуги, горячей непосредственно на исходной пробе быстрорежущей стали.

Мы применяли спектрограф ИСП-22, диапозитивные фотопластинки чувствительностью 3° по X и Д и микрофотометр МФ-1. Работа велась по методу трех эталонов. Эталоны служили образцы производственных плавок, химический состав которых приведен в таблице.

*Химический состав образцов, служивших эталонами*

№ образцов	Содержание, %		
	W	V	Si
129	18,20	0,79	0,79
13	14,79	1,52	0,44
14	16,25	1,13	0,25
19	10,68	0,84	0,20

Спектральный анализ быстрорежущей стали по разработанной нами методике складывается из двух основных операций: а) электродугового переноса материала с пробы стали — образца или эталона — на медный подставной электрод, и б) фотографирования спектров окисленных эрозийных осадков. При переносе дуга переменного тока силой 4,5 а зажигается на 30 сек. между зачищенной на плоскость стальной пробой и верхним медным электродом, представляющим собой стержень диаметром 10 мм, заточенный на конус (60°). Межэлектродный промежуток составляет 1,5 мм. Тщательное взвешивание медных стержней до и после напыления показало, что вес эрозийного осадка (прибавка веса стержня) составляет 0,0003 г. Эта величина есть среднее из 180 определений.

Для удобства работы медные электроды предварительно нумеруются и после напыления хранятся в специальном штативе. При фотографировании спектров эрозийных осадков верхним электродом служит конец описанного выше медного стержня с полученным на нем осадком; нижним электродом — массивный медный брусок, заточенный на

плоскость. Межэлектродный промежуток составляет 1,5 мм, сила тока — 7 а.

Анализ проводится по следующим парам линий:

W 4008,7/Fe 4005,2 Å, V 3110,7/Fe 3091,5 Å

Si 2516,1/Fe 2518,1 Å.

Для того чтобы получить все аналитические линии в области нормальных почернений, часть фотопластинки, на которую приходится слабые аналитические линии кремния и ванадия, экспонируется дольше, чем часть пластинки с линией вольфрама. Для этого<sup>1</sup> производится перекрывание длинноволновой части спектра непрозрачной шкалой длин волн, имеющейся на каждом спектрографе ИСП-22. Быстрый поворот шкалы на требуемый угол осуществляется с помощью специального шаблона. Таким образом, в течение первых 13 сек. горения дуги экспонируют всю пластинку, затем в течение 3 сек. осуществляют поворот шкалы и после этого дополнительно экспонируют в течение 10 сек. коротковолновую часть спектра. Фотографирование спектрограмм ведется без обжига.



Рис. 1. Спектры быстрорежущей стали, получаемые в дуге переменного тока:

а — методом электророзийного переноса; б — обычным методом, при горении дуги на кусок стали

Сравнивая спектрограммы электророзийного осадка с обычными спектрограммами дуги, горячей на пробе быстрорежущей стали, можно видеть, что спектры эрозийного осадка значительно слабее и что фон в них не заметен (рис. 1). Градуиро-

<sup>1</sup> Предложение М. Ф. Федорова.

вочные графики для определения вольфрама, ванадия и кремния приведены на рис. 2.

дование показало, что химическое и спектральное определение вольфрама выполняется с практически одинаковой

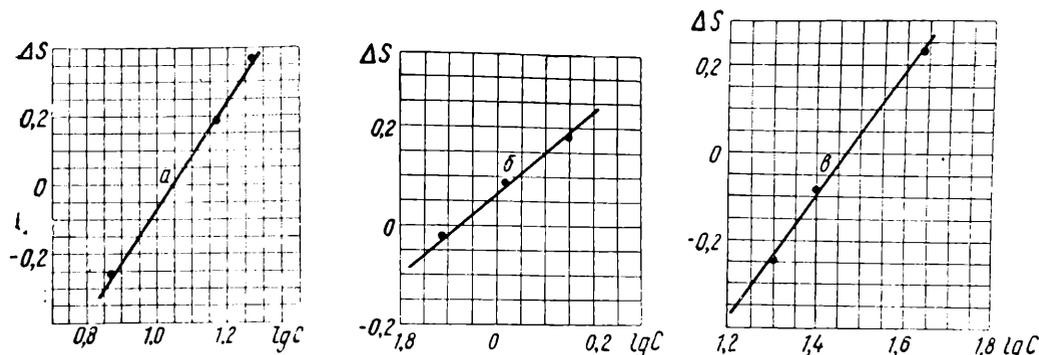


Рис. 2. Градуировочные графики для определения по методу электроэрозионного переноса:

а — вольфрам; б — ванадий; а — кремний

Исследование воспроизводимости результатов спектрального анализа показало, что вероятная ошибка единичного определения для вольфрама 4,3%, для ванадия и кремния — около 5%.

Нами было проведено сравнительное изучение воспроизводимости результатов анализа быстрорежущей стали на содержание вольфрама, ванадия и кремния при выполнении его методами химического анализа и спектрально — по методу, разработанному нами. Химические анализы выполнялись параллельно в пяти заводских лабораториях. Это исследование

показало, что химическое и спектральное определение вольфрама выполняется с практически одинаковой воспроизводимостью. При определении кремния и ванадия спектральный анализ дает более надежные результаты. Таким образом, разработанная методика может быть применена для анализа производственных образцов быстрорежущей стали.

Полученные результаты показывают, что метод электродугового переноса обладает преимуществами по сравнению с обычными способами введения пробы в разряд. Можно полагать, что он с успехом может быть использован и для анализа других высоколегированных сталей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Филимонов, Заводская лаборатория, XV, 6 (1949).
2. Л. Н. Филимонов, Заводская лаборатория, XVI, 10 (1950).
3. Н. С. Свентицкий и К. И. Таганов, Заводская лаборатория, XIII, 7 (1947).
4. А. В. Козлова и П. Д. Корж, Заводская лаборатория, XIV, 9 (1948).
5. Н. Л. Павлова и Н. А. Глебов, Заводская лаборатория, XVII, 4 (1951).

## ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПОВОДУ СТАТЬИ Н. С. ГИНКУЛОВОЙ и Е. И. ФЕДОРОВОЙ «СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БЫСТРОРЕЖУ- ЩЕЙ СТАЛИ В ДУГЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА С ЭЛЕКТРОЭРО- ЗИОННЫМ ОТБОРОМ ПРОБЫ»

Авторы обращают внимание на то, что воспроизводимость анализа, использующего спектры дуги, горящей между продуктами переноса материала пробы на медном противоэлектроде и массивным медным бруском, значительно выше, чем воспроизводимость анализа с использованием спектров той же дуги, горящей непосредственно на пробу быстрорежущей стали. Авторы связывают это обстоятельство с тем, что электроэрозионный осадок на медном электроде дуги представляет собой расплав окислов, и относят полученное повышение воспроизводимости за счет реализации в этом случае закономерностей, связанных с завершением окисления пробы и подавлением той части эффекта обжига, которая связана с окислением. Выказанная авторами мысль заслуживает внимания.

Способы превращения пробы в расплав окислов, применяемые в настоящее время при анализе меди и никеля высокой чистоты, связаны с полным окислением пробы малого веса путем расплавления в кислороде или с расплавлением навески окисного порошка, полученного путем растворения пробы в азотной кислоте, упаривания раствора и прокалывания азотнокислых солей до их разложения и образования окислов. Оба приема дают принципиальное решение вопроса о способе подавления эффекта обжига и связан-

ного с ним влияния третьих элементов. Однако довольно кропотливые операции, связанные с осуществлением этих приемов, противоречат практическому требованию максимальной скорости выполнения анализов. С этой точки зрения, заманчива мысль превращения металлической пробы в расплав окислов с помощью быстро осуществляемого электроэрозионного переноса. Однако остается недостаточно разработанным с принципиальной стороны круг вопросов о тех процессах, которые осуществляются на пути от металлической пробы до электроэрозионного осадка и так или иначе определяют соотношение между составом металлической пробы и составом электроэрозионного осадка.

Чрезвычайно желательно углубленное исследование указанных вопросов, имеющее конечной целью разработку жестко контролируемых условий электроэрозионного переноса, позволяющих быстро и надежно получать окисленный эрозионный осадок заданного веса с составом, строго определяемым составом исходной пробы.

Решение этих вопросов расширит области применения количественного спектрохимического анализа, не говоря об углублении наших знаний о физической природе явления.

Л. Н. ФИЛИМОНОВ

Р. С. ПУРКИНА и С. Н. АЛЕКСАНДРОВ

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В РАСТВОРАХ  
КАРБОНИЛ-КОБАЛЬТА

(Ленинградский научно-исследовательский институт по переработке нефти и получению искусственного жидкого топлива)

Химические методы определения кобальта в его карбонильном соединении в органическом растворителе сложны и весьма трудоемки. Между тем, получающийся в ряде случаев карбонил кобальта нестойк, и его определение должно быть произведено быстро.

Спектроскопическому определению металлов в растворах их солей посвящено много работ. Однако в них рассматривается главным образом определение металлов в водных растворах их солей. Для спектрального анализа водных растворов обычно применяют распылитель Русанова<sup>1</sup> или вращающийся электрод<sup>2</sup>, которыми нельзя пользоваться в случае применения органических горючих растворителей.

В настоящей работе описывается спектральная методика определения кобальта, содержащегося в виде карбонильного соединения в органическом растворителе.

Анализ проводился на спектрографе ИСП-22. Источником излучения служила дуга, питаемая генератором переменного тока ПС-39, входящим в комплект спектрографа ИСП-22 (сила тока дуги была равна 5—6 а).

Условия съемки: ширина щели спектрографа 0,025 мм, межэлектродный промежуток 1,5 мм.

В качестве электродов применялись медные стержни.

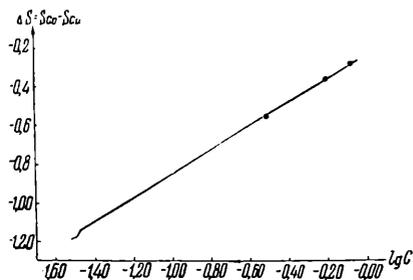
Верхний медный электрод заточен на конус. В нижнем электроде делается цилиндрическое углубление в 2 мм. Глубина и форма углубления должны быть совершенно одинаковыми у всех применяемых для анализа электродов.

Время экспозиции для съемки каждого спектра — одна минута с двукратным наполнением электрода через 30 сек. с начала включения дуги.

На одной и той же пластинке снимались спектры исследуемого образца и трех эталонов. Во всех спектрах необходимо строго соблюдать идентичность условий съемки. Эталоны были изготовлены растворением сернокислого кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) в воде, содержащие кобальта в растворе от 0,03 до 1%. Кроме водных растворов в качестве эталонов применялись и органические растворители с различным содержанием сернокислого кобальта. Однако это не вносило каких-либо изменений в результаты анализа. Поэтому в дальнейшем мы ограничивались применением в качестве эталонов водных растворов сернокислого кобальта.

В качестве аналитической пары линий взяты линия кобальта 3044,1 Å и линия меди 3036,1 Å.

По данным фотометрирования полученной спектрограммы строят градуировочный график в координатах  $\Delta S - \lg C$ , где  $\Delta S$  — разность почернений линии кобальта и линии сравнения меди,  $\lg C$  — логарифм концентрации кобальта в растворе. По построенному градуировочному графику определяют искомое содержание кобальта (см. рисунок).



Градуировочный график для определения кобальта в растворе карбонил-кобальта

Описанная методика позволяет определять от 0,003 до 1% кобальта в растворах карбонил-кобальта. Относительная погрешность определений составляла 8% от фактического содержания кобальта.

В таблице сопоставлены результаты спектрального и химического анализов кобальта в его карбонильном соединении в органическом растворителе.

Сопоставление результатов спектрального и химического анализов кобальта

№ пробы	Найдено	Со, %
	спектральным методом	химическим методом
1	0,039	0,037
2	0,031	0,031
3	0,407	0,380
4	0,110	0,098
5	0,046	0,042
6	0,087	0,088
7	0,082	0,078
8	0,144	0,147
9	0,098	0,093
10	0,019	0,018

Из таблицы следует, что результаты спектрального и химического анализов практически совпадают. Преимущество спектрального метода заключается в том, что на его проведение требуется значительно меньше времени.

<sup>1</sup> С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, ОГИЗ (1946).

<sup>2</sup> О. В. Бланк, Известия АН СССР, серия физическая, 9, 703 (1945).

В. С. КОМИССАРЕНКО

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ И НАТРИЯ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Для целей контроля производства необходимо быстрее определение содержания натрия в растворах едкого кали в концентрациях  $\frac{\text{NaOH}}{\text{KOH}}$  от 1,5 до 30%, а также определение содержания лития в растворах едкого натра и едкого кали при концентрациях едкого лития в пределах от 1,0 до 30,0 г/л.

Весьма большая трудоемкость химического анализа (например, определение едкого лития длится около четырех дней) и необходимость применения дефицитных реактивов побудили нас перейти к спектральному анализу.

Разработанная нами методика спектрального анализа осуществляется с помощью кварцевого спектрографа средней дисперсии с трехлинзовым конденсатором (Q-24) и генератора конденсированной искры по Фейсснеру (трансформатор 100/10600 в, емкость 3000 см, самоиндукция 800000 см).

Анализ производится по методу «трех эталонов». Эталоны готовятся синтетически.

Для определения натрия в едком кали твердый химически чистый едкий кали растворяется в воде. Плотность водного раствора доводится до 1,19, и к этому раствору добавляется в нужном количестве раствор едкого натра той же плотности. Далее этот раствор разбавляется последовательно раствором химически чистого едкого кали (пл. 1,19), что дает возможность получить набор эталонов с требуемой концентрацией натрия. В качестве внутреннего стандарта в растворы добавляется литий. На каждые 10 мл анализируемого или эталонного раствора едкого кали добавляется 1,5 мл насыщенного раствора едкого лития. При совместном присутствии лития и натрия в качестве внутреннего стандарта вводится алюминий. Для этого в химически чистый раствор едкого кали одинаковой плотности с анализируемыми и эталонными растворами добавляется металлический алюминий в количестве 0,025 г на 1 мл щелочи. Затем добавляется по 1 мл полученного раствора алюмината калия на каждые 10 мл эталонного или анализируемого раствора<sup>1</sup>. Содержание натрия в эталонных растворах дополнительно контролируется методом химического анализа и корректируется по положению точек на градуировочном графике, построенном путем многократного фотографирования спектров эталонов.

При определении лития в растворах едкого натра и едкого кали эталонные растворы готовятся введением нужных количеств едкого лития в растворы химически чистых едкого натра или кали. Плотность эталонных растворов поддерживается одинаковой с плотностью анализируемых растворов и

составляет 1,19. В качестве внутреннего стандарта вводится алюминий, соответственно в виде алюминатов натрия или калия, аналогично тому, как описано выше.

При фотографировании спектрограмм 2,5 мл анализируемого раствора помещают в чашечку фульгуратора Русанова<sup>2</sup>. Искровой разряд возбуждается между спектральночистыми угольными электродами. Нижний электрод представляет собой цилиндр диаметром 5 мм с отверстием в 1 мм по его оси.

Этот цилиндр укрепляется на платиновой проволочке фульгуратора так, чтобы верхняя часть выступала над раствором на 1 мм. Верхний электрод представляет собою стержень диаметром 5 мм, заточенный на усеченный конус.

Спектрограммы фотографируются на фотопластинках «Изоорт» чувствительностью 22 по ГОСТ 2817—50 (400° по X и D).

При определении натрия в едком кали щель спектрографа имеет ширину 0,03 мм, расстояние между угольными электродами составляет 2 мм. Предварительное обескрявление длится 30 сек. За это время источник выводится на оптическую ось. Время экспозиции составляет 2 мин.

При определении лития в растворах едкого натра и едкого кали щель спектрографа имеет ширину 0,04 мм, расстояние между угольными электродами 2,5 мм, время предварительного обескрявления 60 сек., экспозиция 2 мин. Для каждого образца в указанных условиях получается по две спектрограммы. Проявление ведется в метолгидрохиноновом проявителе. Для фотометрирования применяется полуавтоматический микрофотометр.

В наших условиях линии Na 3302,32 и Na 3302,98 сливаются и определение натрия в растворах едкого кали ведется по аналитическим линиям: Na 3302,32/98 и Li 3232,61 (внутренний стандарт литий), Na 3302,32/98 и Al 3092,71 (внутренний стандарт алюминий).

Определение лития в растворах едкого натра и едкого кали производится по аналитическим линиям Li 3232,61 и Al 3092,71 (внутренний стандарт алюминий).

При построении градуировочных графиков по оси ординат откладывается разность почернений аналитических линий, а по оси абсцисс — логарифм концентрации примеси.

При определении натрия в растворе едкого кали средняя квадратичная ошибка составляет 5—6% от определяемой концентрации. При определении лития средняя арифметическая ошибка составляет около 8% от определяемой концентрации.

Разработанные методики в течение нескольких лет используются для повседневного контроля производства.

<sup>1</sup> А. Н. Филиппов, Спектральный анализ, 290, ОНТИ (1937).

<sup>2</sup> А. К. Русанов и Б. И. Бодунков, Заводская лаборатория, VII, 5 (1938).

В. В. НАЛИМОВ и К. И. ИОНОВА

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРЕМНИСТОЙ ЛАТУНИ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА НА СОДЕРЖАНИЕ ЦИНКА И КРЕМНИЯ

(Казахский металлургический завод)

В настоящей статье описывается разработанная нами методика определения кремния в интервале 2,0—4,5% и цинка в интервале 14—20% в кремнистой латуни, несколько отличающаяся по условиям работы от методик, описанных в литературе ранее [1—4].

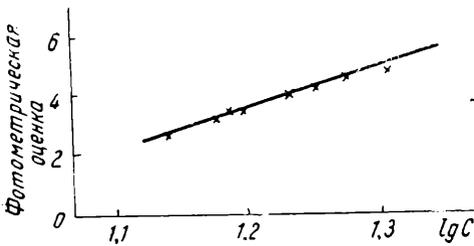


Рис. 1. Градуировочный график для определения цинка

Методика используется для контроля плавки латуни. Латунь плавится небольшими порциями, анализ производится после выпуска плавки и является фактически маркировочным. Однако он должен быть сделан так быстро, чтобы с его помощью можно было внести корректировку в состав шихты для следующей плавки. Вместе с тем, метод должен обеспечить получение весьма большой точности определений.

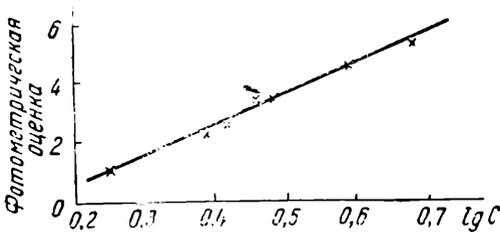


Рис. 2. Градуировочный график для определения кремния

Предлагаемый нами метод состоит из двух последовательных фотографирований спектра: в искре для определения цинка и в дуге для определения кремния. Режим получения искрового спектра: искра по схеме Райского, емкость 0,01 мкф, самоиндукция 0,01 мгн, расстояние между электродами 3 мм, величина задающего промежутка 3,5 мм, сила тока 2,1 а, верхний электрод — спектрально чистый уголь, заточенный на усеченный конус (1,5 мм), время предварительного обжигания 1 мин., экспозиция 10 сек. Щель освещается конденсором, расстояние конденсора от щели 663 мм. Режим получения дугового спектра: дуга переменного тока с наложенной высокой частотой

по схеме Свентицкого, сила тока 6 а, верхний электрод — пруток электролитной меди диаметром 8 мм, экспозиция 10 сек. (без предварительного обжига). Щель освещается конденсором, установленным на расстоянии 696 мм от нее, ширина щели 0,017 мм.

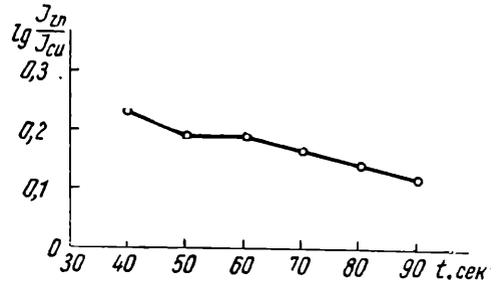


Рис. 3. Влияние времени обжигания на разность почернений (линии Zn 2557,95 и Cu 2544,9)

Фотографирование спектров производится кварцевым спектрографом ИСП-22; пластинки — диапозитивные, чувствительностью 5 по X и Д. Проявление — в обычном метолгидрохиноновом проявителе; время проявления — 30 сек. при температуре 25°; сушка с помощью вентилятора.

Для анализа выбраны следующие пары линий: Zn 2557,95/Cu 2544,9 и Si 25069/Cu 2492,15.

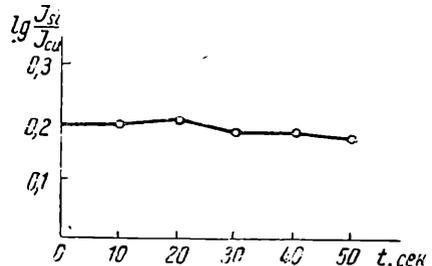


Рис. 4. Влияние времени обжига на разность почернений (линии Si 2506,9 и Cu 2492,15)

Анализ производится по твердым градуировочным графикам методом фотометрического интерполирования. Спектр каждой пробы фотографируется два раза в искре и два раза в дуге. Примеры получающихся градуировочных графиков приведены на рис. 1 и 2. На рис. 3 и 4 приведены кривые обжига; фотометрирование произведено на микрофотометре МФ-2. На основании этих кривых выбраны принятые нами режимы фотографирования спектра.

Расхождение между химическим и спектральным анализами (при двукратном фотографировании спектров) характеризуется следующими цифрами (вероятные относи-

тельные ошибки): для цинка 2,5%, для кремния 3,5%\*.

Объединить определение обоих элементов при одном способе возбуждения спектра нам не удалось. При работе с искрой с угольным электродом для кремния получаются графики с очень маленьким наклоном. При работе с дугой ошибка определения цинка получается большой.

\* Цинк определялся фосфатным методом — после электролиза и отделения железа и алюминия. Кремний определялся обычным солянокислым методом с последующей обработкой осадка фтористой кислотой.

Аналогичным образом, определение цинка в искре с медным, а не с угольным верхним электродом дало неудовлетворительные результаты — время обыскривания увеличилось до 2 мин., а ошибка анализа — до 3,5%.

Последовательное фотографирование спектра в двух источниках не намного увеличивает длительность анализа, так как фотографирование спектра дуги производится очень быстро. Полная продолжительность одного анализа (на каждую пластинку фотографируется один образец) составляет 20 мин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Костецкий, Известия АН СССР, серия физическая, V, 2—3, 303 (1941).
2. Г. Е. Панченко, Известия АН СССР, серия физическая, V, 2—3, 313 (1941).
3. Н. С. Свентицкий, Известия АН СССР, серия физическая, IV, 1, 16 (1940).
4. Я. П. Белькевич, Руководство по спектральному анализу металлов, Судпромгиз (1950).

В. Д. ПИСАРЕВ и Т. А. ИВАНОВА

### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВОГО БАББИТА

В настоящей статье излагается методика спектрального анализа баббита на примеси, содержание которых не должно превышать для висмута и магния 0,1% и для сурьмы — 0,25%.

Определение висмута и магния в натриево-кальциевом баббите проводится методом фотометрического интерполирования по Л. Е. Введенскому [1] на стилооскопе СЛ-3, специально приспособленном для этой цели.

Эталонами служат изготовленные и проанализированные химическим способом образцы баббита с содержанием висмута 0,015, 0,04, 0,08, 0,10 и 0,135% и магния 0,06, 0,10, 0,16 и 0,25%.

Источник возбуждения и условия съемки описаны нами в ранее опубликованной работе [2], однако здесь экспозиция была увеличена до 10 мин. и фотографирование спектров производилось на панхроматической пленке чувствительностью 200 единиц ГОСТ.

Для определения висмута и магния используются следующие пары линий: Вi 5209,29 — Рb 5201,47; Mg 5183,6 — Рb 5201,47.

Градуировочные графики для определения висмута и магния, построенные по усредненным результатам, приведены на рис. 1, А и Б, причем для построения градуировочной кривой по магнию (Б) использовался нелогарифмический масштаб, так как в нашем случае зависимость интенсивности ана-

литических линий от концентрации достаточно хорошо выражается линейно.

Абсолютная ошибка при определении висмута не превышает 0,02% и магния — 0,015%.

Так как содержание магния в баббитах допускается только до 0,1%, то оказалось

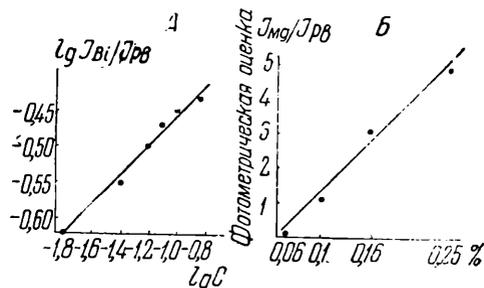


Рис. 1. Градуировочные графики для определения висмута и магния в баббите: А — для висмута; Б — для магния

рациональным использовать непосредственно визуальное определение предельного содержания магния. Для этой цели образцы баббита растворялись в азотной кислоте в отношении 1:10. Дополнительно в раствор вводилось определенное количество меди, линии которой служили внутренним стандартом. При содержании магния 0,1% в баббите или соответственно 0,01% в растворе линия

Mg 5183,6 оказалась равной по интенсивности линии Cu 5218,2.

Способ введения раствора в разряд представлял собой несколько упрощенный метод С. А. и Т. Ф. Боровик [3]. Спектрально чистый уголь, просверленный вдоль оси (диаметр отверстия 0,8—1,0 мм), удерживался в фульгураторе (рис. 2), наполненном анализируемым раствором, спиралью из платиновой проволоки, при этом верхний конец угля несколько выступал над поверхностью раствора. Заточка угля показана на рис. 3. Фульгуратор с раствором являлся нижним электродом. Верхним электродом служил уголь, заточенный на конус, как и нижний электрод, но без горизонтальной прорези. В штативе нижний уголь располагался верхней горизонтальной прорезью параллельно оптической оси стилоскопа.

Условия возбуждения спектра уже описаны нами [2]; наблюдение проводилось через одну минуту после зажигания искры.

Подобную методику для определения висмута и сурьмы в растворах баббита при-

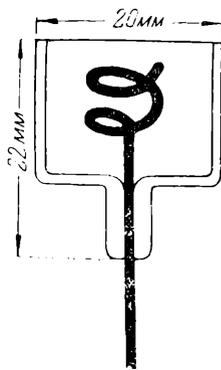


Рис. 2. Схема фульгуратора

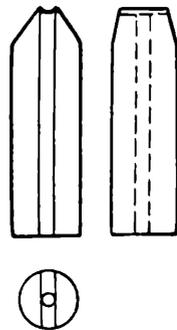


Рис. 3. Заточка нижнего угольного электрода

менить не удалось из-за малой интенсивности линии висмута и сурьмы при предельном их содержании (допускается до 0,1% Bi и до 0,25% Sb).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Введенский, Количественный спектральный анализ магниевых сплавов на алюминий, цинк, марганец и бериллий, Оборонгиз (1940).
2. В. Д. Писарев и Т. А. Иванова, Заводская лаборатория, XVII, 4 (1951).
3. С. А. Боровик и Т. Ф. Боровик-Романова, Известия. АН СССР, серия физическая, XIV, 5 (1950).

Т. В. БЫКОВА, В. И. ШИРОКОВ и Б. М. ЯКОВЛЕВ

СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВИНЦОВИСТОГО БАББИТА

(Автозавод им. В. М. Молотова и Горьковский государственный университет)

Определение концентрации сурьмы (12—18%), олова (7—13%), меди (0,3—1,0%) и теллура (0,02—0,10%) в свинцовистом баббите обычными методами аналитической химии требует слишком большой затраты времени — анализ занимает до 12 часов. Это не удовлетворяет требованиям производства. Нам удалось разработать методику спектрохимического анализа; при вполне удовлетворительной точности полный анализ осуществляется за полтора часа.

Спектр баббита относительно беден линиями, и для анализа можно применять даже спектрографы малой дисперсии. Мы применили кварцевый спектрограф с касетой 13 × 18 см, фиксируя спектр на диапозитивных фотопластинках чувствительностью 2—4° по X и Д (0,25—0,5 по ГОСТ 2917—50). В качестве источника света применяется высоковольтная конденсированная искра. Пробы для анализа, а также и эталоны, отливаются в толстостенный металлический кокиль в виде круглых стержней.

Из этих стержней и делаются оба электрода пробы. Разрядные поверхности стержней затачиваются на полушферу.

При разработке методики установлено, что не удается подобрать режима, одинаково пригодного для одновременного определения всех четырех примесей по одной спектрограмме. Для определения олова, сурьмы и меди принят режим: емкость 0,007 мкф, самоиндукция 0,045 мгн, время предварительного обсыкивания 10 сек., экспозиция 40 сек., ширина щели спектрографа 0,03 мм.

Для повышения чувствительности при определении теллура заметно увеличена самоиндукция; она доведена до 0,18 мгн. Межелектродный промежуток составляет в этом случае 4 мм. Предварительное обсыкивание 10 сек., экспозиция 150 сек. Ширина щели спектрографа уменьшена и составляет 0,01 мм. Остальные условия неизменны.

При определении сурьмы, олова, меди и теллура соответственно применяются пары аналитических линий: Sb 2877,91/Pb 2823,19 Å; Sn 2706,50/Pb 2823,19 Å; Cu 3273,96/Pb 2823,19 Å; Te 2385,75/Pb 2388,8 Å. Относительная ошибка анализа в этих условиях составляет для всех примесей 4—5%.

Нами установлено, что отклонение содержания олова от его обычной концентрации 9,7% заметно влияет на относительную интенсивность линий сурьмы. При этом уменьшение содержания олова сдвигает градуировочные графики для определения сурьмы в сторону меньших значений  $\Delta S = S_{Sb} - S_{Pb}$  и больших значений  $\lg C_{Sb}$ . Таким образом, определение сурьмы в образцах с большим содержанием олова по эталонам, содержащим мало олова, сопровождается получением завышенной концентрации сурьмы. Мы приняли меры к уменьшению систематической ошибки определения сурьмы, вызываемой влиянием олова. Для определения сурьмы приготовлены специальные эталоны № 5, 7, 8 (см. таблицу), содержащие олово в неизменной концентрации, равной его обычному содержанию в сплаве. Содержа-

ние меди и теллура в этих эталонах также постоянно. Для определения олова, меди и теллура применяются эталоны № 1, 2, 3, 4.

*Химический состав эталонов, использованных для разработки методики анализа*

Номера эталонных сплавов	Химический состав, %			
	сурьма	олово	медь	теллур
1	12,87	12,95	1,0	0,027
2	13,48	10,25	0,65	0,057
3	15,00	8,23	0,44	0,075
4	17,16	7,18	0,31	0,102
5	12,13	9,76	0,50	0,07
6	16,48	9,80	0,50	0,07
7	19,70	9,87	0,50	0,07

Произведенная проверка показала вполне удовлетворительное совпадение результатов спектрального анализа с данными химического анализа.

Разработанная методика применяется для контроля состава производственных плавок баббита.

*А. М. БОРБАТ и М. С. СОСКИН*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ЦИНКОВОГО ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯ НА СТИЛОСКОПЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ПЕРЕНОСА

(Киевский мотоциклетный завод)

Необходимость контроля толщины цинкового покрытия имеет весьма большое практическое значение. Химические методы контроля либо неточны, как например, капельный, либо слишком громоздки и не всегда удобны [1]. Непосредственное использование известных спектроскопических методов [2, 3] оказалось в данном случае также непригодным. Однако, учитывая опыт предыдущих работ, нам удалось разработать метод определения толщины цин-

кового покрытия, состоящий из двух этапов: перенос цинка на подставной электрод и фиксирование времени выгорания цинка с подставного электрода.

Методика разработана для стилоскопа ВС-1. В качестве подставного электрода использовался медный диск диаметром 100 мм и толщиной 1 мм. По окружности диска нарезались зубцы размером 1 × 1 мм. Расстояние между отдельными зубцами равнялось 7 мм. В качестве противозлект-

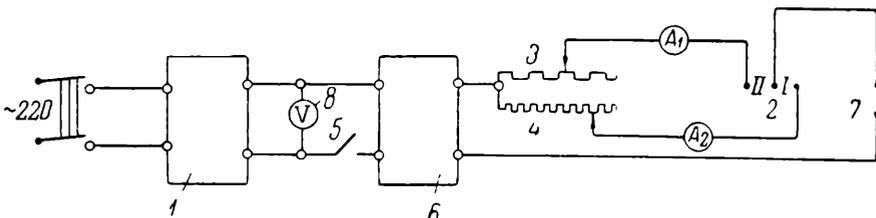


Рис. 1. Электрическая схема установки:

1 — автотрансформатор (ЛАТР-1); 2 — переключатель; 3 — реостат на 200 ом и 0,5 а; 4 — реостат на 45 ом и 3 а; 5 — рабочий выключатель регенератора; 6 — дуговой генератор; 7 — дуговой промежуток; 8 — вольтметр (250 в)

рода при выгорании бралась медная пластинка. Электрическая схема дуги переменного тока с блоком, обеспечивающим работу при малых силах тока [4], представлена на рис. 1. Во время работы дуги автотрансформатором 1 поддерживалось постоянное напряжение 220 в. При помощи переключателя 2 и реостатов 3 и 4 устанавливался ток во время переноса 0,25 а и во время выгорания 2,5 а. Дуговой промежуток в обоих случаях оставался постоянным, равным 2 мм. Время переноса подбиралось следующим образом.

Из различных мест образца в течение 5, 10, 15, 20 сек. и т. д. переносится цинк на ряд зубцов подставного электрода, после чего производится поочередное определение времени выгорания цинка с этих зубцов. Вначале время выгорания будет увеличиваться с увеличением времени переноса, затем оно останется практически постоянным и, наконец, начнет уменьшаться.

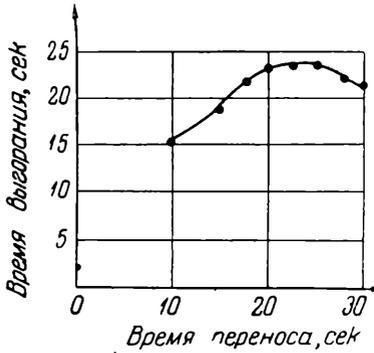


Рис. 2. Зависимость времени выгорания от времени переноса (толщина цинкового покрытия 24 μ.)

На рис. 2 приведена типичная зависимость времени выгорания от времени переноса. Для работы выбиралось время переноса, соответствующее горизонтальному участку кривой, где ошибки, связанные с этим явлением, наименьшие. В нашем случае оно оказалось равным 20 сек.

Фиксирование момента окончания выгорания цинка из подставного электрода сопряжено со значительными ошибками из-за наличия вспышек [5, 6], появление которых обусловлено неравномерностью скопления перенесенного вещества на поверхности подставного электрода и перемещением дуги во время горения разряда. Наблюдение интенсивности линий цинка в процессе выгорания (рис. 3) показало, что интенсивность линий цинка вначале несколько увеличивается, затем некоторое время остается постоянной и, наконец, быстро падает до некоторой величины. Затем следует ряд вспышек, и только после этого линия цинка исчезает совершенно. Использование момента равенства интенсивности линий цинка с какой-либо линией сравнения значительно увеличило точность определения толщины покрытия. Интенсивность линии сравнения подбиралась таким образом, чтобы ее величина

была несколько больше интенсивности линии цинка перед началом вспышек (интенсивность  $I_0$  на кривой рис. 3). Это условие выполнялось для линии цинка 4680,14 Å и линии меди 4704,6 Å.

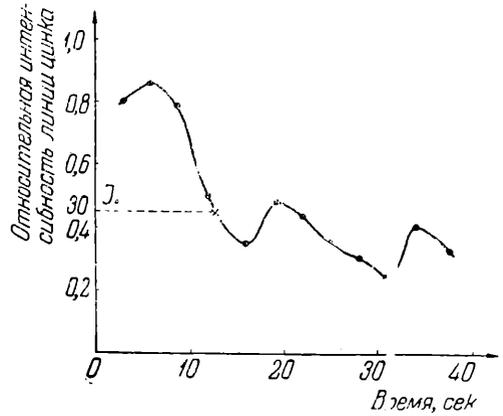


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии цинка от времени выгорания (интенсивность дана в относительных единицах):  $I_0$  — интенсивность линии сравнения

Опыт показал, что время выгорания, определенное таким образом, воспроизводится с точностью полсекунды. На рис. 4 приводится градуировочная кривая для определения толщины цинкового покрытия. График строился по эталонам, изготовленным по методу, описанному в предыдущей работе [3]. Так как градуировочный график практически не меняется со временем, то по нему была составлена таблица с интервалом через каждые полсекунды, которой и пользовались в дальнейшей работе.

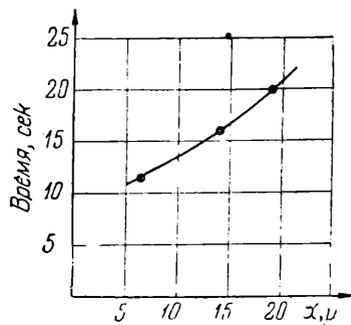


Рис. 4. Градуировочный график для определения толщины цинкового покрытия

Правильность таблицы периодически контролируется по эталонам.

Данная методика может быть также применена и для работы на стилоскопе СЛ-3 с дисковым подставным электродом [7].

Описанная методика определения толщины цинкового покрытия внедрена в гальваническом цехе Киевского мотоциклетного завода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Орлова и Д. С. Абрамсон, Контроль электролитов и качества гальванопокрытий, Машгиз (1950).
2. К. И. Таганов, Заводская лаборатория, XVI, 4, 457 (1950).
3. А. М. Борбат и А. С. Демьянчук, Заводская лаборатория, XVIII, 3 (1952).
4. И. С. Абрамсон, Заводская лаборатория, XVI, 4, 464 (1950).
5. Н. Л. Павлов и Н. А. Глебов, Заводская лаборатория, XVII, 4, 427 (1951).
6. Е. Н. Иванова и др., Заводская лаборатория, XVII, 4, 498 (1951).
7. Н. Е. Кляз, Заводская лаборатория, XVII, 4, 502 (1951).

К. И. КОРНИШИН

## ТЕПЛОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ

Существующие способы измерения толщины весьма тонких защитных покрытий на металлических материалах, например, оксидных пленок, довольно сложны (оптические, радиотехнические и другие методы) или требуют продолжительной разработки для каждого вида покрытий (капельный метод).

Между тем иногда не требуется определения абсолютной толщины покрытия и бывает достаточно оценить его относительную толщину — по сравнению с каким-либо эталоном. В этом случае может быть применен способ, основанный на различии тепловых констант покрытия и основного материала.

Схема простейшего прибора, предназначенного для этой цели, изображена на рис. 1. Медный сердечник 1, с серебряным наконечником 2 нагревается обмоткой 3.

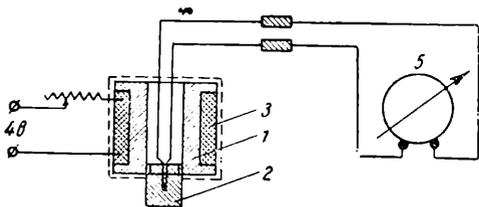


Рис. 1. Схема прибора для определения толщины покрытий

Температура конца наконечника измеряется термопарой 4 с гальванометром 5. Сердечник с обмоткой заключен в кожух.

В изготовленном образце прибора использован штатив биологического микроскопа, на нижнем конце тубуса которого закреплена головка с нагреваемым сердечником, а на предметный столик кладутся испытываемые образцы. Длина сердечника 25 мм, диаметр фланцев 10 мм. Диаметр серебряного наконечника 3 мм, длина 4 мм. Обмотка — из изолированной манганиновой проволоки диаметром 0,25 мм, общим сопротивлением 42,8 ом. Сила то-

ка в обмотке 80—100 ма. Питание от аккумулятора напряжением 4—6 в. Термопара — хромель-копель. В комплекте использован гальванометр МИТ с ценой

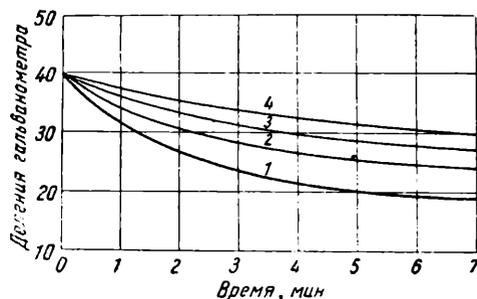


Рис. 2. Кривые охлаждения наконечника прибора в зависимости от толщины оксидной пленки ( $\delta$ ). Образцы размерами 100 X X50 X 1 мм.  
Сплав Д16: 1— $\delta=0$ ; 2— $\delta=2\mu$ ; 3— $\delta=4\mu$ ;  
4— $\delta=8\mu$

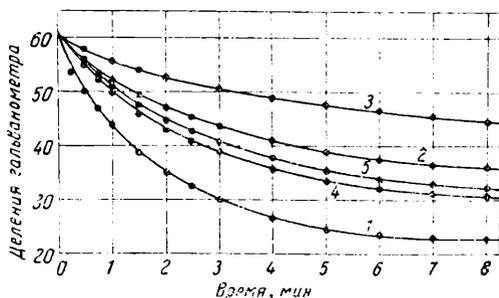


Рис. 3. Кривые охлаждения в зависимости от толщины оксидной пленки ( $\delta$ ). Образцы диаметром 105 мм и толщиной 15 мм:  
Сплав Д1: 1— $\delta=0$ ; 2— $\delta=2$ ; 3— $\delta=8\mu$   
Сплав МА2: 4 — не оксидирован; 5 — химически оксидирован

деления  $1,8 \cdot 10^{-6}$  а (что при данной термопаре соответствует  $0,35^\circ$ ). Во время измерения установившаяся температура наконечника должна превышать температуру

холодного спая на 15—20°. После того как достигнуто постоянство температуры, прикосновение наконечника к испытуемой поверхности вызывает его охлаждение, регистрируемое с помощью гальванометра и секундомера. Различный ход кривых охлаждения в зависимости от вида или толщины покрытия надежно обнаруживается через 1—2 мин. и после тарировки позволяет судить о кондиционности образца.

На рис. 2 и 3 приведены кривые охлаждения наконечника прибора в зависимости от толщины оксидной пленки<sup>1</sup> на образцах толщиной 1 мм из алюминиевых сплавов, а также из оксидированного и неоксидированного магниевого сплава МА-2 (рис. 3). В последнем случае требовалось установить влияние условий оксидации на рост оксидной пленки. Прямое определение весьма малой толщины пленки в условиях заводской лаборатории оказалось невозможным.

На рис. 4 приведены кривые охлаждения наконечника на образцах сплава МЛ-5, оксидированных в различных условиях.

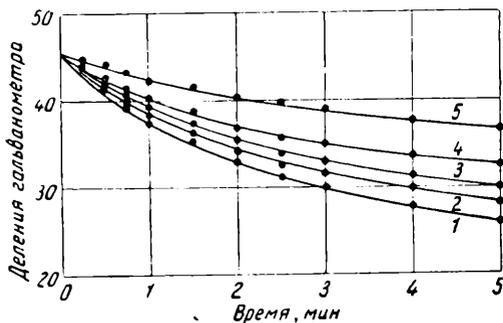


Рис. 4. Кривые охлаждения наконечника для образцов сплава МЛ-5, оксидированных в различных условиях:

1 — не оксидирован; 2 — химическая оксидация; 3 — оксидация переменным током (5 а при 75°, 30 мин.); 4 — оксидация постоянным током (2 а при 75°, 10 мин.); 5 — то же, 30 мин.

Предполагая, что тепловые константы оксида изменяются незначительно, можно считать, что меньшей скорости охлаждения

<sup>1</sup> Толщина оксидной пленки определялась капельным методом.

наконечника соответствует увеличенная толщина пленки.

Для получения воспроизводимых результатов необходимо соблюдение следующих условий: сила тока в обмотке должна поддерживаться постоянной; отсчеты должны

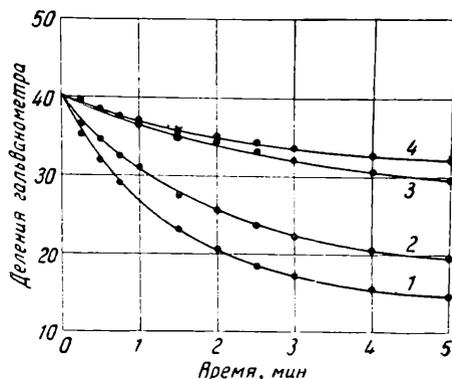


Рис. 5. Кривые охлаждения наконечника в зависимости от толщины образца ( $h$ ) и толщины оксидной пленки ( $\delta$ ): Сплав Д1: 1 —  $h = 15$  мм;  $\delta = 0$ ; 2 —  $h = 1$  мм;  $\delta = 0$ ; 3 —  $h = 15$  мм;  $\delta = 8$  м; 4 —  $h = 1$  мм;  $\delta = 8$  м.

начинаться после достижения наконечником постоянной температуры, притом одной и той же для сравниваемых образцов. Образцы должны иметь приблизительно одинаковые размеры, для того чтобы условия теплоотдачи были одинаковыми. В некоторых случаях, однако, даже значительное изменение толщины образца, т. е. отводящей теплоту массы, мало сказывается на ходе кривых (рис. 5).

Результаты могут быть сравнены с результатами измерения каким-либо другим, хорошо известным способом, после чего строится график для пересчета скорости охлаждения на толщину покрытия (например в микронах).

С помощью второго аналогичного наконечника, снабженного термопарой, но без нагревательной обмотки, можно определять теплопроводность различных пленок, тканей и других материалов. Наконечники прижимаются к противоположным поверхностям образца, причем один служит источником, а другой приемником теплоты.

Д. Н. ГАРКУНОВ

## МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТЕКАЕМОСТИ МАСЛА НА ПОРИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Обычно смачиваемость металлов маслами определяют по краевому углу капли масла, нанесенной на поверхность металла. Чем меньше краевой угол, тем больше капля растекается по поверхности, тем больше смачиваемость.

На смачиваемость существенное влияние оказывает шероховатость поверхности.

Примером резкого увеличения смачиваемости поверхности за счет шероховатости может служить использование пористого хрома<sup>1</sup>.

Судить о смачиваемости маслом пористого хрома по величине краевого угла не всегда удастся. Нанесенная капля масла на мелкой сетке каналов очень быстро растекается и полностью впитывается порами. На поверхности можно заметить только масляное пятно, без резкого очертания границ, которое невозможно зафиксировать обычным фотографированием.

Исследование растекаемости масла на пористохромированных покрытиях и изучение капиллярных свойств этих покрытий оказывается возможным благодаря флуоресценции масла под действием ультрафиолетовых лучей.

На рис. 1 изображена установка, на которой производилось фотографирование флуоресценции масла. Поверхность освещалась ртутной лампой 1, заключенной в кожух 2 с металлическим рефлектором 3 и увиолевым стеклом 4, задерживающим видимую часть спектра.

рования и анодного травления, поверхность пористого хрома притирали к чугунной плите пастой ГОИ.

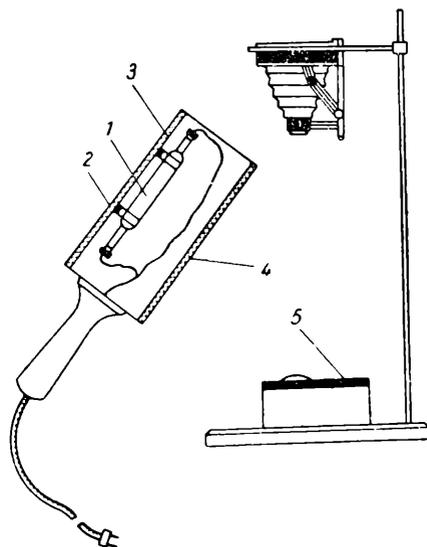


Рис. 1. Схема установки для фотографирования флуоресценции масла

Перед испытанием пластинки тщательно промывали спиртом и просушивали. Капли масла наносили на поверхность из бюретки с диаметром отверстия 0,8 мм. Затем по

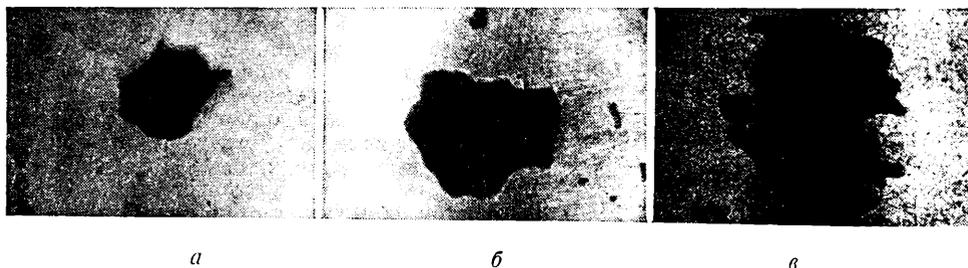


Рис. 2. Фотографии масляных капель  
а — стальная пластинка; б — пластинка, покрытая гладким хромом; в — пластинка, покрытая пористым хромом (крупная сетка)

Для исследования изготавливались стальные пластинки 5 размером  $50 \times 50$  мм, на которые наносился хром различной пористости. Для исключения влияния шероховатостей, возникших в процессе хроми-

рования, пластинки фотографировали. На рис. 2 представлены соответствующие фотографии пластинок.

Описанный метод исследования растекаемости масла является весьма общим и может быть использован при изучении различных пористых материалов.

<sup>1</sup> Б. В. Дерягин, Доклады АН СССР, 5 (1945).

# МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Г. И. ПОГОДИН-АЛЕКСЕЕВ и В. Д. КОНОВАЛОВ

## ОСЦИЛЛОГРАФИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УДАРНОГО РАСТЯЖЕНИЯ И ИЗГИБА

(Московский механический институт)

### Методика и аппаратура осциллографирования процесса деформации

Одним из наиболее распространенных способов регистрации быстро протекающих процессов является осциллографирование.

При проведении осциллографирования процесса ударной деформации, после экспериментальной проверки, выявившей неудобства датчиков сопротивления и емкостных, мы остановились на индукционных датчиках. Осциллограф был взят девятишлейфовый.

Чтобы правильно, без искажений, описать исследуемый процесс, измерительный шлейф должен иметь собственную частоту колебаний, превышающую частоту исследуемого процесса в 3—4 раза, а лучше в несколько десятков раз. Кроме того, шлейф должен обладать достаточной чувствительностью, чтобы его амплитуда колебаний, а следовательно и размер записи на фотобумаге, были достаточно велики. Характеристики измерительных шлейфов примененного осциллографа приведены в табл. 1.

Для исследования процессов ударного деформирования металлов пригодны шлейфы № 1, 2 и 7. Лучшим является шлейф № 2, так как шлейф № 1 имеет пониженную частотность, а шлейф № 7 — пониженную чувствительность.

Применявшийся при ударном испытании на изгиб индукционный датчик состоял из двух катушек (рис. 1): большой — неподвижной, жестко связанной с рамой копра *a*, и малой — подвижной, связанной с маятником. К тягам маятника был прикреплен саблевидный дуралюминовый рычаг *b*, несущий на конце малую катушку (измерительную). При движении маятника рычаг с малой катушкой входит внутрь большой неподвижной катушки, ось которой также изогнута по дуге окружности. Обмотка неподвижной катушки питается постоянным или переменным током; индуцируемый в измерительной катушке ток подается на шлейф осциллографа и вызывает отклонение светового луча.

Обмотка первичной катушки состояла из 1215 витков проволоки диаметром 1,5 мм. Малая катушка изготовлена из 1340 вит-

Таблица 1

Характеристика измерительных шлейфов

Тип шлейфа	Собственная частота шлейфа, $\text{ц/с}$ * (приближенно)	Сопротивление, $\text{ом}$ (приближенно)	Максимальная допустимая нагрузка, $\text{ма}$		Постоянная по току ** $\text{ма/мм}$	Чувствительность $\text{мм/ма}$	Размеры веркала $\text{мм}$
			—	~			
№ 1	5 500	1,4	100	70	1,5	0,66	1×0,5
№ 2	10 000	1,0	200	140	6	0,18	0,8×0,5
№ 3	2 500	1,2	100	70	2,2	0,46	1×1,5
№ 4	3 000	3,5	20	14	0,3	3,4	0,8×0,5
№ 5	2 000	3,8	6	4	0,11	9,2	0,8×0,5
№ 6	500	1,2	120	85	1,3	0,8	2,5×3
№ 7	20 000	1,4	320	—	23	0,046	0,5×1
№ 8	1 000	10	1,5	1,1	0,03	34	0,8×0,5

\* Частоты незаатухающих колебаний системы в воздухе.

\*\* Постоянная прибора по току соответствует силе постоянного тока в  $\text{ма}$ , вызывающего на фотобумаге отклонение светового луча с амплитудой 1  $\text{мм}$ .

ков проволоки ПЭШО диаметром 0,19 мм, намотанной в два ряда на железном сердечнике на длине 120 мм.

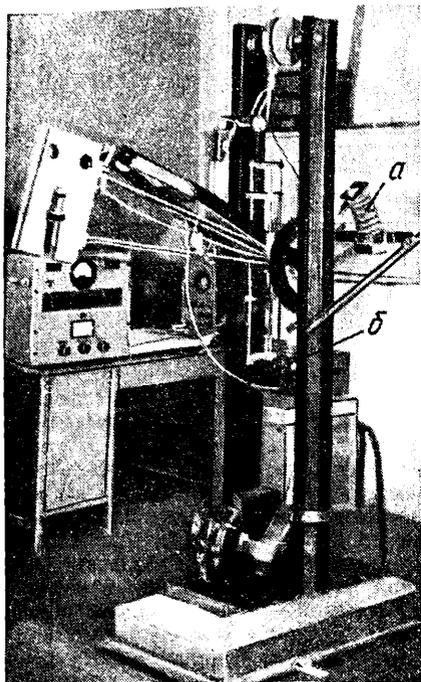


Рис. 1. Общий вид установки

На рис. 2 приведены осциллограммы холостого хода маятника (а) и процесса разрушения стандартного надрезанного образца стали 20 (б), при запасе работы 12 кгм. Осциллограммы записаны шлейфом

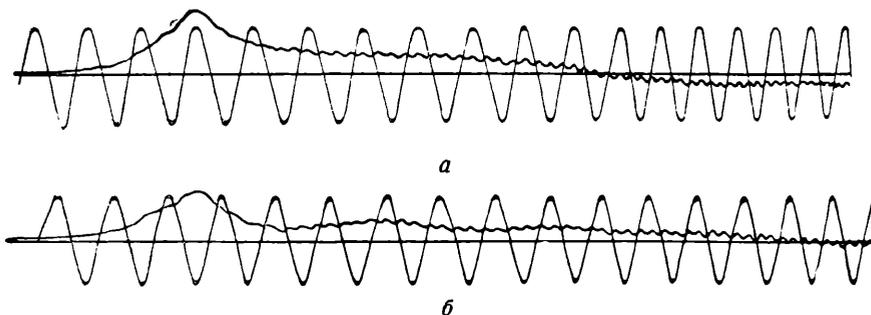


Рис. 2. Осциллограммы:

а — холостого хода маятника, б — процесса разрушения стандартного надрезанного образца стали 20

№ 1, при скорости движения бумаги 1,25 м/сек и силе тока в индуцирующей катушке 5 а. Наложение осциллограмм друг на друга позволяет определить точку начала удара. Максимумы кривых несколько сдвинуты; максимум кривой после удара

ниже, что соответствует уменьшению скорости движения маятника в результате разрушения образца. Извилистый ход конечной ветви кривой, повидимому, вызван собственными колебаниями саблевидного рычага с измерительной катушкой, с частотой порядка 200 гц.

При питании первичной катушки постоянным током силой 5 а величина амплитуды записи осциллографа зависит как от взаимного положения катушек, так и от скорости их относительного перемещения. Это затрудняет построение кривой «путь — время» с помощью осциллограммы.

Чтобы исключить влияние скорости перемещения на индуцируемый в измерительной катушке ток, питание первичной (индуцирующей) катушки производилось в дальнейшем от низкочастотного генератора током звуковой частоты порядка 5000—10 000 гц. В этом случае величина тока во вторичной (измерительной) катушке зависит только от относительного положения катушек, т. е. от перемещения маятника, что подтверждается равенством максимальных амплитуд кривых при холостом ходе и ударном испытании. В измерительной катушке индуцируется ток такой же частоты, записываемый на осциллограмме, и по-

ложение огибающей синусоиды осциллограммы позволяет судить о ходе процесса деформации при ударном испытании. Отметчика времени в этом случае не требуется, так как им служит наведенный во вторичной катушке ток.

### Осциллографирование ударного растяжения

На том же копре МК-30 было проведено осциллографирование ударного растяжения с помощью специального приспособления, входящего в комплект. Маятник копра поворачивается вокруг вертикальной оси на  $180^\circ$  (пожом назад) и в прорез его вставляются два кондуктора с отверстиями для образца. Один кондуктор укреплен в прорези маятника, другой надет на свободный конец образца и снабжен выступами, зацепляющимися за опоры копра. При испытании второй кондуктор, зацепившись за опоры, задерживает головку образца и доводит его до разрушения. Диаметр образца 5—6 мм, длина 120 мм.

Схема осциллографирования та же, что и при ударном изгибе. Первичная катушка, имеющая 480 витков проволоки диаметром 0,8 мм, была жестко соединена хомутом с неподвижным кондуктором и питалась током звуковой частоты 5000 гц. Вторичная катушка из 4 рядов проволоки диаметром 0,19 мм имела 560 витков и была намотана на железный сердечник диаметром 2,5 мм, приваренный к подвижному кондуктору (рис. 3).

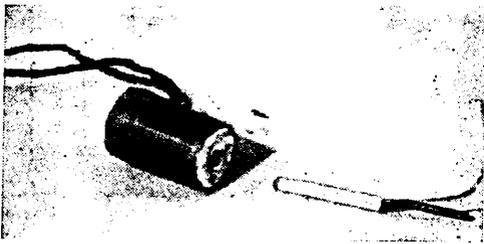


Рис. 3. Детали датчика, применявшегося при осциллографировании ударного растяжения

Вторичная катушка подключалась к шлейфу № 2.

Перед испытанием вторичная катушка вставляется в первичную и при полете маятника до удара они остаются неподвижными одна относительно другой. Осциллограмма имеет в это время максимальную амплитуду и огибающая представляет собою прямую линию. При деформации образца вторичная катуш-

ка выходит из первичной со скоростью, равной скорости деформирования, и амплитуда синусоиды соответственно уменьшается. Перед испытанием необходима градуировка, заключающаяся в снятии осциллограмм при различном выдвигении вторичной катушки из первичной, что позволяет построить градуировочную кривую: «перемещение вторичной катушки — амплитуда синусоиды».

В качестве примера приведем результаты осциллографирования ударных испытаний на растяжение сталей У10 и ШХ15. Образцы стали У10 были закалены с  $790^\circ$  в воде и отпущены в течение часа при 200, 400 и  $600^\circ$ . Твердость была равна соответственно 56, 40 и  $30 R_C$ . Образцы стали ШХ15 были закалены от  $840^\circ$  в масле и отпущены в течение часа при температуре 200, 400 и  $600^\circ$ . Твердость составляла 56, 43 и  $36 R_C$ . Нагрев для закалки во избежание обезуглероживания производился в буре. Средние результаты испытания образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытания на ударное растяжение термически обработанных образцов стали У10 и ШХ15

Марка стали	Температура отпущения, $^\circ\text{C}$	Твердость, $R_C$	Абсолютное удлинение образцов, мм	Работа деформации и разрушения, кгм	Длительность испытания, сек.
У10	200	56	—	1,00	0,0002
	400	40	3,17	9,75	0,0014
	600	30	4,50	12,75	0,0022
ШХ15	200	56	—	1,50	0,00027
	400	43	3,70	11,75	0,0016
	600	36	6,00	16,00	0,0026

На рис. 4 приведена осциллограмма процесса испытания образца стали ШХ15, отпущенного при  $400^\circ$ . Осциллографирование произведено одновременно двумя описанными выше индукционными датчи-

ками. В первом из них, предназначенном для испытаний на изгиб, первичная катушка питалась постоянным током силой 5 а, а кривая записана шлейфом № 2. Во втором датчике, установленном на кондукторах приспособления для испытания на разрыв, первичная катушка

делить соответствующую этой деформации амплитуду синусоиды  $A$ :

$E, мм$	0	1	2	3	4	5	6
$A, мм$	48,5	46,7	45,0	43,5	42,0	40,5	39,0

и найти на осциллограмме точку, соответствующую моменту разрушения

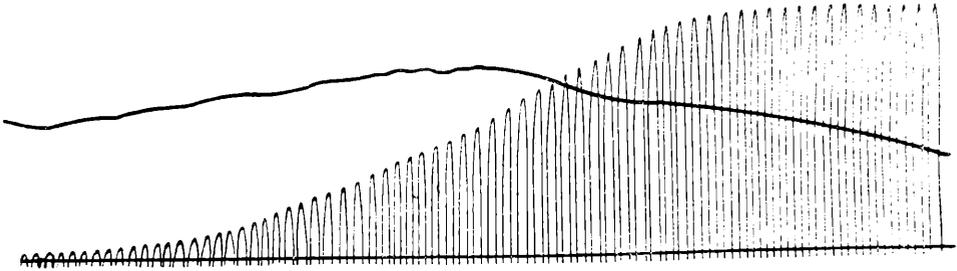


Рис. 4. Осциллограмма процесса ударного растяжения

питалась переменным током частотой 5000 гц и запись на осциллограмме, произведенная также шлейфом № 2, представляет собою ряд синусоид, которые одновременно могут быть использованы в качестве отметчиков времени. Для записи использована барабанная кассета, при максимальной скорости перемещения пленки 10 м/сек. Расстояние между двумя смежными вершинами синусоиды соответствует промежутку времени 0,0002 сек. Огибающая синусоиды изображает, таким образом, ход перемещения вторичной катушки во времени или, что то же самое, — деформацию образца во времени.

Начало удара отчетливо видно на осциллограмме: оно соответствует моменту начала понижения амплитуды синусоид или точке перехода огибающей от прямой к кривой. Конец испытания (разрушение образца) на осциллограмме не выражен явно, но может быть легко определен. Нужно плотно сложить после испытания обломки образца и, измерив длину образца после разрушения, подсчитать абсолютное удлинение  $E$ . Затем по градуировочной кривой или непосредственным осциллографированием необходимо опре-

образца. Расстояние между точками начала и конца удара по горизонтали дает продолжительность деформации и разрушения образцов при ударе (табл. 2). Это время колеблется от 0,0002 сек. для хрупких образцов, отпущенных при 200°, до 0,0022—0,0026 сек. — для образцов, отпущенных при 600° (рис. 5).

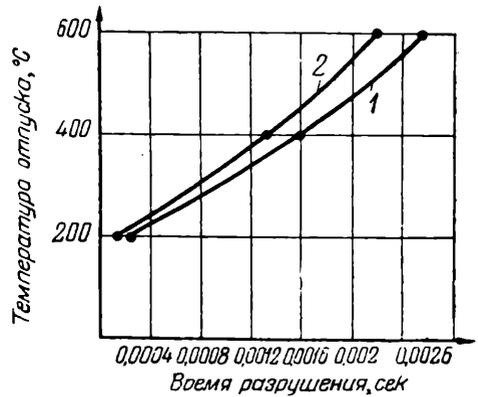


Рис. 5. Зависимость времени разрушения от температуры отпуска:  
1 — сталь ШХ15; 2 — сталь У10

Сталь ШХ15 при одинаковой температуре отпуска имеет более высокую пластичность и ударную вязкость, чем сталь У10.

Средняя скорость пластической деформации в наших исследованиях составляла:

Сталь У10	— отпуск	400°	— 2,392 м/сек	или 29,90 сек.	— <sup>1</sup>
» ШХ15	— »	400°	— 2,312 »	» 28,90 »	
» У10	— »	600°	— 2,272 »	» 28,40 »	
» ШХ15	— »	600°	— 2,307 »	» 28,85 »	

Средняя скорость статического испытания тех же образцов составляет 0,000072 м/сек или 0,0009 сек.<sup>-1</sup>. Таким образом, скорость деформации при динамическом испытании в данном случае превышала скорость статической деформации более чем в 32 000 раз.

Подвергая полученные при осциллографировании результаты дальнейшей обработке и анализу, можно получить другие интересные данные и, в частности, построить диаграмму деформации при ударном растяжении.

А. С. АНОСОВ

## ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО ПУЛЬСАТОРА ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ НА ВЫНОСЛИВОСТЬ СВАРНЫХ БАЛОК КОРОБЧАТОГО СЕЧЕНИЯ

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

До настоящего времени испытания сварных образцов на усталость затруднено отсутствием образцов оптимальной формы, исключающей возможность разрушения образца в местах закрепления в испытательной машине и позволяющей надежно получать разрушение в рабочем сечении образца.

Целью проведенной работы является установление оптимальной формы образца в виде сварной балки коробчатого сечения при испытании ее по схеме чистого изгиба на гидравлическом пульсаторе с номинальной нагрузочной способностью при симметричном цикле  $\pm 2500$  кг. Пульсатор имеет в качестве одного из нагрузочных элементов пружину с коэффициентом жесткости  $C_{пр} = 2750$  кг/см.

Для испытания сварных балок были изготовлены грузовые траверсы, позволяющие создавать зону чистого изгиба длиной 270 мм. Помимо траверс были изготовлены рамки для концевых опор, позволяющие (используя прежние основания опор) закреплять на них балки шириной до 80 мм.

Все пояса балок были изготовлены из листовой стали марки Ст. 2 ( $\sigma_s = 25,8$  кг/мм<sup>2</sup>;  $\sigma_B = 37,1$  кг/мм<sup>2</sup>;  $\delta = 32,5\%$ ,  $\psi = 52,3\%$ ). Ширина поясов равнялась 80 мм, толщина — 3 мм. Все боковые стенки были из-

готовлены из стали марки Ст. 0 ( $\sigma_B = 34$  кг/мм<sup>2</sup>,  $\delta = 23,5\%$ ,  $\psi = 49,3\%$ ). Толщина стенок равнялась 2 мм.

Высота различных балок в зоне чистого изгиба изменялась от 26,7 до 46,6 мм. Плоскости поясных листов оставались необработанными после прокатки.

Балки имели четыре поперечные диафрагмы, расположенные в сечениях, воспринимающих нагрузки: две диафрагмы — в местах передачи усилия на балку от грузовых траверс и две — в местах закрепления балки на опорах. Все балки имели усиление захватных частей в виде накладок, привариваемых к поясам боковыми или комбинированными швами.

Всего было испытано 26 балок, причем в последних 14 балках производилась строжка или фрезерование накладок для получения параллельных плоскостей и обеспечения равномерной передачи усилия от грузовых траверс по всей ширине пояса. Технология изготовления всех балок была одинаковой. Разрушения сварных швов, соединяющих пояса и боковые стенки, во время испытаний не происходило. Испытания балок производились по симметричному циклу напряжений.

При испытании на гидropульсаторе давление масла в системе не мо-

жет быть снижено до нуля, т. е. цикл усилия от давления масла должен быть знакопостоянным, непределенным ( $P_{\max} - P_{\min}$ ). В описываемых опытах  $P_{\min} = 600$  кг.

Известно, что для получения симметричного цикла напряжений в образце необходимо на данный цикл нагрузок  $P_{\max} - P_{\min}$  наложить начальное статическое усилие от пружины  $P_{\text{пр.нач}}$ , определяемое равенством:

$$P_{\text{пр.нач}} = \frac{P_{\max} + P_{\min}}{2}.$$

Однако такой метод подбора нагрузок справедлив лишь в случае идеального образца с бесконечно большим коэффициентом жесткости ( $C_{\text{обр}} = \infty$ ).

Для реальных же образцов написанное равенство дает погрешность, зависящую от отношения  $\frac{C_{\text{обр}}}{C_{\text{пр}}}$ . Для образцов с  $C_{\text{обр}} \approx 10^5$  кг/см эта погрешность оказывается равной 3%, и поэтому ею можно пренебречь.

Для сварных же балок, коэффициент жесткости которых  $C_6$  был примерно в 3,7 раза меньше, такой способ расчета усилий привел бы к ошибкам порядка 9,1%. Для них симметричный цикл нагрузок не совпадает с симметричным циклом напряжений, как это имело место в случае идеальных образцов ( $C_{\text{обр}} = \infty$ ).

В приведенных опытах максимальный прогиб балки был ограничен величиной 2 мм. При этом прогибе вазор, имеющийся в нагрузочной головке пульсатора, исчерпывается и дальнейшее повышение усилий пружины воспринимается корпусом машины. Это обстоятельство ограничивает минимальное значение коэффициента жесткости балок.

Ввиду скольжения опорных частей траверс по поясам балки во время испытаний те и другие (при испытании балок с малым коэффициентом жесткости) получали большой износ с образованием заметных площадок контакта. Попытка уменьшить трение и износ опорных частей путем смазывания их техническим глицерином видимого результата не дала.

Снижение коэффициента жесткости балок и увеличение, в связи с этим, амплитуды их колебаний приводит к сильному нагреванию масла во всей системе — от грузового поршня машины до цилиндра пульсатора (из-за увеличения скорости движения масла в трубопроводе), что заставляет периодически останавливать пульсатор для охлаждения и снижает тем самым ценность испытаний.

В результате проведения испытаний по выбору формы образца балки коробчатого сечения было установлено, что во избежание возникновения всех перечисленных выше явлений должно быть соблюдено неравенство:

$$\frac{C_6}{C_{\text{пр}}} \geq 9,5.$$

Влияние коэффициента жесткости балки на выбор начальной нагрузки от пружины для получения симметричного цикла напряжений легко выяснить, рассматривая схему последовательного нагружения балки, представленную на рис. 1.

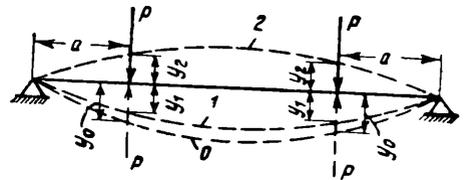


Рис. 1. Схема нагружения балки:  $y_0$  — прогиб балки от начального усилия пружины  $P_{\text{пр.нач}}$ ;  $y_1$  — прогиб балки от суммарного усилия ( $P_{\text{пр.нач}} + P_{\min}$ );  $y_2$  — прогиб балки от суммарного усилия ( $P_{\text{пр.нач}} + P_{\max}$ )

Рассматривая пружину и грузовую траверсу как последовательно соединенные упругие элементы одной силовой цепи, условно заменим пружину с коэффициентом жесткости  $C_{\text{пр}}$  другой — с приведенным коэффициентом жесткости  $C_{\text{пр.прив}}$ .

$$C_{\text{пр.прив}} = \frac{C_{\text{пр}} \cdot C_{\text{тр}}}{C_{\text{пр}} + C_{\text{тр}}} \text{ кг/см.}$$

Коэффициент жесткости грузовой траверсы  $C_{\text{тр}}$ , определенный графоаналитическим способом, оказался равным 315 000 кг/см, тогда  $C_{\text{пр.прив}} = 2730$  кг/см.

Составляя уравнения равновесия балки в положениях 1 и 2, находя из них величины прогибов  $y_1$  и  $y_2$  и приравнивая последние друг другу (условие получения симметричного цикла напряжений), найдем:

$$P_{\text{пр. нач.}} = \frac{\frac{P_{\text{макс}} + P_{\text{мин}}}{2}}{1 + \frac{C_{\text{пр. прив}}}{C_b}}$$

Эта зависимость показывает, что для получения в балке симметричного цикла напряжений нужно снижать начальную нагрузку от пружины тем больше, чем ближе друг к другу коэффициенты жесткости  $C_{\text{пр. прив}}$  и  $C_b$ .

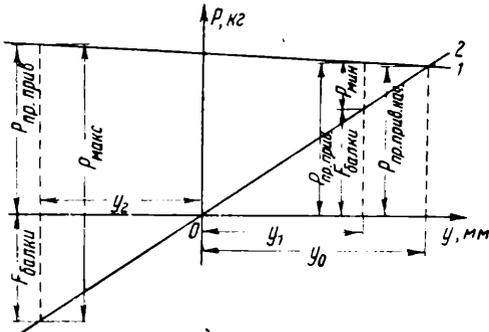


Рис. 2. Схема графического расчета нагрузок:  
1 — приведенная пружина, 2 — балка

Аналитическое решение может быть наглядно иллюстрировано графиком, представленным на рис. 2.

ментально установлена величина необходимого усиления захватных частей балки для гарантии их от разрушения, из-за высокой концентрации напряжений. Для этого отношению момента сопротивления усиленной захватной части к моменту сопротивления в зоне чистого изгиба должно быть не менее 2,5—2,6.

После наварки на пояса балки в захватных частях специальных усиливающих накладок разрушение образцов стало происходить в зоне концентрации напряжений у начала боковых швов, прикрепляющих эти накладки к поясам.

Результаты испытаний первых 11 балок показали, что они не разрушаются в зоне чистого изгиба в случае применения неослабленных поясов. Для устранения этого явления рабочая часть эталонного образца была снабжена круглым отверстием в обоих поясах с диаметром, равным половине ширины пояса. Размеры эталонного образца приведены на рис. 3.

В заключение описания методической части работы следует остановиться еще раз на вопросе о жесткости образцов. В самом деле, исследуемые балки представляют собой составную конструкцию, имеющую зазоры между накладками и поясами балок. Поскольку накладки закреплены по кромкам сварными швами, их можно рассматривать как листовые рессоры, жесткость кото-

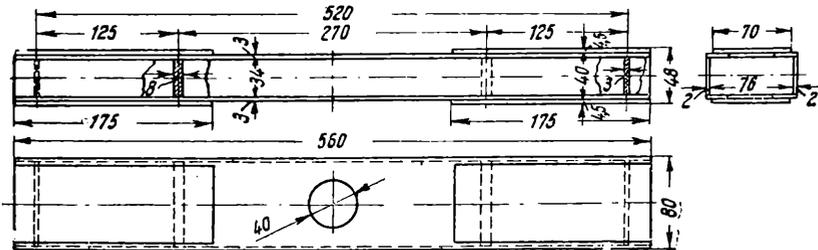


Рис. 3. Размеры выбранного эталонного образца

построенным с использованием предложенного проф. И. И. Бобарыковым метода определения распределения усилий в упругой системе (задача о болте, стягивающем фланцы).

В результате испытаний по выбору формы образца была экспери-

рых зависит от величины зазора, толщины накладки и способа прикрепления накладок к поясам. Поэтому с помощью микроиндикаторов были замерены прогибы ряда балок под действием пружины, а затем при суммарном воздействии пружины и масляной системы.

Штифты микроиндикаторов с ценой деления 0,01 мм опирались на верхнюю плоскость верхней грузовой траверсы и располагались в вертикальной плоскости, проходящей через линию контакта траверсы и балки. Стойки микроиндикаторов располагались на столе пульсатора.

По данным замеров построена диаграмма, представленная на рис. 4.

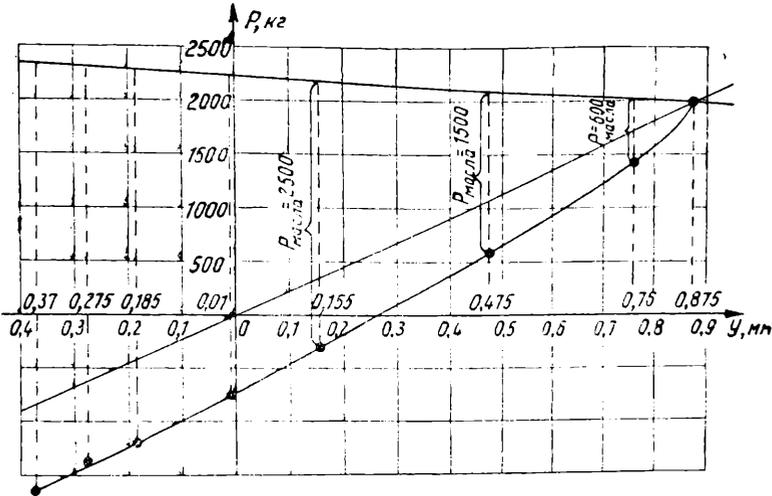


Рис. 4. Зависимость между нагрузкой и прогибом балки

Диаграмма показывает, что индикаторы, установленные описанным выше образом, регистрируют не только собственно прогиб балки, но и устранение всех зазоров при нагружении ее пружиной. Поэтому наклонная прямая, проходящая через начало координат на рис. 4, в нальном виде уже включает в себя зазоры между верхними накладками и поясом балки, которые выбираются при нагружении пружины. Устранение же зазоров при нагружении балки со стороны масляной системы установленные описанным выше образом микроиндикаторы не регистрируют, но величина их может быть представлена на диаграмме (см. рис. 4) в виде отрезков, параллельных оси прогибов и заключенных между линией, отвечающей начальному нагружению балки от пружины, и линией, построенной по точкам и соответствующей нагружению балки суммарным усилием пружины и масляной системы. Если бы не было зазоров между накладками и поясами и балка была бы монолит-

ной, то линия, соответствующая ее деформациям при нагружении со стороны масляной системы, совпала бы с линией нагружения от пружины, проходящей через начало координат.

Проведенный эксперимент свидетельствует о том, что жесткость исследуемых балок из-за наличия зазоров между накладками и поясами

и неопределенной упругости накладок не может быть точно найдена теоретически, а должна определяться опытным путем. С этой целью на полку, приваренную к одной из боковых стенок с правого конца одной из балок, устанавливался штифт микроиндикатора. Он показывал прогиб собственно балки, независимо от величины зазоров и величин смятия накладок. Далее балка нагружалась усилием  $P_{мин} = 600$  кг со стороны масляной системы, и соответствующий прогиб вновь регистрировался. Затем весьма медленно поднималось давление масла вплоть до того момента, когда прогиб балки вверх от ненагруженного положения становился равным ее прогибу вниз при  $P_{мин} = 600$  кг. В этот момент замечалось показание манометра (максимум), и симметричный цикл прогиба (а значит и напряжений) считался установленным.

По результатам шести нагружений балки описанным выше образом при разных  $P_{нач}$  был определен средний коэффициент жесткости бал-

ки  $C_{\sigma} = 26\,900 \text{ кг/см}$ . Максимальное отклонение коэффициента жесткости, найденного по данным фактических измерений, от средней величины составило всего лишь 2,23%.

Величины максимальных усилий масляной системы, отвечающие симметричному циклу напряжений, определялись при различных нагрузках от пружины также опытным путем по равенству прогибов балки вверх и вниз от ненагруженного ее положения. Можно было бы эту задачу решить теоретически, пользуясь экспериментально найденной величиной среднего коэффициента жесткости балки, так как погрешность при этом не превышала бы 3,7%. Таким образом на основании проведенных опытов удалось установить, во-первых, оптимальную форму образца балки коробчатого сечения и, во-вторых, решить чисто методические вопросы проведения испытания.

Следующая серия опытов заключалась в построении кривой выносливости для установленной формы балок. Испытанию подвергалось девять образцов на базе  $7 \cdot 10^6$  циклов. Амплитуду колебаний измеряли специальным треугольником (рис. 5),



Рис. 5. Треугольник для замера амплитуд колебания балок

наклеивавшимся на боковую стенку балки в сечении, воспринимавшем нагрузку от траверс. Точность замера амплитуд (на пределе выносливости) составляла 6,2%.

По амплитуде, коэффициенту жесткости балки и величине коэффициента концентрации напряжений вычислялись значения напряжений по краю отверстия в поперечном сечении балки и строилась кривая выносливости, представленная на рис. 6. Коэффициент концентрации напряжений для пояса стальной балки (отнесенный к неослабленному сечению) при статическом действии усилия равен для рассматриваемого случая 3,24.

Испытания всех балок происходили в пределах упругости. Предел выносливости оказался равным  $\sigma_w = 11,5 \text{ кг/мм}^2$ . Точность определения напряжений на пределе выносливости была равной  $\sim 14\%$ .

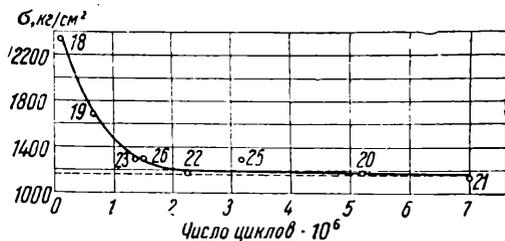


Рис. 6. Кривая выносливости

### Выводы

1. Определение предела выносливости балки постоянного по длине сечения невозможно из-за разрушения ее в захватных частях. Поэтому захватные части балок должны быть изготовлены из листов большей толщины по сравнению с листами средней части балки. Усиление захватных частей путем наварки накладок нежелательно.

2. Момент сопротивления балки в захватных частях должен быть в 2,5—2,6 раза больше, чем в зоне чистого изгиба.

3. Для реальных образцов ( $C_{обр} \neq \infty$ ) симметричный цикл нагрузок при испытании на гидропульсаторе с одним из нагрузочных элементов в виде пружины не соответствует симметричному циклу напряжений.

4. Для обеспечения нормальных условий испытания должно быть соблюдено неравенство

$$\frac{C_{обр}}{C_{пр. прив}} \geq 9,5.$$

Это условие ограничивает величину прогиба балки, а следовательно и величину реализуемых в ее поясах номинальных напряжений.

5. Для возможности разрушения балки в рабочем сечении (при малых прогибах и малых номинальных напряжениях) эталонная балка должна иметь круглое отверстие в среднем сечении каждого из поясов или какое-нибудь иное ослабление.

6. Во избежание быстрого износа опорные части траверс должны быть закалены.

О. Н. РОМАЩУК

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММЫ РАСТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ УДАРЕ

(Ленинградский институт инженеров железнодорожного транспорта им. В. Н. Образцова)

Н. Н. Давиденков в совместной работе с К. П. Юрьевым, И. Н. Миролюбовым и Е. М. Шевандиным предложил метод конических образцов для определения относительного предела текучести при ударном растяжении [1]. А. Лобко [2] по предложению Н. Н. Давиденкова сделал попытку распространить этот метод на построение целой диаграммы растяжения на участке от предела текучести до предела прочности при продольном ударе.

Определяя отношение действительного напряжения при растяжении  $S$  к действительному напряжению на пределе прочности  $S_B$  с помощью соотношения соответствующих площадей сечения образца, А. Лобко получил путем последовательных делений площади сечения  $F'_B$  цилиндрической части разорванного образца в области равномерной деформации на площади различных сечений  $F'$  его конической части, ряд точек диаграммы в координатах  $S$  и  $e = \ln \frac{F'_B}{F'}$ , где  $F'_B$  — сечение цилиндрической части образца в области равномерной деформации, а  $F'$  — данное сечение конической части после деформации. При этом значение  $\frac{S}{S_B}$  вычислялось как отношение  $\frac{F'_B}{F'}$ .

К сожалению, как указывает Лобко, невозможность определения разрушающих усилий при продольном ударе образца без специальных приспособлений не позволила распространить способ конических образцов на получение диаграммы растяжения при ударе в абсолютных напряжениях. Дальнейшее использование способа конических образцов для построения диаграммы в абсолютных напряжениях затруд-

нено тем, что определение максимальной разрывающей силы представляет уже само по себе сложную самостоятельную задачу, требующую применения безинерционных регистрирующих динамометров. При наличии таких динамометров диаграмму растяжения можно получить непосредственно из соответствующих осциллограмм.

Автор настоящей статьи, используя метод лаковых покрытий, попытался определить максимальную разрывающую силу с помощью простейших безинерционных приспособлений.

### Определение предела текучести и предела прочности при ударе

В данной работе на шести образцах был определен предел текучести и предел прочности при ударе для стали 3.

Для построения диаграммы растяжения при ударе применялись конические образцы, подобные предложенным Н. Н. Давиденковым (рис. 1).

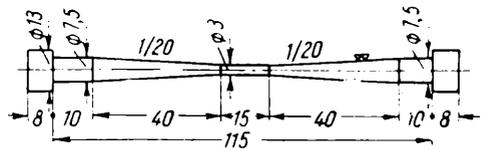


Рис. 1. Конический образец, принятый при определении предела текучести и предела прочности при продольном ударе с помощью метода лаковых покрытий

Метод лаковых покрытий позволяет использовать коническую часть образцов в качестве упругого динамометра и определять значения динамических усилий при ударе. Для определения напряжений применялось хрупкое покрытие из канифоли. Температура испытания  $15,5^\circ$ , время выдержки — 24 часа.

С помощью приспособления, сконструированного по предложению Г. П. Зайцева (рис. 2), тарировка покрытия по способу автора осуществлялась посредством измерения

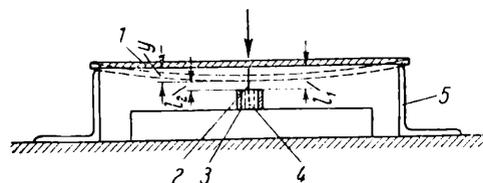


Рис. 2. Схема приспособления для измерения прогибов при ударе:

1 — балка; 2 — игла; 3 — оправка; 4 — воск; 5 — опоры

прогиба при ударе в середине пролета тарировочной балочки, лежащей на двух опорах. Удар производился сосредоточенным грузом также в середине пролета.

Прогиб определялся измерением длины стальной иглы, погружающейся в вязкую массу при ударе по балочке. Для этой цели в средней части пролета, под балочкой, устанавливалась оправка, зачолненная воском, в который вставлялась игла, касающаяся нижней грани балки.

Длина свободной части иглы до удара  $l_1$  и после удара  $l_2$  измерялась с помощью инструментального микроскопа, а прогиб тарировочной балки в рассматриваемой точке определялся по разности  $l_1 - l_2$ . При данном способе определения прогиба ударный импульс воспринимается балкой так, что статически-эквивалентная сила, соответствующая величине прогиба при ударе, составляет 45—50 кг, а статическое сопротивление иглы не превышает 0,1 кг, т. е. около 0,2% от статически-эквивалентной силы.

Проведенные опыты достаточно четко показали, что игла, приобретающая некоторую скорость в результате действия на нее балки при ударе, не сможет, однако, углубиться в воск по прекращении действия на нее балки.

В результате была построена зависимость величины сопротивления погружению иглы в воск  $P$  от скорости ее погружения  $w$  (рис. 3) до величины  $w = 0,174$  см/сек.

Если считать, что игла в момент достижения балкой максимального

прогиба приобретает скорость, равную начальной скорости удара 400 см/сек, то при весе иглы 0,18 г ее кинетическая энергия равна

$$T = \frac{0,18 \cdot 400^2}{2 \cdot 981} = 14,7 \text{ г} \cdot \text{см}.$$

Из кривой рис. 3 видно, что уже при скорости погружения иглы 0,4 см/сек сопротивление погружению составит 4300 г. При кинетической энергии иглы 14,7 г·см и сопротивлении погружению  $P = 4300$  г дополнительное инерционное перемещение иглы составит

$$\Delta u = \frac{14,7}{4300} = 0,03 \text{ мм}.$$

При достигаемом в этих условиях прогибе 2,8 мм найденное инерционное перемещение дает ошибку  $\delta \approx 1\%$ , что вполне допустимо.

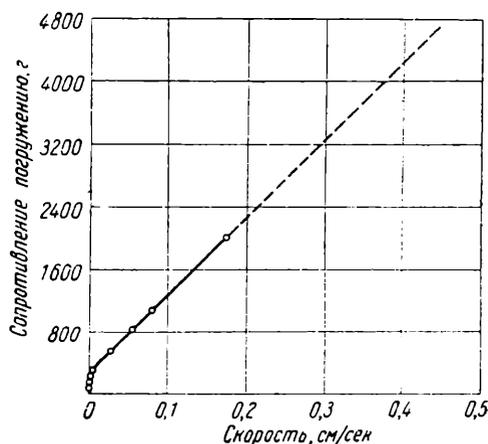


Рис. 3. Кривая зависимости величины сопротивления погружению иглы в воск  $P$  в зависимости от скорости ее погружения  $w$

Таким образом с достаточным основанием можно утверждать, что предложенное тарировочное приспособление является практически безинерционным.

Однако для тарировки покрытия необходимо знать не только значение максимального динамического прогиба в середине пролета, но и уравнение изогнутой оси балки при ударе. Это уравнение было найдено экспериментально с помощью приспособления (см. рис. 2), но в этом случае прогиб балки измерялся не в одной, а в пяти точках для различных произвольных ударных им-

пульсов, приложенных в середине пролета.

Проведенные опыты показали, что эпюра максимальных прогибов балки при ударе, построенная экспериментальным путем, достаточно хорошо совпадает с изогнутой осью балки, статически нагруженной в середине пролета силой  $P$ .

$$EIy = \frac{Px_1^3}{12} - \frac{Pl^2}{16}x. \quad (1)$$

При вычислении прогибов по этому уравнению значение силы определялось по величине максимального прогиба в середине пролета.

Наибольшие отклонения между измеренными и вычисленными прогибами не превосходят в среднем  $\pm 2,6 \div 1,8\%$ , что вполне укладывается в пределах точности метода.

Тарировка чувствительности покрытия при ударе производилась на балках сечением  $2,5 \times 0,7$  см, лежащих на двух опорах с пролетом 30 см. По измеренному прогибу с помощью уравнения (1) находилась статически эквивалентная сила  $P$ , а затем по пролету балки и ее сечению вычислялось искомое значение предельного удлинения [3].

При тарировке в случае удара, приходящегося в середину пролета, значение предельных удлинений  $\epsilon_s = \frac{\sigma}{E}$  определялось по формуле:

$$\epsilon_s = 3,1 \cdot 10^{-4} \delta_{\text{д}}^{\phi} x,$$

где  $\delta_{\text{д}}^{\phi}$  — измеренный прогиб балки, см;  $x$  — расстояние от опоры до первой трещины, см.

Значение предельного удлинения для покрытия, найденное как среднее из шести испытаний, составляло

$$\epsilon_s = 0,00057 \pm 0,8\%.$$

Покрытие наносилось на все шесть образцов, предназначенных для определения предела прочности. Разрушение образцов производилось на копре Коробова во всех случаях при начальной скорости удара  $v_0 = 2,5$  м/сек.

При продольном ударе на конической части образца (см. рис. 1) образуются кольцевые трещины, перпендикулярные к направлению растяжения.

Предел текучести и предел прочности определялись следующим образом. После разрыва образца ударом в месте образования первой трещины по значению предельного удлинения  $\epsilon_s$  определялась величина главного растягивающего напряжения, действующего на поверхности конуса. Далее в этом же месте измерялся диаметр конуса и определялась площадь поперечного сечения.

Зная величину главного напряжения, действующего в сечении конуса в месте появления первой трещины, и предполагая равномерность распределения напряжений по сечению, можно найти силу удара, соответствующую этому напряжению. По известной силе удара и площади поперечного сечения цилиндрической части образца определялся предел прочности материала образца.

Определение главных напряжений по возникающим трещинам в покрытии следует производить по формулам для одноосного растяжения:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \epsilon_1 E, \\ \sigma_2 &= 0. \end{aligned}$$

Значение главного удлинения  $\epsilon_1$  на поверхности конуса, соответствующее образованию первой трещины, будет равно  $\epsilon_s$ , и в месте появления первой трещины на поверхности образца будет действовать главное растягивающее напряжение

$$\sigma_{\text{д}} = \epsilon_s E,$$

отвечающее наступлению предела прочности в цилиндрической части образца.

Предел прочности находится по формуле

$$\sigma_B = \frac{P_{\text{max}}}{F_0},$$

где  $F_0$  — первоначальная площадь поперечного сечения цилиндрической части образца;  $P_{\text{max}} \approx F\sigma_{\text{д}}$  — максимальное динамическое усилие, а  $F$  — площадь поперечного сечения конической части образца в месте появления первой трещины.

Однако, поскольку главное растягивающее напряжение, действующее на поверхности конуса, совпадает с направлением образующей и не па-

параллельно растягивающему усилию, значение  $P_{max}$  будет содержать ошибку, происходящую от переменной ориентировки тензора напряжений в пределах поперечного сечения конуса. Значение этой ошибки может быть оценено на основании результатов работы А. Лобко [2]. Определяя отношения  $\frac{\sigma_s}{\sigma_B} = \frac{F_0}{F_s}$  где  $F_s$  — площадь поперечного сечения конической части образца на границе области текучести, А. Лобко опытным путем установил, что это отношение убывает с увеличением угла наклона образующей.

Таким образом, считая, что коэффициент  $q$  относится к поперечному сечению конуса, находящемуся на границе упругой области, формулу для определения максимального динамического усилия можно написать в следующем виде:

$$P_{max} = \frac{\sigma_d F}{(1 - 0,01\alpha)}$$

В данном случае, как следует из рис. 1,  $\alpha = 3,25^\circ$  и, следовательно

$$P_{max} = 1,04\sigma_d F.$$

Полученные результаты приведены в таблице.

Значение предела прочности для стали 3, полученные на конических образцах Н. Н. Дазиденкова с помощью метода лаковых покрытий

№ образца	Диаметр цилиндрической части образца $d_0$ , мм	Площадь цилиндрической части образца $F_0$ , см <sup>2</sup>	Диаметр конической части образца в месте появления первой трещины $d_1$ , мм	Площадь конической части образца в месте появления первой трещины $F_1$ , см <sup>2</sup>	Предельное удлинение $\epsilon_s$	Напряжение при ударе в месте появления первой трещины $\sigma_d = \sigma_s$ , кг/см <sup>2</sup>	Сила удара $P_{max} = 1,04 \sigma_d F$ , кг	Предел прочности $\sigma_B = P_{max}/F_0$ кг/см <sup>2</sup>
1	3,15	0,078	5,96	0,279	0,00057	1140	342	4400
2	3,20	0,080	6,29	0,311	0,00057	1140	368	4620
3	3,24	0,082	6,29	0,311	0,00057	1140	368	4500
4	3,02	0,072	6,16	0,298	0,00057	1140	354	4900
5	3,20	0,080	6,27	0,309	0,00057	1140	354	4600
6	3,25	0,083	6,50	0,331	0,00057	1140	385	4650

Если считать, что причиной этого расхождения является непараллельность образующей конуса и осевой растягивающей силы, то можно предполагать, что с уменьшением угла конуса  $\alpha$  эта ошибка должна также уменьшаться и в пределе при  $\alpha = 0$  полностью исчезнуть.

По данным Лобко можно считать, что для приведения отношения  $\frac{\sigma_s}{\sigma_B}$  к нулевому значению  $\alpha$  нужно полученное отношение умножить для стали 3 на величину  $q = 1 - 0,01\alpha$ .

Из отношения  $\frac{\sigma_s}{\sigma_B} = \frac{F_0}{F_s}$  видно, что коэффициент  $q$  может относиться только к значению площади поперечного сечения конуса на границе области текучести  $F_s$  для данного значения  $F_0$ .

Среднее значение предела прочности  $\sigma_B = 4610$  кг/см<sup>2</sup>. Предел прочности этой стали, найденный при растяжении на прессе Гагарина, составил  $\sigma_B' = 4400$  кг/см<sup>2</sup>. Отношение предела прочности при ударе к пределу прочности при статическом нагружении

$$k_d = \frac{\sigma_B}{\sigma_B'} = \frac{4610}{4400} = 1,05,$$

что близко к имеющимся опубликованным данным.

Зная разрывающее усилие при ударе  $P_{max}$ , можно найти и предел текучести при ударе до разрыва. Для этого необходимо разделить разрывающее усилие  $P_{max}$  на величину площади поперечного сечения конической части образца в том месте, где покрытие начало отска-

кивать. Действительно, граница отскакивания покрытия на конусе укажет границу пластически деформированной зоны образца. Для образцов № 1—5 среднее значение предела текучести при ударе до разрыва, найденное указанным способом, составило  $\sigma_s = 3160 \text{ кг/см}^2$ . Предел текучести при статических испытаниях составил для этой стали  $\sigma'_s = 2480 \text{ кг/см}^2$ , отношение предела текучести при ударе к пределу текучести при статическом нагружении

$$k_{\text{д}} = \frac{\sigma_s}{\sigma'_s} = \frac{3160}{2480} = 1,27.$$

### Построение диаграммы истинных напряжений при ударе

Предлагаемая автором методика определения предела текучести и предела прочности на конических образцах с помощью метода лаковых покрытий позволяет также построить диаграмму растяжения при ударе. Диаграмма может быть построена в координатах «истинное напряжение  $S$  — истинное сужение  $e$ » или логарифм отношения площадей выбранного сечения рабочей части образца до испытания и в ходе испытания. Лобко [2] подробно рассматривает построение такой диаграммы с помощью конических образцов при статических испытаниях.

Подобная диаграмма истинных напряжений может быть получена с помощью метода лаковых покрытий и при ударе, с той лишь разницей, что в этом случае может быть построена только часть диаграммы от предела текучести до предела прочности, так как с помощью метода лаковых покрытий можно найти только максимальную силу удара  $P_{\text{max}}$  и нельзя найти силу  $P_{\text{н}}$ , соответствующую моменту разрыва образца.

Эта часть диаграммы может быть построена по значениям  $P_{\text{max}}$ , определяемым по трещинам, образующимся при разрыве в покрытии, нанесенном на коническую часть образца.

Зная значение  $P_{\text{max}}$  и рассматривая часть конуса разорванного об-

разца, подвергнутого пластическим деформациям, т. е. ту часть конуса, в пределах которой отлетело хрупкое покрытие, можно определить действительные напряжения  $S$ , соответствующие равномерной деформации цилиндрической рабочей части образца, изменяющиеся от предела текучести до предела прочности. Действительно, напряжение  $S$ , соответствующее различным сечениям конуса, будет равно

$$S = \frac{P_{\text{max}}}{F'},$$

где  $F'$  — площадь поперечного сечения конической части образца после деформации.

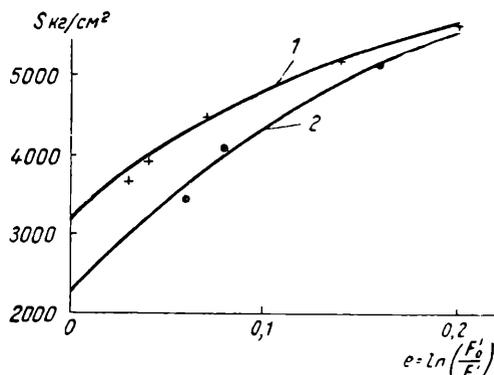


Рис. 4. Истинная диаграмма напряжений при статическом нагружении и ударе, полученная на конических образцах из стали 3 методом лаковых покрытий:

1 — удар; 2 — статическое нагружение

Истинное сужение можно определить по формуле

$$e = \ln \frac{F'_0}{F'}.$$

где  $F'_0$  — площадь поперечного сечения конуса до начала рассматриваемой деформации.

Построение диаграммы нужно начинать с поперечного сечения конуса образца, площадь которого  $F'$  соответствует значению

$$S = \frac{P_{\text{max}}}{F'} = \sigma_s,$$

или

$$F' = \frac{\sigma_s}{P_{\text{max}}}.$$

Это сечение конуса определяется границей пластически деформированной области образца или соответственно — границей области, где хрупкое покрытие полностью отлетело.

Измерение диаметров рассматриваемых поперечных сечений конической части образца до и после удара может производиться с помощью инструментального микроскопа.

Поперечные сечения на конической части образца, в которых производится измерение площадей до удара  $F'_0$  и после удара  $F'$ , могут размечаться типографской краской на токарном станке или с помощью накатанной сетки.

На рис. 4 показана истинная диаграмма растяжения для случая статического нагружения и удара, по-

строенная указанным способом для конических образцов стали 3.

### Выводы

Метод лаковых покрытий в сочетании с методом конических образцов позволяет очень просто решить одну из весьма сложных задач механических испытаний металлов — определение предела текучести и предела прочности при ударе и построение истинной диаграммы напряжений при продольном прохождении ударе.

Метод лаковых покрытий также показывает, что в пределах упругости диаграммы растяжения  $\sigma - \epsilon$ , полученные при ударе и статическом нагружении, полностью совпадают.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Давиденков, К. П. Юрьев, И. Н. Миролюбов и Е. М. Шевандин, Журнал технической физики, 1, 19 (1931).
2. А. Лобко, Заводская лаборатория, XIII, 5 (1947).
3. А. И. Рейбман и О. И. Ромащук, Заводская лаборатория, XVII, 8 (1951).

И. К. ИПАТОВ

## СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЧИСЛАМИ ТВЕРДОСТИ ПО БРИНЕЛЮ И РОКВЕЛЛУ ДЛЯ СЕРОГО ЧУГУНА

(Челябинский металлургический завод)

В производственной и исследовательской практике необходимо иметь возможность расчетным путем переходить от полученных непосредственным измерением значений твердости по Бринелю к твердости по шкалам Роквелла и обратно.

Неоднократные попытки установить математическую зависимость для подобного пересчета не дали положительных результатов.

Г. П. Зайцев [1], в противовес продолжающимся попыткам этого рода [2], показал, что общего решения задачи о соотношениях между числами твердости, находящимися на разных приборах и разными мето-

дами, не может быть, так как между ними не существует функциональной связи.

Известны многочисленные таблицы для пересчета чисел твердости по Бринелю и по Роквеллу. Полученные эмпирическим путем из сопоставления результатов замера твердости обоими методами для некоторых определенных марок материалов подобные таблицы не могут иметь универсального значения и действительны лишь для данных условий. Так, например, пользование таблицами, составленными для углеродистых сталей, при испытании на твердость серого чугуна не-

избежно ведет к большим погрешностям.

В практике нередко наблюдаются случаи, когда твердость серого чугуна, измеренная по Роквеллу, сильно колеблется, тогда как твердость того же материала по Бринелю укладывается в значительно более узкие пределы. Так, фактическая твердость маслотно-перлитной структуры может колебаться в пределах  $94-104 R_B$  и в пределах  $217-286 H_B$ . Между тем, если найти пересчетные значения твердости с первой шкалы на вторую по одной из распространенных таблиц<sup>1</sup>, то получаются пределы  $202-269 H_B$ .

Эти расхождения обусловлены влиянием пластинчатых выделений графита, величина которых в маслотно-перлитной структуре основы может изменяться в  $15-20$  раз и более. Крупные выделения графита в большей степени влияют на результаты измерения твердости по Роквеллу, чем по Бринелю, и потому чем выше содержание в чугуне графита и чем крупнее его выделения, тем больше будет расхождение в числах твердости, найденных непосредственным замером и пересчетом по существующим таблицам. Расхождению между фактическими и табличными числами твердости способствует также большая относительная погрешность измерения диаметра отпечатков, полученных при употреблении малых шариков Бринеля (диаметром  $5$  и  $2,5$  мм).

В основу составления пересчетных таблиц твердости для серого чугуна был положен метод статистической обработки результатов одновременного испытания твердости по Бринелю (два замера) и по Роквеллу (пять замеров) 1062 контрольных брусков от 342 плавки чугуна — по три бруска на каждую плавку. Бруски вырезались вдоль масла и чисто шлифовались с опорных сторон; окончательные размеры брусков —  $176 \times 10 \times 10$  мм.

Твердость по Бринелю измерялась при нагрузке  $750$  кг и диаметре шарика  $5$  мм. Эти условия совпадают с принятыми в производстве при измерении твердости полых чугунных отливок, для которых особенно нужен табличный пересчет твердости. Твердость по Роквеллу измерялась шариком диаметром  $1/16''$  ( $1,59$  мм) по шкале  $B$ , принятой для испытания мягких металлов. Измерение производилось по всей длине каждого бруска в точках, равностоящих друг от друга.

Технология формовки, плавки и разлива обеспечивала высокую степень однородности качества чугуна в пределах каждой маслоты, как это показало специальное предварительное исследование.

*Корреляционные соотношения значений твердости перлитного чугуна по Роквеллу  $R_B$  и Бринелю  $H_B$*

(Испытание по Бринелю при  $P=750$  кг;  $d_{ш}=5$  мм; испытание по Роквеллу при  $P=100$  кг;  $d_{ш}=1/16''$ )

Диаметр отпечатка $d_B$	$H_B$	Пределы $R_B$ , в которых включается 95% испытаний:	Среднее наиболее вероятное значение $R_B$
1,75	302	103,7—107,4	105,3
1,76	298	102,8—107,1	105,0
1,77	295	102,6—106,7	104,7
1,78	292	102,3—106,6	104,4
1,79	288	102,0—106,2	104,1
1,80	285	101,7—106,0	103,8
1,81	282	101,4—105,7	103,5
1,82	278	101,1—105,4	103,2
1,83	275	100,8—105,1	102,2
1,84	272	100,5—104,8	102,6
1,85	268	100,4—104,5	102,3
1,86	266	99,9—104,2	102,0
1,87	263	99,6—103,9	101,8
1,88	260	99,3—103,6	101,5
1,89	257	99,0—103,3	101,2
1,90	255	98,7—103,0	100,9
1,91	252	98,4—102,7	100,6
1,92	249	98,1—102,4	100,3
1,93	246	97,8—102,1	100,0
1,94	244	97,6—101,8	99,7
1,95	241	97,3—101,6	99,4
1,96	239	97,0—101,3	99,1
1,97	236	96,7—100,9	98,8
1,98	234	96,4—100,6	98,5
1,99	231	96,1—100,4	98,2
2,00	229	95,8—100,1	98,0
2,01	226	95,5—99,8	97,7
2,02	224	95,2—99,5	97,4
2,03	222	94,9—99,2	97,1
2,04	219	94,6—98,9	96,8
2,05	217	94,3—98,6	96,5

<sup>1</sup> Руководство к пользованию прибором для испытания твердости металлов по Роквеллу типа  $R_B$ , Стандартгиз (1940).

Статистический метод исследования, как известно, позволяет установить корреляционную (приближенную) связь между рассматриваемыми переменными и при достаточно большом числе данных (как, например, в нашем случае) является достаточно надежным.

Выводу корреляционного уравнения, связывающего значения твердости по Роквеллу с значениями ее по Бринелю, предшествовало определение средних арифметических, средних квадратических отклонений и коэффициентов корреляции, относящихся к исследованной совокупности данных.

Названные статистические характеристики вычислялись путем составления рядов и таблиц распределения и применения способа наименьших квадратов. Коэффициенты корреляционного уравнения определялись из условия, чтобы сумма квадратов отклонений фактических значений твердости по Роквеллу от вычисленных по данному корреляционному уравнению получалась наименьшей (сравнительно с той же суммой при любых других коэффициентах). Подробные данные о техни-

ке составления корреляционных уравнений можно найти в специальных руководствах или статьях [3, 4].

В результате статистической обработки данных измерения твердости контрольных брусков получено следующее уравнение, определяющее наиболее вероятное (среднее) значение твердости по Роквеллу  $R_B$  при фактически найденном диаметре отпечатка шарика по Бринелю  $d^B$  (мм):

$$R_B = 101,8 - 29,4 (d_B - 1,87).$$

В таблице приведены пределы возможной погрешности при расчете величины  $R_B$  по найденному значению  $d_B$  для значений  $d_B$  от 1,75 до 2,04 мм. В этих пределах должно заключаться приблизительно 95% всех испытаний и, следовательно, только в пяти испытаниях из 100 твердость  $R_B$  при данном значении может оказаться вне этих пределов. При пользовании таблицей следует помнить, что она составлена для высококачественного серого чугуна, микроструктура основы которого представляет перлит с содержанием избыточного феррита не более 5—10%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Зайцев, Заводская лаборатория, XVII, 6, 710 (1951).
2. Х. Мейнке, Архив фюр Металлkunde, 10, октябрь, 354 (1949).
3. А. И. Скаков, Заводская лаборатория, XVII, 1, 44 (1951).
4. А. А. Конюс, Краткая инструкция по статистическому методу исследования свойств металлопродукции в зависимости от определяющих факторов, Центральный научно-исследовательский институт НКТМ (1945).

М. П. ЖЕЛДАК

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ НА УСТАЛОСТЬ

(Научно-исследовательский трубный институт)

Для обработки поверхности образцов, предназначенных для усталостных испытаний, в последнее время применяется электрополировка.

При электрополировке происходит удаление поверхностного слоя металла, получившего упрочнение в процессе механической обработки.

Для выяснения влияния электрополировки образцов при испытании на усталость

нами проведено исследование хромоникель молибденовой стали, имеющей после нормализации и низкотемпературного отпуска следующие механические свойства:  $\sigma_T = 124$  кг/мм<sup>2</sup>,  $\sigma_B = 137$  кг/мм<sup>2</sup>,  $\delta_{10} = 13,9\%$  и  $\psi = 64,9\%$ . Заготовки для образцов были вырезаны из прутка диаметром 12 мм. После термической обработки заготовок из них изготовлялись образцы.

Результаты сравнительных испытаний на выносливость образцов, полированных вручную наждачной бумагой и электрополировкой

Термическая обработка	Твердость НВ	Метод обработки поверхности	Чистота обработки $\mu$	Предел выносливости	
				кг/мм <sup>2</sup>	%
Нагрев 850°, охлаждение на воздухе, отпуск при 230° 1 час	387	Полировка наждачной бумагой . . . . .	0,20—0,30	63	100
		То же . . . . .	0,45—0,58	61	96,4
		» » . . . . .	0,20—0,32	—	—
		Полировка наждачной бумагой и электрополировка (снятие слоя толщиной 0,05—0,06 мм)	0,20	59	93,6
		То же (снятие слоя электрополировкой 0,1 мм) . . . . .	0,16—0,20	55	87,3
		Полировка наждачной бумагой . . . . .	0,20—0,38	60	100
Нагрев 850°, охлаждение в масле, отпуск 520°, 1 час	351	То же . . . . .	0,63—0,75	54	90
		» » . . . . .	0,2—0,38	—	—
		Полировка наждачной бумагой и электрополировка (снятие слоя 0,05—0,06 мм) . . . . .	0,16—0,20	56	90,3
		Полировка наждачной бумагой . . . . .	0,20—0,38	60	100
		То же . . . . .	0,63—0,75	54	90
		» » . . . . .	0,2—0,38	—	—

Сравнительные испытания проводились на образцах укороченного типа диаметром 5,53 мм, поверхность которых обрабатывалась вручную наждачной бумагой и электрополировкой. Чистота обработки определялась на профилометре. Точность изготовления образцов и условия испытания соответствовали требованиям ГОСТ. Примененный метод нагружения — чистый изгиб при вращении образца. Предел выносливости определялся на базе  $10^6$  циклов на 5—7 образцах.

Чтобы исключить влияние режима резания, образцы изготавливались по специальной технологии.

В последние четыре прохода при обточке снималась стружка толщиной 0,07—0,1 мм. После обточки следовала полировка наждачной бумагой. При этом удалялся слой толщиной 0,04—0,05 мм.

Образцы, предназначенные для электрополировки, изготавливались по такой же технологии, как и шлифованные наждачной бумагой. Однако в этом случае диаметр образцов был больше на толщину слоя металла, удаляемого электрополировкой. Толщина слоя, удаляемого электрополировкой, была нами выбрана равной глубине, на которую распространяется пластическая деформация при полировке наждачной бумагой.

Для обеих групп образцов чистота обработки поверхности была одинакова.

Результаты испытаний приведены в таблице.

Как следует из данных, приведенных выше, предел выносливости стали, определенный на электрополированных образцах, оказывается ниже, чем на полированных

шлифовальной бумагой, хотя чистота обработки поверхности при электрополировке значительно выше. Электрополированные образцы с чистой обработкой поверхности 0,16—0,20  $\mu$  имеют такой же предел выносливости, как образцы, шлифованные наждачной бумагой с чистой обработкой поверхности 0,45—0,75  $\mu$ .

С увеличением толщины снятого слоя при электрополировке предел усталости уменьшается. При удалении электрополировкой слоя толщиной 0,1 мм предел выносливости для стали с низким отпуском снижается на 13%, а при удалении слоя 0,05—0,06 мм предел выносливости снижается только на 6%.

На образцах, подвергнутых высокому отпуску, при удалении электрополировкой слоя толщиной 0,05—0,06 мм предел выносливости снижается на 10%. Более интенсивное снижение для стали с более пластичной структурой находится в согласии с выводами работы Ратнер и Захарова<sup>1</sup> о влиянии упрочнения на предел выносливости.

Таким образом, полученные данные показывают, что снижение предела выносливости для улучшаемых сталей при применении электрополировки для доводки поверхности связано с удалением электрополировкой упрочненного слоя, созданного в результате механической обработки, а наличием окислов на поверхности образцов, как это предполагает Драйгер<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> С. И. Ратнер и И. И. Захаров, Заводская лаборатория, XIV, 10, 1241 (1948)

<sup>2</sup> Д. А. Драйгер, Вестник машиностроения, 4 (1950).

# ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Л. А. ГОНЧАРСКИЙ

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ИНДИКАТОРЫ МАЛЫХ СМЕЩЕНИЙ

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к использованию в лабораторной и контрольно-измерительной аппаратуре электронных индикаторов малых смещений, что объясняется высокой чувствительностью, выгодными динамическими характеристиками и стабильностью работы этих приборов.

К индикаторам этого типа относятся вакуумные электронные приборы с подвижным электродом, перемещаемым в результате внешнего механического воздействия — термоэлектронные и газоразрядные. Действие первых основано на управлении термоэлектронным током посредством смещения подвижного электрода прибора. В газоразрядных индикаторах используется зависимость падения напряжения при тлеющем разряде и зажигающего напряжения при импульсном разряде от изменения геометрических размеров разрядного промежутка внутри прибора, наполненного разреженным газом.

Возможность использования вакуумного прибора с плоским накаленным катодом для преобразования малых смещений подвижного анода в электрические сигналы была показана нами [1] в 1935 г. Принципиальная схема этого первого диодного индикатора изображена на рис. 1. Плоский анод 1 укреплен параллельно катоду 2 на рычаге 3, проходящем сквозь эластичную стенку 4 резервуара прибора.

Этот индикатор имеет высокую токовую чувствительность, которая определяется

$$\psi = \frac{2A \cdot S \cdot V_a^{3/2}}{a^3} \text{ а/см,}$$

где  $a$  — расстояние между электродами,  $S$  — поверхность электродов,  $A$  — коэффициент, равный  $2,34 \cdot 10^{-6}$ ,  $V_a$  — анодное напряжение.

Задавшись следующими условиями:  $S = 0,25 \text{ см}^2$ ,  $a = 0,05 \text{ см}$ ,  $V_a = 30 \text{ в}$ , получим чувствительность порядка  $\psi \approx 1 \text{ а/см}$ . Чувствительность по напряжению при тех же условиях оказывается относительно невысокой, порядка сотен вольт на

сантиметр, причем возможности ее повышения довольно ограничены.

Указанная особенность диодных индикаторов побуждает использовать их для работы на нагрузку, сопротивление которой меньше внутреннего сопротивления датчика или приближается к нему, например,

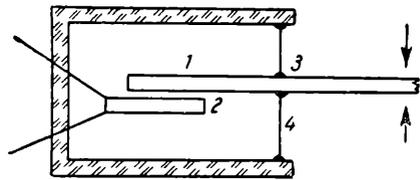


Рис. 1. Принципиальная схема диодного индикатора

шлейфовый осциллограф или чувствительный гальванометр постоянного тока.

Нелинейность вольтамперной характеристики описанного варианта датчика заставляет пользоваться в этих схемах симметричным двуханодным индикатором, по-

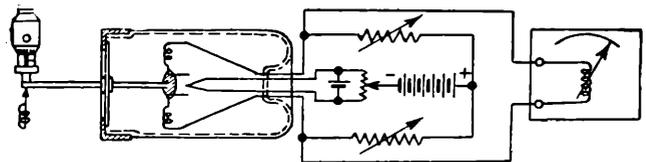


Рис. 2. Схема включения симметричного двуханодного индикатора

казанным схематически вместе с мостовой схемой на рис. 2.

Ганном [2], а также Греховой и Васильевым [3] показано, что включение в диагональ моста порtatивного микроамперметра позволяет осуществить высокочувствительный микрометр, надежно действующий без усиления; цена деления такого микрометра оказывается порядка одной десятой микрона. При смещениях, не превышающих одной десятой доли зазора между электродами, характеристика двуханодного датчика, включенного в мостовую схему, отклоняется от линейности не более чем на 1% максимального отклонения.

Изучение термоэлектронных индикаторов показало, что единственно возможный путь

повышения чувствительности по напряжению сводится к созданию специальных систем электродов, позволяющих получить необходимое усложнение размеров и формы электрического поля датчика.

Укажем несколько эффективных приемов повышения чувствительности по напряжению термоэлектронного индикатора малых смещений. Первый из них основан на использовании сеток, размещаемых между анодом и катодом [4, 5]; второй — на перемещении в однородном поле очень тонкого катода непосредственного накала [6, 7]; третий — на использовании гребенчатых электродов, позволяющих эффективно регулировать напряженность электрического поля в непосредственной близости от накаленного катода [7].

В датчиках первой из этих групп между катодом и анодом обыкновенно встроена сетка, как, например, в вибротроне [8], нашедшем довольно широкое применение в измерительных и контрольных установках (этот прибор обладает совершенно равномерной частотной характеристикой для всего диапазона звуковых частот).

Принципиальная схема датчика с подвижным анодом и неподвижной сеткой показана на рис. 3, а на рис. 4 — схема

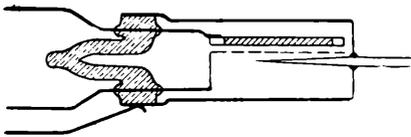


Рис. 3. Принципиальная схема индикатора с подвижным анодом и неподвижной сеткой

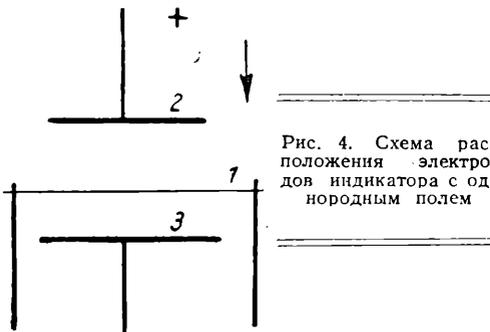


Рис. 4. Схема расположения электродов индикатора с однородным полем

датчика с однородным полем. Действие последнего основано на перемещении очень тонкого нитевидного катода непосредственного накала *1* в однородном поле, образованном плоскими параллельными электродами *2* и *3*. Электрод *2* соединяется с положительным, электрод *3* — с отрицательным полюсом анодной батареи. Катод *1* присоединяется к средней части батареи. Пока катод находится в области электрического поля, потенциал которого ниже потенциала всех участков катода, анодный ток датчика оказывается равным нулю. Перемещая катод по направлению к аноду, мы обнаружим появление анодного тока, как только катод приблизится к эквипотенциальной поверхности электрического поля,

потенциал которой равен потенциалу отрицательной части катода. Дальнейшее перемещение катода по направлению к аноду приводит к быстрому нарастанию анодного тока.

Датчики с однородным полем по токовой чувствительности значительно уступают диодным термоэлектронным датчикам, но зато значительно превосходят их по своей чувствительности по напряжению.

Чувствительность по напряжению индикаторов с однородным полем выражается приближенным соотношением

$$\varphi = \frac{V_a}{b},$$

где  $V_a$  — напряжение анодной батареи,  $b$  — расстояние между катодом *1* и электродом *3*, см. Примем  $V_a = 300$  в и  $b = 0,03$  см, тогда получим чувствительность порядка

$$\varphi \approx 10\,000 \text{ в/см.}$$

Для улучшения динамических характеристик индикатора перемещение тонкого катода непосредственного накала относительно плоских электродов целесообразно заменить перемещением электродов относительно катода. В этом случае плоские электроды соединяются друг с другом при помощи изоляторов и прикрепляются к рычагу, передающему смещения внутри датчика через эластичную стенку прибора.

Использование в датчике с однородным полем экономичных катодов непосредственного накала позволяет применять менее напряженный тепловой режим по сравнению с диодным индикатором, а малая тепловая инерция тонкого катода — сократить длительность установления стационарного теплового режима после включения датчика.

Принципиальная схема индикатора с гребенчатыми электродами показана на рис. 5. Он состоит из катода *1* и находящихся на некотором расстоянии от него электродов *2* и *3*. Электроды изготавливаются из параллельных пластинок таким образом, что пластинки одного электрода

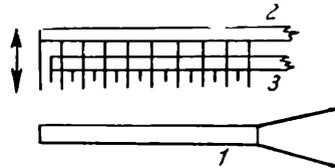


Рис. 5. Принципиальная схема индикатора с гребенчатыми электродами

могут двигаться (в направлении, показанном стрелкой) между пластинками другого электрода, не соприкасаясь с ними. Электроды *2* и *3* присоединены к полюсам, а катод *1* — к средней части анодной батареи.

Электрическое поле, получающееся в пространстве между электродами *2* и *3*, с одной стороны, и накаленным катодом, с другой, определяется тем, насколько

углублены в зазор между пластинками отрицательного электрода 3 пластинки анода 2. Пока пластины анода 2 утоплены между пластинами электрода 3, электрическое поле между катодом 1 и электродами 2 и 3 препятствует электронному току проходить к аноду. В этом положении электродов анодный ток индикатора оказывается равным нулю. Как только края пластин анода 2 выходят на уровень пластин электрода 3, действие тормозящего поля прекращается и начинает появляться анодный ток. Дальнейшее выдвижение пластин анода 2 из зазоров между пластинами электрода 3 приводит к быстрому нарастанию напряженности электрического поля у катода и соответствующему увеличению анодного тока.

Катод датчика с гребенчатыми электродами может быть плоским, подогреваемым, как в диодных датчиках; он может быть и тонким, непосредственного накала, как в датчиках с однородным полем.

Чувствительность индикатора с гребенчатыми электродами по току может превышать токовую чувствительность диодного датчика, а чувствительность по напряжению может получаться значительно больше соответствующей чувствительности других индикаторов малых смещений.

В последнее время возник интерес к электронным датчикам нового типа, так называемым газоразрядным индикаторам, представляющим собой двухэлектродные газоразрядные приборы с холодным катодом.

С использованием холодного катода связаны некоторые существенные преимущества. Устраняются потери времени на подготовку датчика к работе, что необходимо для установления стационарного теплового режима термоэлектронного датчика. Холодный катод позволяет сильно уменьшить размеры газоразрядного датчика, сделав его значительно меньше наиболее чувствительных по напряжению термоэлектронных датчиков.

Действие газоразрядных датчиков малых смещений основано на изменении режима газового разряда в зависимости от размеров разрядного промежутка между электродами. При малых смещениях подвижной детали индикатора можно получить значительные изменения напряжения или тока в приборе. В качестве индикаторов малых смещений могут быть использованы датчики тлеющего разряда и импульсные датчики с холодным катодом.

В двухэлектродных датчиках тлеющего разряда можно воспользоваться несколькими способами изменения размеров разрядного промежутка, позволяющими получить крутую характеристику зависимости падения напряжения на датчике от величины измеряемого смещения.

Наиболее простым является способ, основанный на изменении ширины зазора между электродами [9]. На рис. 6 показана типичная кривая [10, 11] зависимости напряжения при тлеющем разряде от расстояния между плоскими параллельными электродами. По оси абсцисс отложено относительное расстояние между электро-

дами, равное произведению этого расстояния  $d$  в сантиметрах, на давление  $p$  газа в миллиметрах ртутного столба; по оси ординат — падение напряжения на газоразрядном приборе.

Левая крутовосходящая ветвь характеристики соответствует так называемому затрудненному разряду; малые относительные

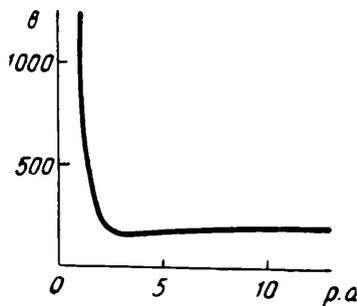


Рис. 6. Кривая зависимости напряжения при тлеющем разряде от расстояния между электродами

смещения подвижного электрода приводят в этой области к значительным изменениям разрядного напряжения. Для того чтобы использовать наиболее крутой участок характеристики, необходимо заставить разряд проходить по кратчайшему пути между электродами. С этой целью вся поверхность электродов, кроме участков, непосредственно примыкающих к разрядному промежутку, покрывается слоем изолятора.

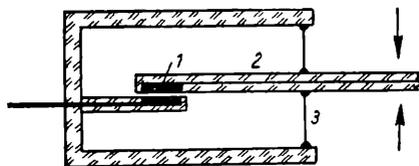


Рис. 7. Газоразрядный индикатор с регулируемым зазором между электродами

Так, например, в датчике с параллельными электродами, показанном на рис. 7, открытыми оставляются только поверхности электродов, образующие разрядный промежуток. Все остальные поверхности обоих электродов тщательно покрыты тонким слоем изолятора, предотвращающим огибающий разряд.

Действие газоразрядного датчика, показанного на рис. 7, сводится к следующему: смещение электрода 1, прикрепленного к рычагу 2, в направлении, показанном стрелкой, приводит к изменению напряжения на приборе при постоянном токе тлеющего разряда. Рычаг 2, проходящий сквозь эластичную мембрану 3, служит для передачи измеряемых смещений внутрь прибора.

Можно значительно сократить размеры датчика, используя для передачи смещений внутрь прибора узкую тонкостенную трубку, как показано на схеме газоразрядного датчика, основанного на изменении ширины щели, внутри которой проходит разряд (рис. 8). Электроды 1 и 2 заделаны в пластину изолятора 3. Па-

параллельно пластине 3 расположена пластина 4. Поддерживая силу тока при тлеющем разряде между электродами постоянной, мы обнаружим, что приближение пластины 4 к пластине 3 приводит

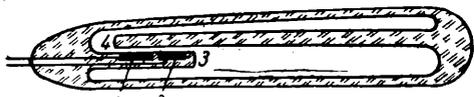


Рис. 8. Схема газоразрядного индикатора с регулируемой щелью

к возрастанию разности потенциалов между электродами 1 и 2. Датчик при работе закрепляется жестко со стороны электродов, а конец трубки, служащей резервуаром, в котором укреплена пластинка 4, сочленяется с объектом измерения.

На рис. 9 показан другой вариант датчика очень малого размера, основанного на том же принципе. В стенке очень узкой

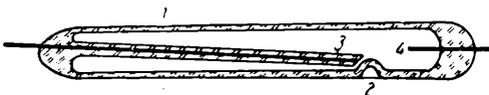


Рис. 9. Схема портативного газоразрядного индикатора

тонкостенной и короткой трубочки 1 сделана вмятина 2. Почти вплотную к вмятине подведен электрод 3, оплавленный по всей поверхности стеклом (кончик электрода и стекло на конце косо сошлифованы). Вторым электродом 4 впаян в трубку с другой стороны. Один конец датчика жестко закрепляется, а другой подвергается смещению. При изгибе трубчатого резервуара изменяется ширина щели между электродом и стенкой, а с нею и величина падения напряжения при тлеющем разряде.

Действие импульсного датчика с холодным катодом 1 основано на изменении разрядного напряжения на датчике в зависимости от расстояния между электродами.

Схема импульсного индикатора аналогична схеме датчика тлеющего разряда. Для управления разрядным напряжением в индикаторах, схематически показанных на рис. 8 и 9, можно использовать также изменение ширины щели, в которой вспыхивает разряд.

<sup>1</sup> Л. А. Гончарский. Авторское свидетельство 78940 от 14 декабря 1948 г.

В импульсном газоразрядном датчике, в отличие от индикатора тлеющего разряда, измерение смещения осуществляется путем определения амплитудной величины напряжения, при котором зажигается разряд. Для измерения смещения необходимо периодическое и достаточно частое зажигание индикатора. На рис. 10 показана схема релаксационного генератора, роль разрядника в котором играет импульсный датчик с холодным катодом.

Амплитуда колебаний напряжения на емкости определяется напряжением зажигания индикатора, зависящим в свою очередь от величины измеряемого смещения.

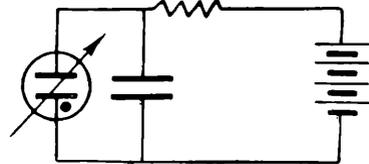


Рис. 10. Схема релаксационного генератора

Для газоразрядных индикаторов характерно относительно высокое рабочее напряжение и малый ток. Эта особенность обуславливает их малую чувствительность по току и ограничивает возможность усовершенствования только в направлении повышения чувствительности по напряжению.

Анализ характеристик тлеющего и импульсного разрядов говорит о возможности повышения чувствительности по напряжению газоразрядных индикаторов до величины, сравнимой с чувствительностью лучших термоэлектронных датчиков.

В таблице даны примерные значения чувствительности по напряжению, вычисленные для основных типов электронных индикаторов малых смещений.

Типы индикаторов	$\mu\text{г/м}$
Диодные термоэлектронные . . . . .	$5-8 \cdot 10^2$
Термоэлектронные с однородным полем . . . . .	$0,5-1 \cdot 10^4$
Термоэлектронные с гребенчатыми электродами . . . . .	$1-5 \cdot 10^4$
Газоразрядные . . . . .	$0,1-2 \cdot 10^4$

## ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Гончарский, Бюллетень изобретений, 7 (1936).
- Р. Ганн, Журнал оф Эпплайд Механик, 7, А-49, 2 (1940).
- М. Т. Грехова и Р. П. Васильев, Заводская лаборатория, XII, 9-10 (1946).
- Ф. Олсон, Журнал оф Акустикл Сосайти, 19, 307, 2 (1947).
- Р. С. Люис, Журнал оф Акустикл Сосайти, 22, 357, 3 (1950).
- Л. А. Гончарский, Бюллетень изобретений, 3 (1950).
- Л. А. Гончарский, Бюллетень изобретений, 1 (1950).
- Ревью оф сайнтифик Инструментс, 19, 926, 12 (1948).
- Л. А. Гончарский, Бюллетень изобретений, 6 (1950).
- Д. А. Рожанский, Физика газового разряда, ОНТИ, М.—Л. (1937).
- Л. А. Гончарский, Электричество, 1, 81, (1952); там же, 6, 62 (1952).

Б. А. МЕЙСНЕР

## ИЗ ПРАКТИКИ РАБОТЫ С БОЛЬШОЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ УСТАНОВКОЙ ТИПА ИМАШ-КБ2

(Всесоюзный научно-исследовательский институт железнодорожного транспорта)

Практика работы с большой поляризационной установкой типа ИМАШ-КБ2 для исследования напряжений<sup>1</sup> показала, что эта установка вполне отвечает своему назначению и позволяет вести разнообразные исследования на прозрачных моделях.

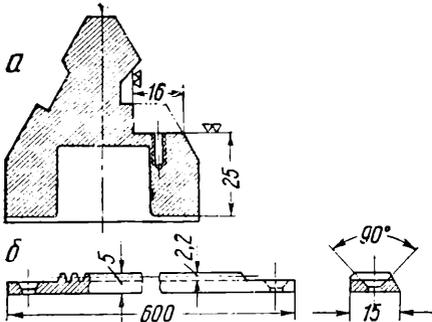


Рис. 1. Усовершенствования призмы оптической скамьи:

а — новая форма паза для крепления держателя; б — зубчатая рейка (число зубьев 245, модуль — 1)

Обладая хорошими техническими данными и обеспечивая высокое качество исследований, установка достаточно проста и надежна в эксплуатации. Удобно универсальное нагрузочное устройство, допускающее при неизменной нагрузке плавное вертикальное и горизонтальное перемещение нагруженной модели в плоскости, перпендикулярной оптической оси.

Вместе с тем опыт работы показал, что отдельные узлы установки могут быть сделаны еще более удобными и надежными. К числу таких улучшений относится установка кремальеры для плавного перемещения зеркальной фотокамеры вдоль оптической скамьи при наводке на фокус. Для этого в призме оптической скамьи (по всей ее длине) изменяется форма паза для крепления держателей, как показано на рис. 1, а.

На образованной площадке в задней половине скамьи укрепляется рейка (рис. 1, б). В конце держателя фотокамеры закрепляется шестерня (рис. 2, а) с рукояткой, для чего в стенке держателя делается отверстие и ставится накладка (рис. 2, б).

Ставить кремальеру для передвижения держателя объектива нецелесообразно, так как при работе удобно быстро переходить от изображения, сфокусированного на матовом стекле фотокамеры, к резкому изображению на экране установки. В этом случае держатели анализатора и затвора, хорошо закрепленные на скамье, являются упорами для быстрой перестановки объектива, причем между держателями анализатора и объектива помещается стержень (или трубка) определенной длины, укладываемый на горизонтальную площадку, образуемую в скамье для установки рейки.

Следует сделать более надежным крепление к соответствующим держателям стержней, на которых установлены анализатор, объектив и затвор. Для этого, во-первых, маленький винт со шлицем для отвертки надо заменить винтом с резьбой М6 с большой цилиндрической накатанной головкой и, во-вторых, сами стержни сделать с упорами (рис. 3), предупреждающими просадку стержней в держателе и задевание за скамью при передвижении. Желательно увеличить слишком малую скорость подъема каретки нагрузочного стола (0,5 мм за один оборот маховика), для чего вертикальный ходовой винт следует сделать с двухзаходной резьбой.

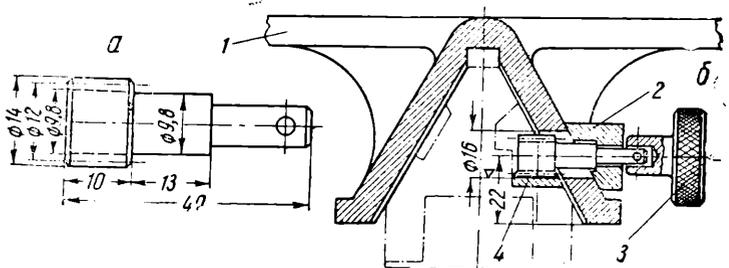


Рис. 2. Устройство для передвижения рейки:

а — шестерня (число зубьев 12, угол зацепления 20°); б — положение шестерни в задней части держателя фотокамеры; 1 — держатель фотокамеры; 2 — накладка; 3 — рукоятка; 4 — рейка

Для отсчета горизонтального перемещения каретки нагрузочного стола к ней необходимо прикрепить шкалу с делениями через

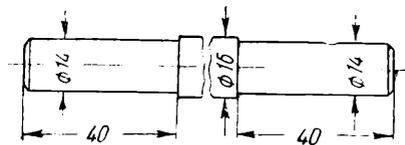


Рис. 3. Стержень с упорами

1 мм (например из ленты стальной рулетки). Подобным образом можно сделать и шкалу, расположенную вдоль оптической скамьи.

<sup>1</sup> Н. И. Пригоровский и М. Ф. Бокштейн, Заводская лаборатория, XV, 3 (1949).

После простой тарировки шкала позволяет быстро устанавливать оптику для получения изображения с нужным увеличением.

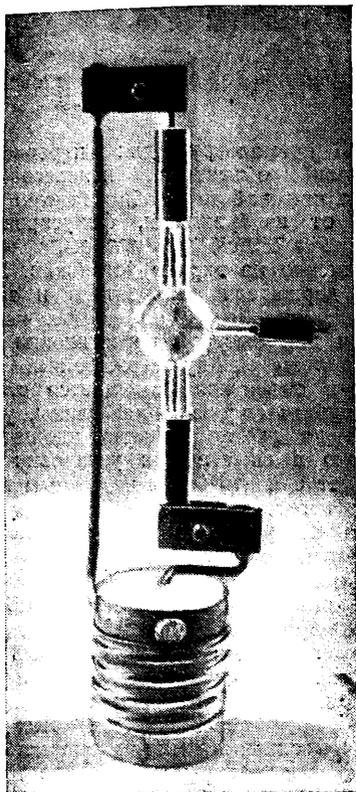


Рис. 4. Крепление лампы в переходном держателе

С целью повышения устойчивости установки ее следует расположить на каркасе, сваренном из швеллеров № 10 и прикрепленном к полу. На том же каркасе должны размещаться рельсы для передвижения большого и малого столов, а также опорная плита нагрузочного стола. Устойчивость большого стола с оптической скамьей можно повысить приваркой к ножкам его двух наклонных пересекающихся в середине распорок из стальных труб диаметром 27/33 мм. Каждая

из распорок соединяет левую заднюю ножку стола с правой передней и наоборот.

При больших нагрузках на модель стол нужно прикрепить к опорной плите или нагрузить нижнюю полку его достаточно большим грузом.

В заключение отметим, что затруднения, возникающие при переходе от ртутной лампы старого типа к выпускаемой в настоящее время лампе, не имеющей цоколя с резьбой, легко устранить, применяя переходной держатель, показанный на рис. 4. Этот держатель изготовляется из медной проволоки диаметром около 4 мм, прикрепленной к стандартному цоколю (от старой лампы). Зажимы для лампы делаются из латунных пластинок толщиной около 5 мм, все соединения стоек с зажимами и цоколем выполняются пайкой медью (пайку к доньшку цоколя можно сделать оловом). После монтажа стоек внутренность цоколя заливается гипсом или просеянным алебастром; стойка, припаянная к доньшку цоколя, и самое доньшко предварительно покрываются электроизоляционным лаком.

Зажигание лампы легко осуществляется при подаче к третьему электроду напряжения высокой частоты, для чего можно использовать портативный прибор типа Д'Арсонваля, применяющийся обычно для медицинских целей. Высокочастотный провод подводится к электроду лампы через толстостенную фарфоровую трубку, вставленную в отверстие 4—5 мм в стенке фонаря. Снаружи этот проводник надо согнуть в виде крючка, на который для зажигания лампы свободно накладывается конец высокочастотного провода от прибора ДМП-5. Прикосновение руками к этому проводу вызывает сильную боль, поэтому все манипуляции с проводом могут производиться лишь при выключенном приборе или с помощью держателя с рукояткой не короче 250 мм из сухого дерева или эбонита. Искрение в местах прохода трубки через металлические стенки фонаря не имеет значения. Надо следить, однако, за тем, чтобы высокочастотный провод не касался металлических частей и других предметов, так как изоляция его легко пробивается и электрические потери могут стать очень большими.

Г. З. ЗАЙЦЕВ

## ЗАЩИТНОЕ ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ МАЯТНИКОВЫХ КОПРОВ

(Центральный научно-исследовательский институт технологии и машиностроения)

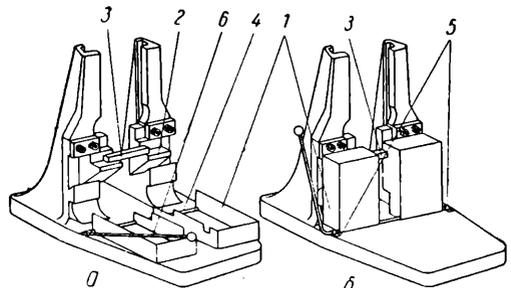
Обычно куски образца, разрушенного ударом маятника, пролетают за копер, в направлении удара. Однако при испытании закаленных высокопрочных образцов обломки могут отлететь в стороны от копра, а также и в сторону, противоположную направлению удара маятника. Работа на копре в этих случаях опасна как для обслуживающего копра, так и для окружающих, а кроме того, возможно повреждение осколками находящихся вблизи приборов и других предметов. Обычное деревянное ограждение, устанавливаемое за копром в направлении удара, в данном случае не является защитой.

Для предохранения от несчастных случаев при испытаниях высокопрочных образцов используется специальное приспособление, простое в изготовлении и надежное в работе и исключающее возможность вылета осколков в стороны от копра.

Приспособление, изображенное схематично на рисунке, представляет собой два металлических кожуха 1, охватывающих опоры копра 2 с уложенным на них образцом 3. Кожухи изготавливаются из листовой стали толщиной 2—3 мм и привариваются к прутку 4, являющемуся осью при их повороте. Поворотная ось 4 укрепляется на осно-

вании копра накладками 5, в которых и осуществляется вращение приспособления.

Пользование защитным приспособлением не вызывает никаких осложнений в работе на копре. Для установки образца поворотом рукоятки 6 кожухи отводятся от опор. Затем



Устройство защитного приспособления:  
а — приспособление открыто; б — приспособление закрыто

обратным поворотом рычага кожухи переводятся в положение, при котором опоры с лежащим на них образцом оказываются закрытыми. После этого работа на копре проводится в обычно установленном порядке.

С. Н. БЫТКО

## ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ БОЛТОВ И ЗАКЛЕПОК НА РАЗРЫВ

В последнее время все шире распространяются испытания болтов на разрыв с первоначально заданным перекосом, который обычно колеблется от 0 до 8°. Однако существующие приспособления для проведения подобных испытаний позволяют испытывать относительно длинные болты.

Для испытания коротких болтов нами сконструированы, изготовлены и опробованы приспособления, представленные на рис. 1, а и б.

Специальная гайка 1 со срезанным торцом, изготовленная из твердой стали, может служить для испытаний значительного количества болтов диаметром не более 10 мм. Для облегчения удаления разрушенного остатка болта из этой гайки резьбу болта следует обработать таким образом, чтобы гайка свободно навинчивалась на болт без применения ключей. При испытании болтов

диаметром более 10 мм эта гайка, как показывает опыт, свободно не свинчивается с остатка болта. Поэтому для испытаний таких болтов целесообразно изготовить шайбы со скошенным на заданный угол торцом, а вместо специальной гайки применить две серийные гайки или одну гайку по нормали 1419С-18. При таком методе проведения испытаний твердая шайба может эксплуатироваться весьма продолжительное время.

При конструировании приспособлений необходимо учитывать также, чтобы толщина стенки 2 была как можно меньше, однако прочность ее на срез, с учетом изгибающего момента, должна, естественно, быть больше прочности испытываемого болта.

На рис. 2 графически показаны результаты испытаний болтов диаметром 10 мм с

первоначальным перекосом  $8^\circ$ , изготовленных из металла 29 плавков термически обработанной стали марки 30ХГСА (кри-

образцов, вырезанных из металла тех же плавков стали 30ХГСА (кривая 2). Как видно из рис. 2, предел прочности болтов при испытании их с перекосом  $8^\circ$  оказывается почти во всех случаях повышенным по сравнению с пределом прочности гладких гагаринских образцов. Однако разброс значений настолько велик, что вряд ли представляется возможным установить четкую зависимость.

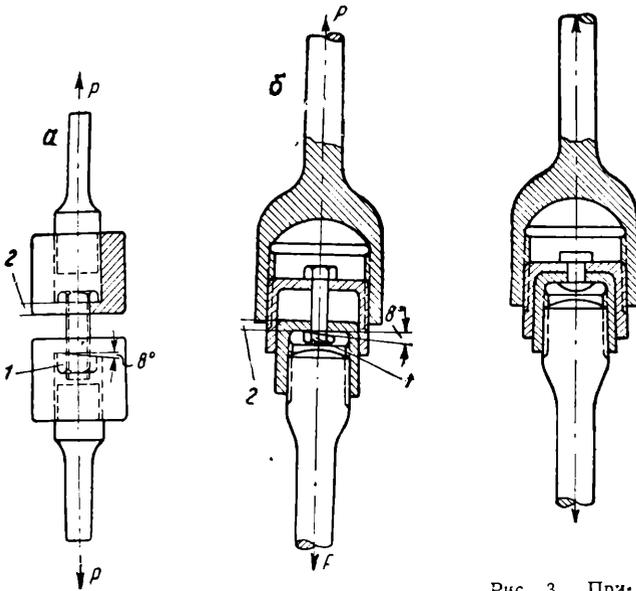


Рис. 1. Приспособления для растяжения болтов

Рис. 3. Приспособление для растяжения заклепок

Следует иметь в виду, что бывают и такие случаи, когда предел прочности гладких гагаринских образцов ниже, чем допускаемый, а предел прочности при разрыве болтов с перекосом находится в пределах допусков (на рис. 2 плавки 1 и 2, находящиеся между линиями А и Б).

На рис. 3 приведена конструкция приспособления для испытания заклепок на раз-

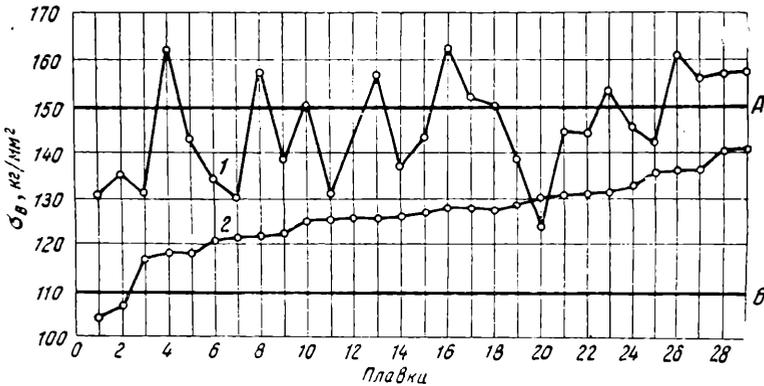


Рис. 2. Предел прочности болтов при испытании их на растяжение с перекосом  $8^\circ$  и гагаринских образцов 29 плавков стали 30ХГСА

вая 1). Испытания проведены с помощью описанных приспособлений. Там же приведены результаты испытаний гагаринских

рив. Конструкция этого приспособления мало отличается от приспособлений, представленных на рис. 1.

Р. М. МХИҚЯН

## ПРИБОР ДЛЯ ЗАМЕРА УГЛОВ ЗАКРУЧИВАНИЯ ПРИ КРУЧЕНИИ ОБРАЗЦА

(Испытательная станция Института сооружений Академии наук Армянской ССР)

При экспериментальном определении крутильной жесткости измеряют угол закручивания образца под действием заданного крутящего момента.

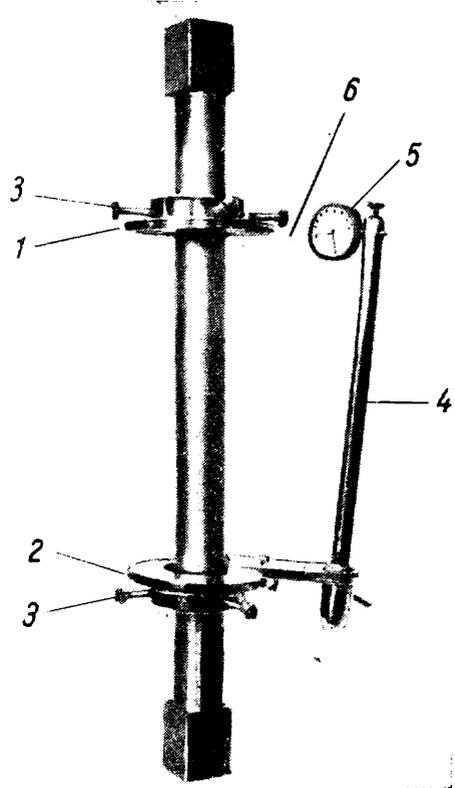
Описанный ниже прибор отличается тем, что им можно измерять углы закручивания образцов любого поперечного сечения и любых размеров. Прибор (см. рисунок) устанавливается непосредственно на образце. Он состоит из двух дисков 1 и 2, которые закрепляются на образце при помощи четырех зажимных винтов 3. Четыре точки зажима позволяют закреплять диски на образцах любого поперечного сечения. Нижний диск снабжен штативом 4, на котором на уровне верхнего диска и по касательному направлению к нему устанавливается циферблатный индикатор 5. Измерительная ножка индикатора связывается с диском нитью 6. Следует отметить, что нить обязательно должна иметь большую упругость (естественный шелк, тонкая стальная проволока), иначе индикатор зафиксирует и деформацию самой нити.

Для сохранения постоянного направления нити во время нагружения образца верхний диск имеет канавку. При нагружении образца крутящим моментом диски прибора на участке между точками их закрепления поворачиваются относительно друг друга на угол, равный углу закручивания образца. Этот угол определяется по показанию индикатора, измеряющего линейные деформации с точностью до  $10 \mu$ .

В случае применения диска диаметром 100 мм и расстояния между дисками 250 мм прибор позволяет измерять угол закручивания с точностью 0,68 (0,0002 радиана).

Прибор применяется в Институте строительных материалов и сооружений АН Армянской

ССР при испытании на кручение стальных, бетонных и каменных образцов сложных профилей.



Прибор для замера углов закручивания образцов

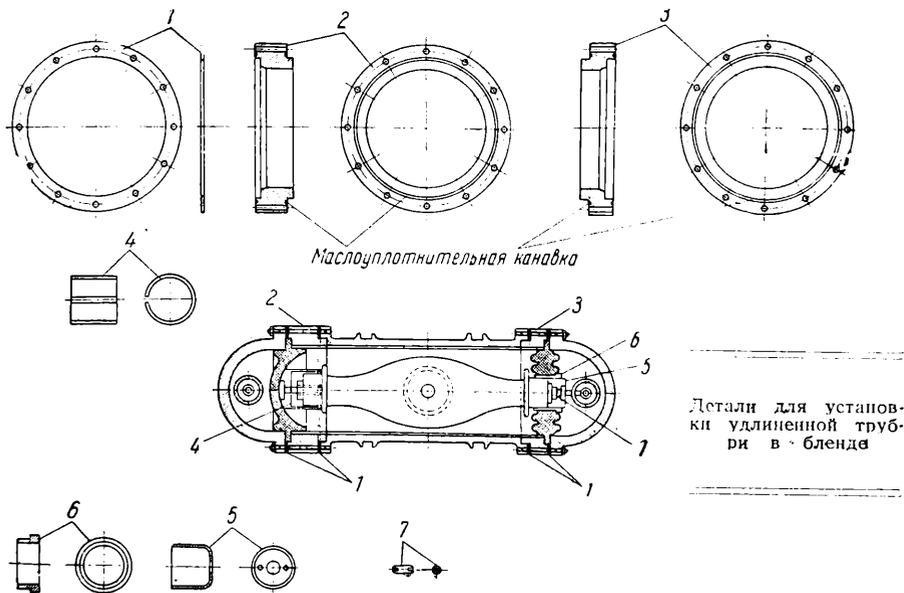
Следует отметить, что прибор прост по своей конструкции и может быть изготовлен силами лабораторных мастеров.

А. А. БАСОВ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЛЕНДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО АППАРАТА ДЛЯ УСТАНОВКИ УДЛИНЕННОЙ ТРУБКИ

Бленда рентгеновского аппарата может быть приспособлена для установки в ней рентгеновской трубки большего размера по сравнению с трубкой, для которой предназначена данная бленда<sup>1</sup>.

ми 1 две распорные втулки 2 и 3. Крепление втулок к бленде осуществляется стальными шпильками. На одном конце трубки устанавливается медная промежуточная втулка 4. С другого кон-



Для этого на внутреннюю поверхность бленды устанавливается свинцовый лист толщиной 2,5 мм. Из силумина изготовляются и устанавливаются в бленде (см. рисунок) между резиновыми прокладка-

ца трубки монтируется контактное гнездо 5, установленное, в свою очередь, в центрирующей бакелитовой втулке 6, а также устанавливается контактная шпилька 7.

В случае необходимости все указанные детали из бленды удаляются и бленда может снова работать на предназначенных для нее трубках.

<sup>1</sup> Описываемый способ перестройки бленды предложен и осуществлен А. П. Дорогунцовым.

К. С. КУТАТЕЛАДЗЕ, К. А. КИНКЛАДЗЕ и А. А. ЧУПРИН

## КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ЗАТВОРЕНИИ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

(Грузинский ордена Трудового Красного Знамени политехнический институт им. С. М. Кирова)

При исследовании свойств вяжущих материалов широкое применение нашел метод калориметрического измерения тепловых эффектов затворения и схватывания.

Сконструированный авторами калориметр для целей изучения теплоты гидратации вяжущих материалов является дифференциальным с изотермической оболочкой<sup>1</sup>. Тепловые эффекты фиксируются в

нем при помощи термобатарей. Прибор удобен в работе и обладает значительной точностью.

В термостате 1 емкостью 70 л (рис. 1) (температура воды измеряется термометром 2 Бекмана) на разъемных хомутах 3 подвешены два одинаковых дюаровских сосуда 4, внутри которых помещены калориметрические сосуды 5. Термостат снабжен нагревателем 6 и холодильником 7. Постоянство температуры в термостате

<sup>1</sup> М. М. Попов, Термометрия и калориметрия. ОНТИ, Госхимтехиздат (1934).

достигается ртутно-толуоловым регулятором 8, дающим точность до  $0,001^\circ$ . Выравнивание температуры в термостате производится мешалкой 9 с двумя лопастями.

Внесение испытуемого материала в калориметрический сосуд осуществляется при помощи специальных реакционных

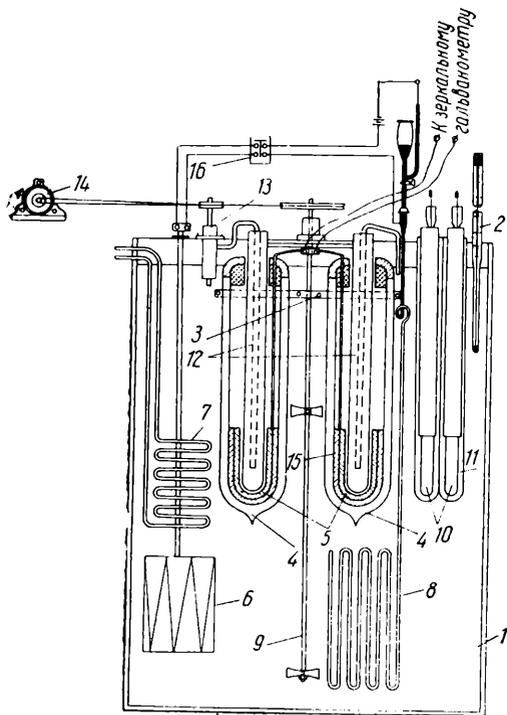


Рис. 1. Схема установки в собранном виде

пробирок 10, которые помещены в латунные цилиндры 11, находящиеся в термостате.

Для ускорения приведения калориметрической системы к равновесному состоянию применяется следующее устройство: в калориметрические сосуды опускаются латунные трубки (нагреватели) 12, в которых посредством насоса 13 создается циркуляция воды термостата.

Изменение теплового эффекта фиксируется зеркальным гальванометром М-21. Привод мешалки и насоса осуществляется общим мотором 14 мощностью 70 вт (3000 об/мин).

Калориметр состоит из двух по возможности равных сосудов, изготовленных из красной меди диаметром 30 мм, высотой 80 мм с толщиной стенок 6 мм, по образующей которых высверлены под углом в  $45^\circ$  60 отверстий диаметром 1,5 мм, глубиной 7 мм, расположенных в шахматном порядке. В эти отверстия вставляются спай термобатареи, изготовленной из медной и константановой проволоки сечением 0,2 и 0,3 мм соответственно, с общим сопротивлением 3,90 ом и длиной каждого элемента 500 мм.

После того как термобатарея собрана, спай покрываются тонким слоем бакелитового лака, обертываются алюминиевой

фольгой и плотно вставляются в высверленные отверстия. Этим создается хороший термический контакт между калориметрическим сосудом и спаями термобатареи. Далее калориметрические сосуды помещаются в одинаковые

по возможности сосуды Дюара емкостью 0,5 л. Пространство между стенками сосудов Дюара и калориметрического заливается химически чистым парафином 15. Сосуды Дюара скрепляются при помощи медного разъемного хомута 3. Вся система при помощи хомута крепится в термостате.

Поддержание температуры в термостате осуществляется толуоло-ртутным терморегулятором и реле 16, питаемым батарей (1,5 в — 50 а-ч). Терморегулятор состоит из тонкостенной согнутой спиралью стеклянной трубки длиной 3 м сечением 4 мм, заполненной толуолом. В расширенную часть трубки налита ртуть, которая соединяется с баллончиком для избытка ртути и с капилляром для регулирования контакта ртути с платиновой проволокой. Другой конец контакта впаян в расширенную часть трубки.

Рис. 2. Реакционные сосуды

Для внесения в калориметр материала, подлежащего испытанию, нами были сконструированы специальные реакционные сосуды (рис. 2), представляющие собой тонкостенные пробирки 1 длиной 100 мм с диаметром 16 мм. Конец пробирки соединяется с картонной трубкой 2, которая и является ее продолжением. Верхнее отверстие картонной трубки закрывается корковой пробкой 3, через отверстие которой вставляется приборчик 4 для высыпания с мешалкой 5. Нижнее отверстие приборчика закрывается тонкой алюминиевой фольгой 6.

После того, как в термостате достигнута рабочая температура, в калориметрические сосуды 5 (см. рис. 1) опускаются водяные нагреватели 12, в которых при помощи насоса 13 циркулирует вода, перекачиваемая из термостата.

Таким образом, калориметрическая система приобретает с течением времени постоянную температуру. Достижение равновесия фиксируется остановкой светового зайчика зеркального гальванометра, который в момент равновесия находится в нулевом положении. К этому времени реакционные сосуды 10 с материалом, подлежащим исследованию, помещенные в латунные цилиндры 11, приобретают температуру воды термостата. Установление равновесия калориметрической системы продолжается от 3 до 4 час. После того

## Воспроизводимость результатов определений теплот растворения

Вещество	№ опыта	Отклонение светового зайчика гальванометра, мм		Цена деления гальванометра, ккал	
		I сосуд	II сосуд	I сосуд	II сосуд
КСl (Теплота растворения 1 моля в 200 молях воды 11,216 ккал или 0,1864 г КSl в 9 мл воды выделяет 10,54 ккал)	1	218	209,5	0,04835	0,0504
	2	220	213	0,04791	0,0495
	3	222	207,5	0,04748	0,0508
Среднее		220	210	0,04749	0,0502
NaCl (Теплота растворения 1 моля NaCl в 200 молях воды 1,21 ккал или 0,1461 г в 9 мл воды выделяет 3,03 ккал)	1	57,5	53,5	0,0524	0,0567
	2	57,6	54	0,0526	0,0562
	3	57,4	53	0,0528	0,0572
Среднее		57,5	53,5	0,0527	0,0567

как равновесие достигнуто, нагреватели быстро вынимают из калориметрических сосудов и на место их опускают реакционные сосуды; при этом световой зайчик остается в нулевом положении, что показывает полное равенство температур между реакционными сосудами и калориметром. Далее, мешалкой 5 продавливается алюминиевая фольга и материал, подлежащий исследованию, высыпается в пробирку 1, в которой находится необходимое для реакции количество воды, и перемешивается в течение 5 мин. Получаемый при реакции тепловой эффект вызы-

вает повышение температуры и соответствующее смещение светового зайчика гальванометра.

Для определения цены деления шкалы гальванометра пользовались методом непосредственного определения теплоты растворения в воде хлористого калия, тепловой эффект которого известен, и полученные результаты сверяли по теплоте растворения хлористого натрия, тепловой эффект которого также известен.

Воспроизводимость результатов определений теплот растворения приведена в таблице.

И. Н. БУШМАКИН

## ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР

Для изучения равновесий жидкость—пар в системах с полной взаимной растворимостью компонентов в настоящее время в литературе описано очень много приборов, дающих возможность получать точные результаты. Для определения же равновесий в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов пользуются примитивным методом, заключающимся в том, что небольшую часть от значительного количества раствора отгоняют и проводят анализ дистиллята.

Недостаточная точность результатов такого исследования обусловлена тем, что между отгоняемым паром и кипящим раствором равновесие может и не установиться.

Нами разработан прибор (рис. 1, а), в котором устранены указанные недостатки. В сосуд 1 через сифон засасывают исследуемый раствор в таком количестве, чтобы уровень жидкости был на 2 см выше конца внутренней трубки. Сосуд теплоизолируют и через холодильник пускают ток холодной воды. Раствор интенсивно кипятят при помощи подведенного под сосуд 1 электронагревателя, при этом верхний кран 2 сосуда 1 открыт, а нижний 3 закрыт. После удаления воздуха из верхней части сосуда открывают нижний кран 3, а верхний 2 закрывают. Пары теперь поступают в сосуд 4 и после образования в нем жидкости барботируют через нее, превращая жидкость в эмульсию:

После того как в сосуде 4 жидкость дойдет до сливной трубки, вся эта жидкость выпускается через кран 5. Это отбросная жидкость, в ней содержатся загрязнения, бывшие на стенках прибора. После этой операции уменьшением нагрева сосуда 1

новесным с кипящим там раствором. Соотношение размеров сосудов 1 и 4 можно изменять в широких пределах.

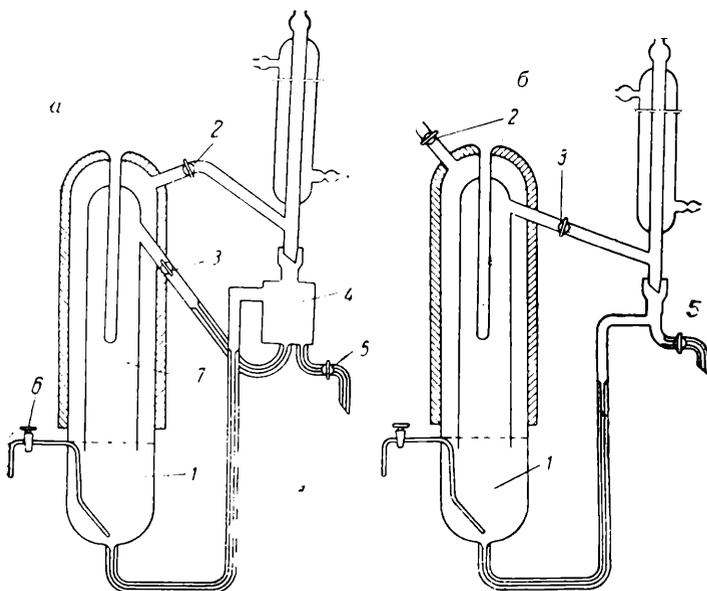
Степень дисперсности эмульсии в сосуде 4 зависит от природы компонентов раствора. В некоторых случаях эмульсия получается плохой, тогда в сосуд 4 через холодильник следует ввести специально подобранный эмульгатор.

В случаях, когда не удается подобрать достаточно эффективный эмульгатор, мы пользуемся прибором, изображенным на рис. 1, б. Этот прибор отличается от приведенного на рис. 1, а отсутствием сборника конденсата. Работает он следующим образом. После того как через кран 2 из сосуда 1 выгнан воздух, открывают краны 3 и 5. Пар поступает в правую часть прибора, конденсируется и удаляется через кран 5. По удалении некоторого количества погона (отбросная жидкость) кран 5 закрывают и скорость кипения доводят до 100—150 капель в минуту. Работающий прибор выдерживают 15 мин. до состояния равновесия. Затем через кран 5 отбирают пробу. Если для анализа требуется немного жидкости, то пробу отбирают сразу, а затем уже отбирают порцию кипящей жидкости. Если же для анализа требуется сравнительно много жидкости, то перед первой пробой отбирают порцию кипящей жидкости, затем небольшую порцию погона; прибор доводят до равновесия, снова отбирают порцию погона и т. д. После того как все порции погона взяты, снова берут пробу кипящей жидкости. В последнем случае состав погона относится к среднему составу кипящей жидкости.

Работа описанных приборов проверена на растворах, дающих гомогенный погон, и сравнена с работой прибора, описанного в статье Бушмакина и Воейковой<sup>1</sup>.

Оказалось, что прибор, изображенный на рис. 1, а, дает вполне точные результаты. Прибор, изображенный на рис. 1, б, дает даже при тщательной работе в единичных случаях не вполне точные результаты, т. е. требует постановки большего числа опытов для получения вполне воспроизводимых и надежных данных. К таким же выводам мы пришли, работая на системах, дающих гетерогенный погон, и сопоставляя серии опытов, проведенных на описанных здесь приборах.

<sup>1</sup> И. Н. Бушмакин и Е. Д. Воейкова, Журнал общей химии, 19, 1615 (1949).



Приборы для определения равновесия жидкость — пар

доводят число капель, падающих из капельницы, до 100—150 в минуту. Избыточная жидкость из сосуда 4 поступает через слив в сосуд 1.

Для правильной работы прибора необходимо, чтобы уровень жидкости в сосуде 1 все время был выше конца внутренней трубки 7. Как показывает опыт, между кипящим раствором и конденсатом равновесие достигается уже через 30—40 мин. (это зависит от емкости сосуда 4), но надежнее вести кипячение в течение 1,5 час. с момента установления постоянной скорости кипения.

По истечении указанного срока из сосудов 1 и 4 через краны 5 и 6 отбирают для анализа пробы. Кипячение при этом не прекращают. Если исследуется равновесие жидкость — пар в бинарной системе, то пробу из сосуда 4 принимают в охлажденную пробирку с притертой пробкой и делениями. Затем ее помещают в термостат, имеющий температуру, для которой известны составы равновесных слоев. После расслоения пробы отсчитывают объемы слоев и вычисляют содержание компонентов в смеси.

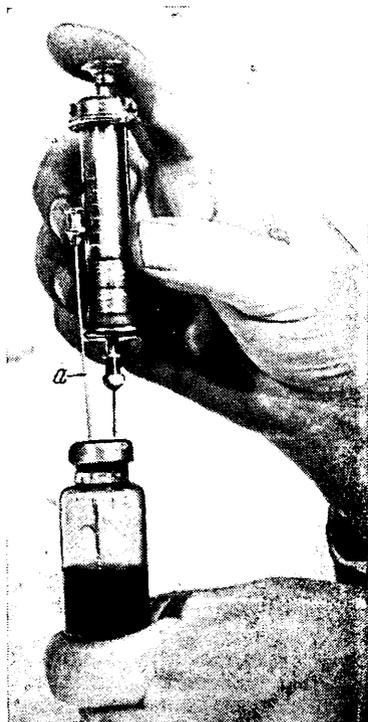
Внутренняя трубка 7 служит для предохранения уходящих из сосуда 1 паров от преждевременной конденсации. Пар, барботирующий через жидкость в сосуде 4, имеет высокую температуру. Это не должно смущать исследователя, так как холодильник является такой преградой, через которую пар из правой части прибора уйти не может, поступающий же в нее из кипятильника пар является рав-

Е. С. РОСКИН

## МЕТОД ЭКСПЕРИМЕНТИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ, ИСКЛЮЧАЮЩИХ ПОПАДАНИЕ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА

(Ленинградский текстильный институт им. С. М. Кирова)

Разрабатывая методику экспериментирования в условиях, исключающих контакт вещества с кислородом воздуха, мы использовали стандартные стеклянные банки, в которых обычно хранятся в сте-



рльных условиях пенициллин или стрептомицин. Эти банки герметично закрыты грибообразными пробками, изготовленными из особой эластичной резины. Вытес-

нение воздуха из банки и заполнение ее азотом или другим газом осуществляются с помощью обычного медицинского шприца с тонкой пустотелой иглой. В шприц набирают воду и после сквозного прокола пробки иглой нагнетают ее в банку (см. рисунок). Для удаления вытесненного воздуха, а затем и избытка нагнетаемой воды пробку прокалывают второй параллельной иглой. После заполнения банки водой вытаскивают первую иглу с шприцем и набирают в него азот или другой газ. Затем вторично прокалывают пробку и нагнетают газ, вытесняющий воду через иглу *a*. Благодаря высокой эластичности пробки и сжатию, которому она подвержена в горле банки, сделанные при проколах отверстия немедленно закрываются, изолируя содержимое банки от внешней среды. Наши опыты показали, что даже 10—15 и более проколов пробки обычной медицинской иглой не нарушают герметичности.

После заполнения банки газом, внутрь ее можно вводить шприцем любые жидкие вещества, включая эмульсии и суспензии. В случае необходимости из банки можно также отбирать с помощью шприца пробы, при этом параллельная игла должна быть соединена с сосудом, содержащим газ. Вместо стандартных банок можно пользоваться другими сосудами, снабженными отростками с такой же грибообразной пробкой.

Изложенная методика оказалась особенно удобной при изучении эмульсионной цепной полимеризации и сополимеризации, проводимой в атмосфере азота и других газов. Описанные приемы позволяют отбирать в любое время пробы образующихся латексов и дополнительно вводить необходимые жидкие вещества и газы при полном исключении введения в реакционную смесь кислорода воздуха.

# КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

*Методы ускоренного химического анализа*, Техническое управление Министерства геологии

Труды лабораторий, геологических управлений, трестов, экспедиций, партий, вып. 1, Госгеолиздат, 1951 г., 75 стр. Цена 4 р. 05 к.

Первый выпуск Трудов лабораторий геологических управлений, трестов, экспедиций и партий Министерства геологии содержит материалы совещания работников лабораторий по внедрению методов ускоренного химического анализа полезных ископаемых, происходившего в г. Новосибирске в 1951 г. Выпуск в основном посвящен применению ускоренных физико-химических методов анализа руд — полярнографическому и фотоколориметрическому, которые еще до настоящего времени недостаточно широко используются при исследовании минерального сырья.

В статье Д. П. Щербова, О. Н. Пашевкиной и В. П. Бакарасовой освещается опыт применения визуального полярнографического метода при массовом анализе руд, содержащих цветные металлы: медь, цинк, кадмий, свинец и олово.

Авторы совершенно правильно указывают на преимущество более простой и в то же время достаточно удобной в работе визуальной полярнографической аппаратуры при проведении массовых анализов. К сожалению, используемый ими полярнометр ППТ-2 охарактеризован недостаточно подробно, несмотря на то, что он относится к числу мало распространенных приборов этого рода и до сих пор еще нигде не был описан.

В статье даются рекомендуемые прописи хода анализа с указанием перечня необходимых реактивов. Однако этот порядок не везде выдержан. Так, например, при описании определения кадмия в пробах, содержащих более 0,1% меди, авторы почему-то ограничиваются лишь беглым указанием на возможность отделения меди с роданидом, но не дают описания самого метода.

Весьма ценны приводимые в статье указания об оправдавшей себя на практике новой организационной форме проведения массовых анализов бригадами, состоящими из двух человек. В таких бригадах повышается ответственность аналитиков за качество анализов, легко осуществляется перекрестный контроль путем взаимной проверки качества работы. Особый интерес представляют данные о производительности труда аналитиков при проведении массовых полярнометрических определений. Бригада из двух чело-

век в течение рабочего дня, при равномерном поступлении анализируемых проб, выполняет 70—80 определений на медь, цинк и кадмий и до 100 определений свинца, что соответствует увеличению производительности труда в три и даже в шесть раз по сравнению с производительностью при использовании обычных химических методов: при этом точность определений не снижается. Как показал опыт, стоимость проведения каждого такого определения снижается в 5—8, а в случае свинца даже до 12 раз, по сравнению с обычными методами.

В статье В. А. Борейской описывается практика применения полярнографического метода при проведении массовых определений меди, цинка, кадмия и никеля в сульфидных железных и силикатных рудах. Автор также отмечает преимущества применения в массовой работе визуального метода отсчета, при котором достигается такая же точность определений, как и при обычных химических методах анализа (в случае определения малых количеств цинка даже большая). Большой интерес представляет ранее нигде не встречавшееся указание о том, что при замене в электролите столярного клея агар-агаром наблюдается четкое разделение волн цинка и никеля, в результате чего возможно одновременное полярнографическое определение этих элементов в рудах.

Согласно данным, приводимым В. А. Борейской, производительность при работе полярнографическим методом равна 15—20 определениям цинка, меди или никеля в смену, т. е. ниже, чем в лаборатории Д. П. Щербова. Эта разница, возможно, связана не только с характером анализируемых объектов, но и с организацией труда.

В статье Д. П. Щербова, посвященной фотоколориметрии, дается обзор возможностей применения этого метода для ускоренного определения железа, ванадия, титана, кобальта, никеля и других элементов. На ряде конкретных примеров автор показывает преимущества фотоколориметрического метода (например, в случае анализа растворов, содержащих одновременно несколько окрашенных соединений). В конце статьи высказывается интересная мысль о необходимости создания атласа спектральных характеристик элементов в условиях проведения различных колориметрических реакций, что несомненно, должно облегчить рациональное применение фотоколориметров со светофильтрами при разработке новых ускоренных методов анализа.

Статья М. А. Попова, помещенная в сборнике первой, с отличием от статей

остальных авторов, рассматривает возможности разработки ускоренных определений обычными химическими методами путем проведения анализа из малых навесок. На основе большого экспериментального материала автор показывает, что применение навесок до 0,1 г дает возможность за счет ускорения разложения пробы, уменьшения времени, затрачиваемого на фильтрование и промывание осадков и т. д., сократить время, необходимое для анализа, в 3—4 раза и даже более при уменьшении затраты реактивов на каждое определение в 5—20 раз.

Предлагаемые методы рассчитаны на применение в условиях работы полевых лабораторий, однако значительная часть

их относится к разряду количественных и поэтому может быть рекомендована для применения в обычных стационарных лабораториях.

Таким образом и этот путь ускорения и удешевления стоимости производства анализов является перспективным и заслуживает самого серьезного внимания.

В целом весь выпуск хорошо отредактирован и может служить полезным пособием при выборе новых методов анализа полезных ископаемых.

В. И. ТИТОВ

(Бесоюзный институт минерального сырья)

### ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Колонка	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
----------	---------	--------	------------	-------------	--------------

№ 3, ст. В. В. Налимова и К. И. Ионовой

360	Правая	3 снизу	$A + \left(\frac{B}{\sqrt{6}}\right)^2 = C_1^2;$	$A^2 + \left(\frac{B}{\sqrt{6}}\right)^2 = C_1^2;$	Корр.
-----	--------	---------	--	--	-------

№ 7 ст. Н. М. Поповой, А. Ф. Платоновой, К. П. Леоновой, Л. В. Заславской и М. Ф. Рыбиной

778	Правая	24 снизу	вольфрама, ниобия и тантала.	вольфрама.	Авт.								
782	Таблица 6		<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>Fe</td> <td>Cr</td> <td>Fe</td> <td>Cr</td> </tr> </table>	Fe	Cr	Fe	Cr	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>Fe</td> <td>V</td> <td>Fe</td> <td>V</td> </tr> </table>	Fe	V	Fe	V	»
Fe	Cr	Fe	Cr										
Fe	V	Fe	V										

Ст. Р. С. Володарской

794	Левая, табл. 1	4 графа, 4—5 сверху	3,07 2,06	2,07 3,06	Корр. »
795	Левая	5 сверху	15,0 мл	15,0 г	Авт.

№ 8, ст. Д. П. Щербова

900	Левая	14—15 сверху	шлифующему	шифрующему	Ред.
910	Левая	6 снизу	$E - \frac{\lg}{i_d - i}$	$E - \lg \frac{i}{i_d - i}$	Корр.