

Пролетарии всех стран, соединяйтесь!

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

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

ОРГАН МИНИСТЕРСТВА
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

ДЕКАБРЬ
18-й ГОД ИЗДАНИЯ

ТОМ
XVIII

12

1952
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

СОДЕРЖАНИЕ

О развитии методов электронномикроскопического исследования в СССР.....	1411
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	
А. К. Бабко и С. С. Шановская — Применение фосфорномолибденового и кремнемолибденового комплексов для колориметрического определения фосфора и кремния.....	1417
В. А. Назаренко и Е. А. Бирюк — Колориметрическое определение кальция хлоранитом натрия.....	1425
В. П. Живописцев и М. Н. Челнокова — Количественное определение висмута с помощью диантипирилметана.....	1428
К. М. Попов — Определение суммы щелочей в металлическом магнии и его сплавах.....	1430
Г. Н. Подбельский — Количественный метод определения сравнительной окисленности каменных углей.....	1435
Т. Н. Кастерина и Е. Н. Федотова — Анализ синтетических смол и пластмасс с применением фталевого ангидрида.....	1439
Г. Н. Лебедева и Е. М. Гепштейн — Определение фенолов и оснований в каменноугольной смоле и продуктах ее переработки рефрактометрическим методом.....	1442
Н. П. Федоровская и А. А. Захарова — О применении скоростного микрометода определения углерода и водорода в твердых топливах.....	1446
А. В. Гранжан и Б. В. Волков — Определение серы в газообразных углеводородах.....	1448
И. Р. Силакова — Манометрический метод определения карбонатной углекислоты.....	1450
М. С. Ковтун и М. А. Виткина — Ускоренный газообъемный метод определения углерода в высокоуглеродистых материалах.....	1452
М. В. Бабаев — О влиянии внешних условий на точность определения углерода газометрическим методом.....	1455
Г. А. Певцов и Г. Н. Кошелева — Индикаторы в химическом анализе	1459
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
И. Г. Стоянова и А. И. Фример — Темнопольный метод в электронной микроскопии.....	1472
А. П. Гуляев и А. И. Гардин — Электронномикроскопическое исследование структуры стали с помощью кварцевых слепков.....	1474
А. И. Гардин — Новый способ приготовления объектов для исследования формы и размеров частиц с помощью электронного микроскопа	1478
В. Н. Верцнер — Электронографическая насадка для получения дифракции электронов в электронном микроскопе.....	1481
ОТВЕТЫ НА АНКЕТУ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	
Г. В. Спивак.....	1485
Д. С. Шрайбер и Н. С. Герчикова.....	1486
С. Л. Пупко.....	1488
XIV.....	1491
П. П. Будников и А. С. Беркман — Простой способ определения твердой, жидкой и газообразной фаз во влажных материалах.....	1493
В. Н. Свечников и З. Д. Панченко — Щелочной раствор пирогаллола для выявления цемента в структуре сталей и чугунов.....	1496
Д. Г. Курилех и Д. Я. Сиротенко — К методике измерения остаточных напряжений первого рода в холоднодеформированных и закаленных изделиях.....	1497
МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ	
П. С. Соколов — Об одном методе получения диаграмм истинных напряжений.....	1500
Б. Н. Уголев — О методе измерения остаточных напряжений в древесине.....	1505
М. П. Желдак и З. О. Княжичский — Методика испытания прочности шва сварных труб.....	1509
ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ	
М. М. Поташников и П. Н. Горелов — Лабораторная установка для ректификации высококипящих соединений.....	1513
Е. А. Божевольнов и В. В. Трусов — Ламповый усилитель для работы со стеклянным электродом.....	1516
Д. Д. Сесиашвили — Прибор для измерения высоты столбика жидкости в стеклянной трубке.....	1517
ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ И ОБМЕН МНЕНИЯМИ	
О методе оценки массовых испытаний листов на глубину выдавливания	
Н. А. Кукло.....	1518
Д. М. Слоним.....	1518
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ	
В. П. Петров — Рецензия на книгу Э. М. Бонштедт-Куплетской «Определение удельного веса минералов».....	1520
Авторский указатель.....	1521
Предметный указатель.....	1525

О РАЗВИТИИ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ В СССР

В директивах XIX съезда нашей партии по пятому пятилетнему плану развития СССР на 1951—1955 гг. указано: «...полнее использовать научные силы для решения важнейших вопросов развития народного хозяйства, обобщения передового опыта, обеспечивая широкое практическое применение научных открытий».

Одним из таких научных открытий, которое должно найти значительно более широкое практическое применение, чем это было до сих пор, является электронная микроскопия. Электронный микроскоп уже завоевал себе прочное место во многих областях научных и научно-технических исследований. В нашей стране работы по созданию отечественных электронных микроскопов начались еще до Великой Отечественной войны. Во время войны эти работы не прерывались, но с особой интенсивностью они развернулись в послевоенные годы, в соответствии с заданием первого Сталинского послевоенного плана восстановления и развития народного хозяйства СССР на 1946—1951 гг., которое гласило: «Организовать производство электронных микроскопов для внедрения их в научно-исследовательских институтах». Это задание было выполнено нашими научными институтами и нашей промышленностью.

За создание первых советских электронных микроскопов академик А. А. Лебедев, кандидат физико-математических наук В. Н. Верцнер и инженер-конструктор Н. Г. Зандин были в 1947 г. удостоены Сталинской премии. Модернизированные микроскопы системы А. А. Лебедева (магнитные, на 50 кВ) выпускаются сейчас серийно нашей промышленностью под маркой ЭМ-3.

За последние годы Министерством электропромышленности созданы электронные микроскопы следующих типов: малогабаритный электронный микроскоп на 50 кВ (МЭМ-50), универсальный магнитный электронный микроскоп на 100 кВ (УЭМ-100), электростатический электронный микроскоп на 50 кВ (ЭСМ-50), малогабаритный электростатический электронный микроскоп; кроме того, разработаны установки для приготовления препаратов (ВУП-1) и другие вспомогательные приборы.

Перечисленные выше советские электронные микроскопы обладают рядом ценных качеств. Например, универсальный микроскоп (УЭМ-100) дает возможность, кроме исследования объектов на просвет, наблюдать объекты в отраженных электронных лучах, получать, не нарушая вакуума в микроскопе, непрерывные увеличения от оптических (несколько сот раз) до сверхоптических (несколько десятков тысяч раз), изучать один и тот же участок объекта электронномикроскопическим и электронографическим методами, получать стереоснимки; малогабаритный электростатический электронный микроскоп по своим размерам близок к телевизору и предназначен для исследований, не требующих очень больших увеличений, а также для демонстрационных целей.

Уже теперь по оснащению электронными микроскопами СССР стоит на одном из первых мест в мире.

Параллельно с увеличением числа электронных микроскопов, внедренных в практику, получают у нас все большее развитие и работы по применению электронных микроскопов в различных областях науки и техники: физике, металлургии, органической, неорганической и физической химии, геологии, биологии.

Серьезное развитие электронной микроскопии в Советском Союзе как в области приборостроения, так и в области применения побудило редакцию нашего журнала организовать специальную анкету о применении электронной микроскопии к исследованию материалов.

Можно с удовлетворением отметить, что в ряде областей науки и техники методы электронной микроскопии завоевали себе прочное место и позволили получить ряд ценных результатов.

Так, в области физики можно отметить работы по применению электронного микроскопа для исследования структуры тонких слоев металлов, фотокатодов и поверхностей электродов, подвергнутых воздействию газового разряда, и работы по действию электронов на фотоэмульсию. При работе прямым методом (тонкие слои) и методом одноступенчатых кварцевых отпечатков (фотокатоды) были получены следующие новые результаты: показана зависимость структуры слоев толщиной от 20 Å до 1 μ от скорости испарения металла. Например, слои, образованные быстронапаренной сурьмой, обладают дендритной структурой, а слои, образованные медленно испаренной сурьмой, — поликристаллической.

Установлено различие между структурой кислородно-цезиевых, сурьмяно-цезиевых и висмута-цезиевых катодов, обнаружена связь между структурой катода и его чувствительностью (чувствительные катоды обладают высокодисперсной однородной поверхностью), выяснен характер изменения структуры в процессе изготовления какого-либо из указанных видов катодов. Выявлены структурные изменения на поверхности электродов из различных металлов, подвергнутых воздействию разряда, и в связи с этим разработан ценный метод бескоррозийного травления металлов в газовом разряде, который должен привлечь внимание всех металлургов. Работы по действию электронов на фотоэмульсии привели к установлению отступления от закона взаимности, а также к разработке высокочувствительных и контрастных электронографических пластинок.

Большое число работ по применению электронного микроскопа, давших интересные результаты, можно отметить в области металлургии.

Так, в области изучения фазовых превращений электронный микроскоп дал возможность в значительной степени раскрыть картину начальных стадий распада в сплавах на алюминиевой основе и в магнитных сплавах альни и магнито. При исследовании старения ряда алюминиевых сплавов удалось установить размеры и форму выделяющихся частиц при естественном и искусственном старении, распределение этих частиц по объему сплава и роль мозаики в этом распределении. Удалось также установить ориентировку частиц относительно кристаллической решетки матрицы и обнаружить тонкую структуру частиц, появляющихся при искусственном старении.

С помощью электронного микроскопа был получен целый ряд новых данных о структуре стали. Удалось подтвердить, что троостит принципиально не отличается от перлита и имеет аналогичное пластинчатое строение. Было показано, что низкотемпературный (200°) отпуск углеродистой стали приводит к выделению карбидов пластинчатой формы, а высокотемпературный отпуск — к исчезновению выделений пластинчатого характера. С помощью электронного микроскопа более детально

удалось проследить изменения структуры стали в процессе ее отпуска и изотермического распада.

В результате других исследований было показано, что продукты распада однородного аустенита при температурах ниже 550° имеют пластинчатое строение; зерно феррита имеет блочное или пластинчатое строение. Эти же исследования показали, что мартенситный кристалл («игла») состоит из небольших кристалликов пластинчатой формы, границы зерна феррита имеют особое строение, резко отличное от строения границ зерна аустенита, и продукты распада мартенсита имеют пластинчатое строение и др.

Интересно отметить, что применение электронного микроскопа дало возможность обнаружить тонкую структуру следов скольжения в деформированных кристаллах алюминия. Было обнаружено, что след скольжения обычно состоит из ряда тонких равноотстоящих одна от другой «линий» или субмикроскопических следов скольжения. Ширина этих «линий» примерно равна $200\text{--}250 \text{ \AA}$, следовательно они являются зонами локализации деформации конечной ширины. Расстояние между «линиями» примерно равно $200\text{--}250 \text{ \AA}$. При всех исследованных деформациях порядок этих величин сохраняется, приближенная величина абсолютного сдвига для отдельной «линии» скольжения $150\text{--}200 \text{ \AA}$. Отсюда можно сделать предположение, что скольжение по атомным плоскостям происходит на величину порядка параметра решетки.

Наконец, при помощи электронного микроскопа удалось обнаружить субмикроскопические выделения графита в модифицированном чугуна (этот результат предполагался ранее, но не был доказан экспериментально), субмикроскопические частички цементита и иголки мартенсита при электроискровой обработке мягкой стали графитом.

Интересные результаты достигнуты в Советском Союзе и по общей методике электронномикроскопических исследований: разработан метод получения одноступенчатых кварцевых отпечатков, отпечатков с влажных объектов, метод фазового анализа, основанный на применении псевдо-отпечатков, прицельный метод приготовления препаратов, позволяющий исследовать структуру одной и той же составляющей в электронном и оптическом микроскопах, наблюдать строение любой, заранее намеченной зоны, границу зерна и т. д.

Новые и интересные результаты получены в СССР при помощи электронного микроскопа и в области химии.

Так, в области коллоидной химии анализ опытных данных показывает, что при помощи электронного микроскопа подтвердились многие результаты косвенных измерений, которыми располагала до настоящего времени наука о коллоидах. Кроме того, что самое главное, получен ряд новых ценных результатов. Во многих исследованиях удалось не только измерить величину частиц (вплоть до величин порядка десятков ангстрем), но и получить кривые распределения частиц по размерам. Впервые за всю историю развития коллоидной химии исследователи получили возможность правильно различать агрегаты от первичных образований и таким образом заново поставить вопрос о понятии полидисперсности коллоидных систем.

Детальное обсуждение нового экспериментального материала в области коллоидной химии показывает, что вопрос о механизме образования частиц наиболее полно и всесторонне может быть разрешен электронномикроскопическим методом.

Ценные результаты получены с помощью электронного микроскопа и при изучении катализаторов. Основные достижения в этой области касаются распределения активного материала на носителях, кристал-

лического строения активного материала, изменения поверхности катализатора в зависимости от времени работы и др.

Интересные результаты получены при помощи электронного микроскопа в области изучения графитовых тел. Так, оказалось возможным обнаружить рост отдельных сажевых частиц и измерить скорость этого процесса в различных условиях; показать, что при графитизации продуктов распада бензина получается смесь плотных частиц сажи с пластинками графита.

Наконец, электронный микроскоп может служить для целей микрохимического анализа, позволяя для некоторых изученных ионов (Cu, Mn, Ni, Fe) понизить на два-три порядка по сравнению с оптическим микроскопом предельно обнаруживаемую концентрацию ионов.

Несколько интересных исследований выполнено в СССР при помощи электронного микроскопа по изучению каменных углей, глин, фосфатных удобрений.

Одним из результатов изучения тонкой структуры каменных углей является нахождение однозначной связи между размерами структурных элементов и важнейшими свойствами каменных углей, а также установление того факта, что размеры частиц прогрессивно увеличиваются от длиннопламенных углей, не дающих кокса, до типичных коксовых углей и затем уменьшаются на стадии тощих, неспекающихся углей.

Применение электронного микроскопа в исследовании глин позволило, в совокупности с другими методами, уточнить минералогический состав мономинеральных и полиминеральных глин и выдвинуть ряд крупных геологических проблем, разрешение которых будет шагом вперед в области изучения осадочных пород.

Из других областей применения электронного микроскопа в СССР нужно отметить применение электронного микроскопа для изучения поверхностей стекла и керамических изделий, изучение коллагена в связи с некоторыми технологическими вопросами кожевенной промышленности¹.

Наконец, весьма разносторонние и успешные исследования проводятся при помощи электронного микроскопа в Советском Союзе в области биологии.

Однако, несмотря на сравнительно широкое внедрение электронного микроскопа в практику научного исследования, остается еще, как это показали результаты совещания по электронной микроскопии и итоги проведенной анкеты, целый ряд важных областей, где применение электронного микроскопа либо отсутствует, либо является недостаточным. Это относится к области электронномикроскопического изучения структуры металлов, к исследованию структуры сложных сплавов; изучению явлений, связанных с пластической деформацией металлов и их разрушением; изучению процессов дисперсионного распада в сплавах, исследованию тонкой структуры закаленных сталей; изучению коррозии металлов при низких и высоких температурах и других химических реакций в твердой фазе и др.

В области химии необходимо развитие электронномикроскопических методов исследования высокомолекулярных соединений, волокнистых материалов, белковых веществ, необходима разработка методов применения электронного микроскопа для микрохимического анализа, как качественного, так и количественного, а также развитие электронномикроскопических работ, направленных на улучшение технологических процессов. Это относится как к уже начатым работам по исследованию каучуковых структур и саж, так и к ряду других материалов, в отношении которых электронномикроскопический метод может оказаться эффектив-

¹ Специальный обзор по электронномикроскопическим методам исследования будет дан в одном из ближайших номеров нашего журнала.

ным, например к изучению пигментов, электродных материалов, структуры искусственного волокна, цементов и т. д.

В области геологии необходимо развитие электронномикроскопических методов исследования микрофауны, структуры руды и др.

Электронномикроскопический метод нужно дополнять почти всегда другими методами исследования, из которых электронографический метод должен реализоваться непосредственно в электронном микроскопе.

Что касается методики электронномикроскопических исследований как прямых, так и косвенных, то как итоги анкеты, так и остальные данные показывают невозможность рекомендации исследователям единого метода. Например, нельзя во всех случаях косвенного изучения металлов рекомендовать применение только двухступенчатых, либо только одноступенчатых отпечатков. Выбор метода существенно зависит от особенностей решаемой проблемы и должен быть установлен самим исследователем на основании опыта.

Можно, однако, рекомендовать проведение специальных исследований по созданию отпечатков, которые давали бы более высокое разрешение, чем существующие в настоящее время. Говоря о развитии новых методов электронномикроскопического исследования, следует указать также на необходимость всестороннего изучения возможностей теневого метода, этого «ультрамикроскопического» метода электронной микроскопии. Наконец, возможность правильной интерпретации электронных микрофотографий как при прямых, так и при косвенных исследованиях настоятельно требует дальнейшего тщательного изучения вопросов, связанных с взаимодействием электронов с веществом и формированием изображения.

В соответствии с потребностями практики должны решаться у нас и вопросы приборостроения.

Как показывают результаты анкеты, большинство исследователей сходится в том, что электронный микроскоп при сохранении к нему основного требования — иметь высокое разрешение, должен обладать и разумным универсализмом. В понятие такого универсализма должно быть вложено следующее содержание: электронный микроскоп должен давать возможность получать без нарушения вакуума увеличения от оптических (несколько сот раз) до сверхоптических (несколько десятков тысяч раз), допускать без нарушения вакуума электронографические исследования объекта, давать возможность производить стереосъемки.

Требуемый потребителями универсализм отнюдь не стоит в противоречии с достижением высокой разрешающей способности. Как показывает опыт отечественного приборостроения, уже теперь можно гарантировать сочетание указанного выше универсализма с разрешением микроскопа равным 40 \AA . Можно надеяться, что при определенных условиях на этих же микроскопах удастся получить и предельно достижимое в магнитных электронных микроскопах разрешение.

Наряду с выпускаемыми нашей промышленностью электронными микроскопами на 50 кв , следует значительно увеличить выпуск электронных микроскопов в 100 кв (лучше всего УЭМ-100).

Наряду с большими электронными микроскопами наша промышленность должна, в значительно большем количестве, чем до сих пор, выпускать и небольшие (в том числе и малогабаритные) микроскопы. Эти микроскопы, имея разрешение в $70\text{--}150 \text{ \AA}$ и полезное увеличение в $30\,000\text{--}15\,000$ раз, вполне отвечают потребностям довольно многочисленного класса исследований, в том числе контрольно-измерительного и аналитического характера, и благодаря более низкой стоимости и простоте устройства и эксплуатации должны получить распространение в заводских лабораториях, специальных практикумах высших учебных

заведений, агростанциях, больших больницах и т. д. Что касается типа малых микроскопов, то они могут быть как магнитными, так и электростатическими.

Особое внимание приборостроители должны обратить в дальнейшем на расширение возможностей электронного микроскопа: создание камер с регулируемой в широком интервале температурой объекта, возможность изучения объектов при наличии газовой среды, разработка фотокамер для фиксирования динамических процессов, происходящих в объекте и т. д.

Следует отметить, что дальнейшее развитие и применение методов электронной микроскопии упирается зачастую не только в отсутствие необходимой аппаратуры.

Нередко основная трудность заключается в том, что наладка и юстировка электронного микроскопа, а также освоение специфических методов электронномикроскопического исследования является далеко нелегким делом для неподготовленных работников. В результате этих трудностей некоторые институты, получившие микроскопы, в течение долгого времени их либо не устанавливают вообще, либо же, если и устанавливают, то, сделав две-три неудачные попытки получить результаты, разочаровываются в электронных микроскопах и фактически прекращают на них всякую работу. Имеются случаи, когда институты приобретают электронные микроскопы, четко не представляя, для решения каких задач микроскоп подходит и для каких нет. Все организации, приобретающие электронные микроскопы и не имеющие опыта их эксплуатации, должны поэтому заблаговременно прикомандировать своих сотрудников в институты или лаборатории, где можно получить необходимую практику. Следует предостеречь от подхода к электронному микроскопу, как к прибору, дающему всегда «ошеломляющие» результаты. Электронный микроскоп только тогда может быть использован с успехом, если, во-первых, он является адекватным прибором для исследования данной проблемы и, во-вторых, если работающие в совершенстве овладели как самим прибором, так и техникой препарирования. Но даже и после этого необходима долгая и кропотливая работа, требующая нередко создания специальной методики, чтобы получить ценные результаты.

Развитие электронной микроскопии в СССР указывает на необходимость дальнейшей популяризации электронномикроскопических методов исследования и внедрения электронных микроскопов в практику работы наших научно-исследовательских институтов, вузов и заводских лабораторий.

В течение пятой сталинской пятилетки развития СССР советская электронная микроскопия добьется новых значительных успехов.



ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

А. К. БАБКО и С. С. ШАНОВСКАЯ

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОГО И КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВОГО КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА И КРЕМНИЯ

(Институт общей неорганической химии Академии наук УССР и Макеевский научно-исследовательский институт по безопасности работ в горной промышленности)

Для определения кремния и фосфора в различных материалах широко применяются колориметрические методы, основанные на образовании гетерополикислот. В ряде методов измеряют интенсивность желтой окраски комплексов с молибденом, в других случаях для увеличения чувствительности определения образовавшиеся желтые комплексы восстанавливают, причем получают синие соединения, характеризующиеся более интенсивной окраской. Применяется также метод, основанный на образовании ванадиевомолибденового комплекса.

В настоящей работе рассматриваются условия образования и применения в колориметрическом анализе только наиболее простых желтых комплексов кремния и фосфора с полимолибдат-ионами. Образование этих соединений является необходимым условием также и для методов, в которых применяется восстановление, поэтому при обсуждении ряда вопросов частично использованы литературные данные о методах, связанных с восстановлением.

При измерении интенсивности окраски разбавленных растворов окрашенных комплексов, как известно, большое значение имеет концентрация реактива, находящегося в избытке. Фосфорно- и кремнемолибденовые комплексы не характеризуются особенно высокой прочностью и в разбавленных растворах заметно диссоциируют. Поэтому для более полного связывания определяемого компонента в окра-

шенное соединение необходим избыток реактива. Кроме того, известно, что важным условием образования гетерополикислот является рН раствора. В слабокислой и щелочной среде эти комплексы разрушаются, образуя простые ионы соответствующих кислот. В сильно-кислых растворах некоторые гетерополикислоты также неустойчивы, главным образом, повидимому, в связи с переходом анионов полимолибденовых кислот в катионы молибденила (MoO_2^{+2} или др.).

Таким образом, главными условиями, определяющими равновесие образования гетерополикислот, являются концентрация молибдата аммония и кислотность среды. Между тем, в отдельных прописях, описанных в литературе, рекомендуются совершенно различные условия. В табл. 1 приведены некоторые рекомендованные условия определения фосфора в виде фосфорномолибденовой кислоты. Для удобства сравнения все данные приведены в значениях концентрации в граммах на литр. В шестом столбце приведены расчеты относительных количеств молибдата и фосфата (при максимальной рекомендуемой концентрации фосфата). Содержание молибдата всегда выше, чем количество, необходимое для образования соединения с отношением $\text{Mo} : \text{P} = 12$; в отдельных прописях эти отношения колеблются в пределах от 16 до 250. В некоторых случаях требование большого избытка молибдата обусловлено при-

Таблица 1

Условия, рекомендуемые для определения фосфора

Автор	Литературный источник	Объект анализа	Концентрация фосфата $C_p \cdot 10^4$	Концентрация молибдата $C_m \cdot 10^4$	Относительная концентрация молибдата $C_m : C_p$	Концентрация избытка молибдата $C_m \text{ своб} \cdot 10^4$	Кислотность раствора C_{H^+}
Левицкий	[1]	—	0,2	79	250	63	0,4
Малюгин и Хренова	[2]	—	1,4	56	40	22	0,4
Михальчук и Бруцкус	[3]	Удобрения	7,0	112	16		0,6
Тартаковский	[4]	Алюминий	1,8	50	31	13	0,4
Бурсук	[5]	Чугун, сталь	1,2	255	212	226	0,8
Бутенко и Қирш	[6]	Удобрения	1,3	226	177	195	0,5
Калитаева и Резник	[7]	Вода	7,0	283	40	115	0,5
Вудман	[8]	Вода	6,4	181	28	27	0,8
			2,0	227	113	180	0,2

существом посторонних ионов; в других случаях, повидимому, большой избыток применяется без достаточного основания.

Равновесие между центральным ионом X и координируемым ионом R с образованием окрашенного комплекса XR_n характеризуется константой

$$K = \frac{[X] \cdot [R]^n}{[XR_n]}$$

Степень связывания определяемого компонента X в комплекс, т. е. отношение $[XR_n] : [X]$ зависит от концентрации свободного (избыточного) реактива $[R]$. Эту концентрацию можно рассчитать из условий опыта, принимая, что 1 g -ион фосфата связывает 12 g -ионов молибдата. Отнимая рассчитанные таким образом значения от общей концентрации молибдата, получаем концентрацию избытка молибдата; результаты расчета приведены в седьмом столбце табл. 1. Эти данные также сильно отличаются друг от друга. В отношении наиболее благоприятной кислотности раствора данные различных авторов значительно больше сходятся между собой.

В табл. 2 приведены аналогичные данные для кремнемолибденового комплекса.

Здесь также наблюдаются большие расхождения рекомендуемых

данных как для молибдата, так и для кислотности раствора (колебания от 0,01 до 0,3-н.). Нельзя установить также определенной связи между концентрацией кислоты и молибдата.

Для колориметрического анализа природных и технических материалов очень важно знать условия определения фосфора и кремния при совместном их присутствии.

Ряд авторов указывает, что влияние кремния устраняется при достаточном подкислении раствора. На этом основании можно было бы сделать вывод о большей устойчивости фосфорномолибденового комплекса по сравнению с кремнемолибденовым. Однако имеются другие данные, которые указывают на обратное соотношение прочности этих комплексов. Так, Давыдов, Резник и Вайсберг [11], а также Кокорин и Васильева [16] показали, что при более сильном подкислении раствора (до $[H^+] = 2$ -н. и выше) фосфорномолибденовый комплекс разрушается, а кремнемолибденовый оказывается устойчивым. Большая прочность кремнемолибденового комплекса подтверждается также другими данными. Так, известно [13], что при введении избытка фосфата желтый фосфорномолибденовый комплекс разрушается (в связи с образованием бесцветных комплексов с меньшим числом координиро-

Таблица 2

Условия, рекомендуемые для определения кремния

Автор	Литературная ссылка	Объект анализа	Концентрация силиката $C_{Si} \cdot 10^4$	Концентрация молибдата $C_{Mo} \cdot 10^4$	Относительная концентрация молибдата $C_{Mo} : C_{Si}$	Концентрация избытка молибдата $C_{Mo\text{своб}} \cdot 10^4$	Кислотность раствора C_{H^+}
Раськин и Дрозд	[9]	—	1,8	170	63	91	0,1
Коренман и Кожухин	[10]	—	8,3	565	68	465	0,1—0,15
Давыдов, Резник и Вайсберг . . .	[11]	Чугун	7,1	113	16	28	0,08—0,2
Васильев и Барина	[12]	Алюминий	7,3	113	15	25	0,12
Алимарин и Зверева	[13]	Минералы	—	—	65	440	0,01
Тартаковский	[4]	Алюминий	2,0	400	200	379	0,08—0,15
Михальчук и Бруцкус	[3]	Удобрения	3,3	340	100	336	0,01
Резник и Стефановский	[14]	Алюминий	0,5	140	280	134	0,1
Рудинская	[15]	—	166	2250	13,5	258	0,3

ванных ионов молибдата), тогда как кремнемолибденовый не разрушается при действии избытка фосфата; аналогичный результат наблюдается и при действии лимонной кислоты и др. Таким образом, устранение влияния кремния при колориметрическом определении фосфора обусловлено не малой прочностью кремнемолибденового комплекса по отношению к кислотам, а, повидимому, другими его особенностями.

Состав и условия образования кремнемолибденового и фосфорномолибденового комплексов в растворе

Система фосфат (силикат) — молибдат в растворе изучалась методом физико-химического анализа [17]. Оптическая плотность эквимолекулярных смесей фосфата и молибдата при $pH = 2$ показывает максимум при соотношениях $C_P : C_{Mo} = 1 : 12$, а при pH от 1,3 до 0,7 — при соотношении $C_P : C_{Mo}$ от 1 : 12 до 1 : 24. Таким образом, в кислой среде наиболее интенсивно окрашенные комплексы содержат от 12 до 24 г-ионов молибдата на 1 г-ион фосфата. Для кремнемолибденового комплекса максимум оптической

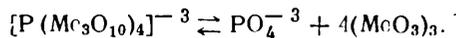
плотности аналогичных смесей всегда наблюдался при соотношении $C_{Si} : C_{Mo} = 1 : 12$, что соответствует и данным И. В. Тананаева [18]. Мы изучали систему в более широком интервале концентраций H^+ -ионов.

При нагревании растворов фосфорномолибденового комплекса оптическая плотность значительно увеличивается, причем максимум для эквимолекулярных смесей наблюдается только при соотношении $C_P : C_{Mo} = 1 : 12$. После охлаждения восстанавливается исходное состояние. Это указывает на быстро устанавливающееся равновесие в системе фосфат — молибдат. Последний вывод подтверждается также опытами, при которых смешивание растворов фосфата, молибдата и кислоты производилось в различной последовательности и с различной выдержкой смеси двух компонентов перед прибавлением третьего. При этом наблюдалась одна и та же оптическая плотность, которая зависит только от концентрации реагирующих веществ. Подобное явление не наблюдается в системе силикат — молибдат, где оптическая плотность растворов сильно зависит от порядка сливания реагирующих компонентов и от длительности

их взаимодействия. Наиболее слабая окраска и плохо воспроизводимые результаты получались в тех случаях, когда силикат смешивали с молибдатом, а затем через некоторое время прибавляли кислоту. Наиболее воспроизводимые результаты наблюдались при условии предварительной обработки разбавленного силиката кислотой (до 0,01—0,1-н.) с последующим прибавлением молибдата. При этом оказалось, что оптическая плотность приблизительно в течение часа усиливается. Время достижения наибольшей оптической плотности несколько сокращается при увеличении избытка молибдата, но через 24 часа оптическая плотность во всех случаях заметно уменьшается. При подкислении силиката до 0,2-н. концентрации H^+ -ионов окраска растворов ослабевает, а при 0,5-н. концентрации кислоты оказывается вообще очень слабой. При нагревании смеси сильно подкисленных растворов силиката и молибдата оптическая плотность заметно увеличивается (в 2 раза и более), при охлаждении начальная оптическая плотность не восстанавливается и через 24 часа оказывается более слабой, чем в ненагреваемых растворах. Таким образом, для применения кремнемолибденового комплекса в колориметрическом анализе (в отличие от фосфорномолибденового комплекса) существенное значение имеет порядок смешивания и длительность взаимодействия. Лучше всего к щелочному раствору силиката прибавлять кислоту до концентрации 0,01—0,1-н., перемешивать и тотчас после этого вводить молибдат; измерение интенсивности окраски лучше всего производить через 10 мин. после прибавления молибдата. Во всех случаях для кремнемолибденового комплекса характерно необратимое (при данном рН) разложение, обусловленное переходом кремнекислоты в коллоидное состояние.

Как было отмечено выше, для равновесия образования обоих комплексов существенное значение имеет концентрация избытка молибдата.

Оптическая плотность смесей фосфата и молибдата в отношениях, соответствующих составу комплекса, меньше теоретически рассчитанной; это указывает на заметную диссоциацию фосфорномолибденового комплекса. Кроме того, при разбавлении растворов фосфорномолибденовой кислоты не наблюдается пропорциональности между концентрацией и оптической плотностью раствора. Равновесие диссоциации фосфорно-молибденового комплекса соответствует уравнению [17] со следующими коэффициентами¹:



Константа этого равновесия равна:

$$K_{\text{компл}} = \frac{[PO_4^{-3}][MoO_3]_3^4}{[P(Mo_3O_{10})_4]^{-3}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ (при } [H^+] = 0,1\text{-н.)}$$

Отсюда можно рассчитать концентрацию избытка молибдата, необходимого для связывания 99% фосфора в окрашенный комплекс:

$$[Mo_{\text{своб}}] = \sqrt[4]{\frac{[P(Mo_3O_{10})_4]^{-3}}{K_{\text{компл}}[PO_4^{-3}]}} = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{компл}}}{1} \cdot 99} \approx 10^{-2}$$

В связи с необратимым характером распада кремнемолибденового комплекса и отсутствием равновесия между коллоидальной кремневой кислотой и молибдатом, константу диссоциации для этого комплекса определить нельзя. По экспериментальным данным, при постоянной концентрации силиката и перемен-

¹ Состояние молибдата в сильно кислом растворе изучено недостаточно. Поэтому выражение $(MoO_3)_3$ следует считать условным обозначением для молибдата в том состоянии, в котором он находится в разбавленной молибденовой жидкости. Опыты дают возможность определить только коэффициент 4, так как равновесие комплексообразования сдвигается в зависимости от 4-й степени концентрации избытка молибдата. Фактор полимеризации 3 экспериментально не доказан и является только выводом из общего состава комплекса (12 атомов молибдена на 1 атом фосфора) и коэффициента 4.

ной концентрации молибдата наблюдается вначале увеличение интенсивности окраски, а затем, при избытке, равном приблизительно 0,008-м. концентрации молибдата, оптическая плотность становится постоянной.

Сравнение этих выводов с литературными данными, приведенными в табл. 1 и 2, показывает, что в ряде случаев применяется недостаточный избыток молибдата для полного связывания кремния и фосфора в окрашенный комплекс. При колориметрическом определении полное связывание необязательно, однако в этом случае необходимо обращать внимание на то, чтобы в стандартных и в испытуемых растворах была одинаковая концентрация реактива (молибдата). Следует также отметить, что при большой концентрации молибдата (около 0,1-м.) сильно подкисленные растворы приобретают зеленоватый оттенок, который мешает измерению интенсивности окраски.

Методы определения кремния в присутствии фосфора, основанные на различном отношении комплексов к концентрации водородных ионов в растворе

В литературе описан ряд методов определения кремния в присутствии фосфора, причем влияние фосфора устраняется регулированием кислотности раствора. Методы основаны на том, что кремнемолибденовый комплекс, если условия благоприятны для его образования, в течение некоторого времени более прочен, чем фосфорномолибденовый. В отдельных методах [19] рекомендуют использовать слабо кислые растворы, когда фосфорномолибденовый комплекс еще не образуется, а кремний реагирует с молибдатом. Однако по данным Галаховой [19], при рН от 3,2 до 5,5, когда фосфорномолибденовый комплекс не образуется, наблюдается также неполное связывание и кремния в комплекс; поэтому приходится пользоваться поправочными коэффициентами (от 1,4 до 6,45, в зависимости от рН раствора). Такие методы,

очевидно, неудобны для работы. Кроме того, опыты, проведенные нами для изучения влияния анионов различных кислот (SO_4^{-2} , Cl^- , NO_3^-) на окраску кремне- и фосфорномолибденовых комплексов, показали, что при $\text{pH} > 2$ наблюдается значительное ослабление окраски растворов в зависимости от концентрации названных анионов. Это обстоятельство еще более затрудняет анализ и вносит новый источник ошибок. Поэтому наиболее целесообразно работать в более кислых растворах ($\text{pH} < 2$).

Мы попытались подобрать концентрацию кислоты и молибдата, при которых в течение 10—20 мин. устранялось бы образование одного из этих комплексов, независимо от порядка сливания и времени подготовки раствора для анализа. Однако эти попытки не привели к положительным результатам. При концентрации кислоты $[\text{H}^+] = 0,2$ -н. оба комплекса образуются с одинаковой скоростью и достаточно полно.

При подкислении до $[\text{H}^+] = 0,5$ -н. резко уменьшается скорость образования кремнемолибденового комплекса, в то же время затрудняется образование фосфорномолибденового комплекса; увеличение избытка молибдата помогает связывать фосфор в комплекс полностью, но при этом частично образуется и кремнемолибденовый комплекс. При подкислении до $[\text{H}^+] = 1,0$ -н. кремнемолибденовый комплекс не образуется, но для связывания в комплекс всего фосфора необходим значительный избыток молибдата и растворы приобретают зеленоватую окраску.

В литературе описан ряд методов, при которых вначале в слабокислых растворах образуются оба комплекса, а затем раствор подкисляют для разрушения фосфорномолибденового комплекса (кремнемолибденовый комплекс, как сказано выше, если он уже образовался, является устойчивым и разрушается лишь очень медленно). Проверка этих методов дала удовлетворительные результаты; в табл. 3 приведены некоторые результаты опытов, в которых рас-

Таблица 3

Разрушение фосфорно- и мышьяковомолибденовых комплексов подкислением

Молярная концентрация $C \cdot 10^4$			Молярная концентрация молибдата $C_{Mo} = 324 \cdot 10^{-4}$ через 10 мин. после подкисления соответствует окраске хромата, me/l	
SiO_3^{-2}	PO_4^{-3}	AsO_4^{-3}	подкисление до $[H^+] = 0,1$ -н.	подкисление до $[H^+] = 1,0$ -н.
0,5	0	0	16	14
0,5	2,0	12	60	14
0,5	4,0	12	100	14
2,0	0	0	60	60
2,0	2,0	12	100	60
4,0	0	0	130	120
4,0	0,5	0	130	120
4,0	4,0	0	200	120

творы вначале подкисляли до 0,1-н., затем прибавляли молибдат и через 10 мин. концентрацию серной кислоты в растворе доводили до 1,0-н. Это подкисление находилось в соответствии с применяемой концентрацией молибдата и оказалось достаточным для разрушения окрашенных фосфорно- и мышьяковомолибденовых комплексов.

Приведенные данные показывают, что при указанном способе работы возможно определение кремния в присутствии фосфора, а также мышьяка.

Методы определения кремния в присутствии фосфора (и мышьяка), основанные на разрушении окрашенного фосфорно- и мышьяковомолибденовых комплексов действием комплексообразователей

Устойчивость кремнемолибденового комплекса после его образования значительно превышает устойчивость фосфорномолибденового комплекса. Это свойство может быть использовано для определения кремния, если в раствор вводить вещества, которые связывают в комплекс молибден. При этом можно подобрать условия, при которых фосфорномолибденовый комплекс разрушается или образуется бесцветный комплекс; последнее вообще наблюдается в тех случаях, если отношение $C_p : C_{Mo}$ превышает 1:12. Для связывания избытка молибдена пред-

ложены разные вещества: фосфорная, лимонная, щавелевая кислоты и т. п. [13, 15].

В табл. 4 приведены результаты некоторых опытов, проведенных в следующих условиях: к смеси слабоподкисленных растворов силиката и фосфата (в ряде опытов также и арсената) прибавляли молибдат и через 10 мин. вводили избыток фосфорной кислоты для разрушения окрашенных фосфорно- и мышьяковомолибденовых комплексов.

Таким образом, введение избытка анионов фосфорной кислоты приводит к образованию бесцветного фосфорномолибденового комплекса, в то время как кремнемолибденовый комплекс в течение 10 мин. заметно не разрушается. При этом наиболее благоприятный избыток соответствует отношению $C_p : C_{Mo} = 1 : 2$. Как видно из приведенных данных, этот способ дает возможность также устранить влияние арсената.

Был поставлен ряд опытов, в которых изучалось влияние мышьяковой кислоты; при небольшом избытке последняя, так же как и фосфорная кислота, обесцвечивает фосфорно- и мышьяковомолибденовые комплексы. Однако большой избыток мышьяковой кислоты приводит к ослаблению окраски кремнемолибденового комплекса.

В табл. 5 приведены результаты опытов, в которых для разрушения окрашенных фосфорно- и мышьяковомолибденовых комплексов при-

Таблица 4

Разрушение фосфорно- и мышьяковомолибденовых комплексов фосфорной кислотой

Молярная концентрация $C \cdot 10^4$			Молярная концентрация молибдата $C_{Mo} = 324 \cdot 10^{-4}$ соответствует окраске хромата, мг/л		Прибавлено в избыток H_3PO_4 до отношения $C_P : C_{Mo}$
SiO_3^{-2}	PO_4^{-3}	AsO_4^{-3}	до прибавления избытка H_3PO_4	через 10 мин. после прибавления избытка H_3PO_4	
2,0	0	0	60	56	1 : 2
0	2,0	0	40	0	1 : 2
0	0	12	3	0	1 : 2
2,0	2,0	12	100	56	1 : 2
2,0	0	0	60	60	1 : 4
0	2,0	0	40	5	1 : 4
0	0	12	3	2	1 : 4
2,0	2,0	12	100	70	1 : 4

бавляли лимонную или щавелевую кислоту.

Приведенные данные показывают, что добавление к растворам окрашенных гетерополимолибдатов щавелевой или лимонной кислоты в количестве, равном половине общей молярной концентрации молибдата в растворе, приводит к полному разрушению окрашенных фосфорно- и мышьяковомолибденовых ком-

плексов, в то время как кремнемолибденовый комплекс еще не разрушается.

При сравнении этих данных с данными, полученными при добавлении избытка фосфорной кислоты, следует отметить большую устойчивость кремнемолибденового комплекса к названным выше органическим кислотам. Однако следует отметить также, что последние в отдельных слу-

Таблица 5

Разрушение фосфорно- и мышьяковомолибденовых комплексов щавелевой и лимонной кислотами*

Молярная концентрация $C \cdot 10^4$			Молярная концентрация молибдата $C_{Mo} = 324 \cdot 10^{-4}$ соответствует окраске хромата, мг/л		
SiO_3^{-2}	PO_4^{-3}	AsO_4^{-3}	до прибавления органических кислот	через 10 мин. после прибавления кислоты	
				щавелевой	лимонной
2,0	0	0	60	60	60
0	2,0	0	40	0	0
0	0	12	3	0	0
2,0	2	12	100	60	60
0,5	0	0	16	16	16
0,5	2,0	12	60	14	16
0,5	4,0	12	100	14	16
4,0	0	0	120	130	120
4,0	0,5	0	130	130	120
4,0	4,0	0	200	130	120

* Прибавлено органической кислоты до отношения кислоты: молибдат = 1 : 2.

чаях менее пригодны по сравнению с фосфорной кислотой, так как в присутствии железа дают окрашенные комплексы.

Задача определения фосфора в присутствии кремния не может быть решена регулированием кислотности раствора или введением других веществ, связывающих молибдат, так как связь между кремневой и молибденовой кислотой прочнее, чем связь между фосфорной и молибденовой. Эта задача может быть решена, по-видимому, установлением определенного порядка приливания кислоты и времени между введением отдельных реактивов.

Определение фосфора в присутствии кремния по имеющимся прописям [7, 20] дает в отдельных случаях удовлетворительные результаты, если между подкислением раствора и прибавлением молибдата соблюдается достаточно большой интервал времени. В других случаях наблюдаются несколько уменьшенные результаты для фосфора, если конечная кислотность велика, или, напротив, увеличенные (по-видимому, вследствие частичного образования кремнемолибденового комплекса). Вопрос методики определения

фосфора в присутствии кремния требует систематического исследования.

Выводы

1. Изучены условия образования и разрушения кремнемолибденового и фосфорномолибденового комплексов в растворе в зависимости от концентрации молибдата, значения рН, температуры, порядка прибавления реактивов и других факторов и определены условия применения названных комплексов в колориметрическом анализе.

2. Произведено сравнение методов определения кремния в присутствии фосфора, основанных на различном отношении комплексов к концентрации водородных ионов в растворе.

Большая прочность кремнемолибденового комплекса, после его образования, по сравнению с фосфорномолибденовым, позволяет определять кремний в присутствии фосфора и мышьяка при сильном подкислении их растворов.

3. Изучены условия применения комплексообразователей при определении кремния в присутствии фосфора.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ю. Левицкий, Научно-агрономический журнал, 4, 783 (1927).
2. А. Малюгин и В. Хренова, Научно-агрономический журнал, 5, 429 (1928).
3. Б. В. Михальчук и Е. Б. Бруцкус, Заводская лаборатория, VI, 2, 161 (1937).
4. В. Я. Тартаковский, Легкие металлы, 5, 7, (1936).
5. А. Я. Бурсук, Заводская лаборатория, VIII, 12 (1939).
6. Г. В. Бутенко и Н. В. Кирш, Заводская лаборатория, IX, 555 (1940).
7. Л. С. Калигаева и Б. Е. Резник, Заводская лаборатория, IX, 623 (1940).
8. А. Вудман, Л. Кайван, Джорнэл Америкен кемикл сосайэти, 23, 96 (1901).
9. Л. Д. Раськин и И. Ф. Дрозд, Заводская лаборатория, V, 400 (1936).
10. И. М. Коренман и Л. А. Кожухин, Заводская лаборатория, IX, 43 (1940).
11. А. Л. Давыдов, Б. Е. Резник и В. М. Вайсберг, Заводская лаборатория, VIII, 1033 (1939).
12. К. А. Васильев и О. Д. Барнинова, Заводская лаборатория IV, 1163 (1935).
13. И. П. Алимарин и В. С. Зверева, Труды Института прикладной минералогии, 63, 3 (1934).
14. Б. Е. Резник и В. Ф. Стефановский, Заводская лаборатория, VII, 1229 (1938).
15. Е. М. Рудинская-Покровская, Гигиена труда и техника безопасности, 15, (5), 90 (1937).
16. А. И. Кокорин и К. Д. Васильева, Заводская лаборатория, XII, 123 (1946).
17. А. К. Бабко и С. С. Шановская, Журнал общей химии (1953).
18. И. В. Тананаев, Заводская лаборатория, XI, 246 (1945).
19. В. Н. Галахова, Труды Сталинского мединститута, 7, 28 (1946).
20. Анализ черных металлов, под ред. проф. С. К. Липина, Металлургиздат, стр. 36 и 79 (1951).

В. А. НАЗАРЕНКО и Е. А. БИРЮК

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ
ХЛОРАНИЛАТОМ НАТРИЯ

Колориметрически кальций обычно определяют по аниону трудно растворимой кальциевой соли, в виде которой его предварительно выделяют в осадок: подробную сводку этих методов можно найти в книге Сендэла¹. Одним из таких методов является осаждение кальция в виде хлоранилата и колориметрирование хлораниловой кислоты, не вошедшей в реакцию². Так как определение по остатку не обладает высокой чувствительностью и точностью, то мы попытались видоизменить метод так, чтобы определять хлораниловую кислоту, связанную с кальцием после отделения избытка осадителя.

Мы пользовались хлоранилатом натрия, приготовленным растворением хлоранила при нагревании в 2-н. едком натре. Выпавший хлоранилат был на фильтре промыт спиртом и высушен на воздухе. Для работы готовились водные его растворы различной концентрации — от 0,5 до 0,0050%.

Водный раствор хлоранилата натрия окрашен в фиолетовый цвет, похожий на цвет перманганата калия; при добавлении его к нейтральному или слабоуксуснокислому раствору соли кальция образуется серо-фиолетовый кристаллический осадок. Хлоранилат кальция нерастворим в обычных органических растворителях и очень мало растворим в воде; насыщенный водный раствор его лишь слабо окрашен в фиолетовый цвет. Хлоранилат кальция растворяется в разбавленных минеральных кислотах, образуя растворы, окрашенные в фиолетовый цвет, как и соответственно разбавленные растворы хлоранилата натрия. Кис-

лые растворы хлоранилата с течением времени обесцвечиваются и тем быстрее, чем выше концентрация кислоты. Интенсивность окраски раствора также несколько изменяется с изменением кислотности (рис. 1). Наиболее интенсивная ок-



Рис. 1. Зависимость окраски растворов хлоранилата от кислотности среды: 1 — HNO₃; 2 — HCl

раска получается в 0,05-н. растворе азотной кислоты; в этих условиях окраска остается без изменения в течение более 8 час.

Изучение поглощения света растворами хлоранилата кальция в 0,05-н. азотной кислоте показало, что максимум наблюдается при 530 мμ (рис. 2). Осаждение из ук-

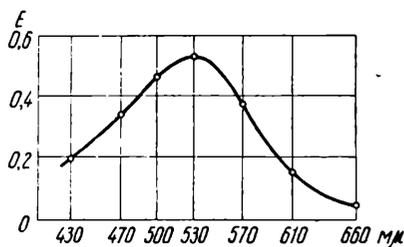


Рис. 2. Поглощение света азотно-кислыми растворами хлоранилата кальция

суснокислых растворов ведет к потере кальция, и, следовательно, осаждение необходимо вести из нейтрального раствора (табл. 1).

При осаждении заметных количеств кальция из нейтральных растворов их объем не сказывается на полноте выпадения хлоранилата

¹ Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, стр. 263—270 (1948).

² А. Баррето, Кемикл Абстрэкс, 4974 (1946); Е. Х. Тайнер, Аналитикл Кемистри, 20 76 (1948).

Таблица 1

Влияние уксусной кислоты на осаждение кальция

Концентрация уксусной кислоты	Добавлено уксусной кислоты мл	Экстинкция
—	—	0,52
30%-ная	0,12	0,50
30%-ная	0,30	0,45
2%-ная	0,50	0,48

кальция ввиду его невысокой растворимости. Так, при осаждении 100 γ Са из 1 и из 7 мл получают практически одни и те же результаты. Однако при уменьшении количества кальция увеличение объема исходного раствора может привести к потерям. Так, 10 γ Са из 1 мл раствора осаждаются практически полностью, а при осаждении этого же количества из 2 мл осадок хлоранилата кальция едва заметен. Вследствие этого при определении 10—100 γ Са осаждение следует вести из 1 мл и, чтобы не разбавлять раствор, следует пользо-

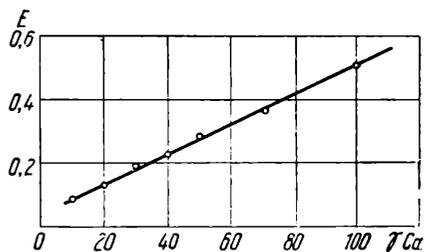


Рис. 3. Зависимость интенсивности окраски от количества кальция

ваться 0,5%-ным раствором хлоранилата натрия, 1 мл которого достаточен для осаждения приблизительно 520 γ Са. При количествах кальция от 1 до 5 γ испытуемый раствор следует выпаривать досуха и к сухому остатку добавлять 0,2 мл 0,5%-ного раствора хлоранилата натрия. Можно также растворить остаток от выпаривания в 0,2 мл воды, насыщенной хлоранилатом кальция, и затем добавить 0,2 мл раствора реактива.

Зависимость интенсивности окраски от количества кальция показана

на рис. 3; между этими величинами существует прямолинейная зависимость.

Определение кальция можно вести и по методу колориметрического титрования, пользуясь титрованными растворами хлоранилата натрия. В табл. 2 приведены результаты установки титра 0,05%-ного раствора хлоранилата натрия; этот раствор добавляли по каплям из микробюретки к 9 мл воды, содержащей 1 мл 1-н. раствора азотной кислоты, сравнивая каждый раз с окраской 10 мл раствора хлоранилата кальция. В конце титрования объемы растворов уравнивали водой.

Таблица 2

Установка титра 0,05%-ного раствора хлоранилата натрия

Взято Са γ	Ушло раствора хлоранилата натрия мл	На 1 γ Са требуется раствора хлоранилата натрия мл
10	0,20	0,020
20	0,36	0,018
30	0,60	0,020
40	0,76	0,019
50	0,90	0,018
Среднее . . .		0,019
Примечание. 1 мл соответствует 52,6 γ Са.		

Из данных табл. 2 видно, что на 1 γ Са при различных количествах его требуется в общем одно и то же количество раствора хлоранилата натрия, причем ошибки титрования находятся в допустимых пределах. Таким образом, определение кальция путем колориметрического титрования вполне возможно. При определении 10—100 γ Са лучше пользоваться 0,05%-ным раствором хлоранилата натрия, хотя при количествах выше 50 γ и особенно выше 100 γ можно пользоваться и 0,1%-ным раствором. Разбавленные растворы хлоранилата натрия довольно устойчивы; 0,05%-ный раствор при хранении в темноте не менял титра в течение 6—7 суток.

Пользуясь описанным методом, мы определяли кальций в различных его растворах как на фотометре, так и колориметрическим титрованием. В табл. 3 приведена часть полученных результатов.

Таблица 3

Определение кальция посредством хлоранилата натрия

Взято Са, γ	Фотометрически		Колориметрическим титрованием	
	найдено Са, γ	разница γ	найдено Са, γ	разница γ
8	8,0	0	9,4	+1,4
12	—	—	12,5	+0,5
13	14,0	+1,0	13,8	+0,8
24	22,0	-2,0	24,1	+0,1
23	—	—	24,0	+1,0
37	36,0	-1,0	37,2	+0,2
37	38,0	+1,0	34,5	-2,5
43	45,0	+2,0	42,4	-0,6
65	68,0	+3,0	64,4	-0,6
78	79,0	+1,0	76,9	-1,1
95	100	+5	—	—
108	108	0	—	—

Ход определения состоит в следующем: к 1 мл нейтрального раствора азотнокислого или хлористого кальция добавляют 1 мл 0,5%-ного раствора хлоранилата натрия и оставляют на 10 мин. Затем осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр-тигель № 4, промывают 4 раза водой, насыщенным хлоранилатом кальция, и растворяют в 1 мл 1-н. азотной кислоты. Растворы разбавляют водой до 10 мл и проводят колориметрическое титрование. Затем тот же раствор разбавляют водой до 20 мл и измеряют интенсивность его окраски на фотометре, пользуясь для вычисления содержания кальция стандартной кривой.

Для определения очень малых количеств кальция испытуемый раствор следует выпарить досуха и к сухому остатку добавить 0,2 мл 0,5%-ного раствора хлоранилата натрия. Можно также остаток растворить в 0,2 мл воды, насыщенным хлоранилатом кальция, и затем добавить 0,2 мл реактива. В обоих случаях

получаются удовлетворительные результаты. Незначительный осадок через 30 мин. отфильтровывают через маленькую фильтрующую стеклянную воронку № 4 и промывают три раза насыщенным раствором хлоранилата кальция, по 0,2 мл каждый раз. Затем фильтр обрабатывают 0,1 мл 1-н. азотной кислоты и промывают водой. Общий объем полученной жидкости не должен превышать 2 мл; ее собирают в маленькую пробирку из белого стекла диаметром около 8 мм, с плоским дном и окраску сравнивают с окраской серии стандартов, находящихся в таких же пробирках; наблюдение ведут сверху с белым фоном.

Для приготовления стандартов лучше всего пользоваться 0,005%-ным раствором хлоранилата натрия, 1 мл которого соответствует 5 γ Са. Этот раствор готовят разбавлением 0,05%-ного раствора. Для этого 10 мл 0,05%-ного раствора хлоранилата натрия в мерной колбе разбавляют водой до 60—70 мл, добавляют 10 мл 1-н. раствора азотной кислоты и затем доводят водой до метки.

Для приготовления стандартов отмеривают в пробирки 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл 0,005%-ного раствора (1—5 γ Са), оставляя одну пробирку пустой. Затем во всех пробирках объем доводят до 1 мл 0,1-н. азотной кислотой и, наконец, прибавляют по 1 мл воды. В табл. 4 приведены некоторые результаты определения кальция таким способом.

Таблица 4

Определение малых количеств кальция

Взято Са, γ	1	2	3	4
Найдено Са, γ	1; 1	2; 1,5	3; 3,5	4; 4,5

Хлоранилат натрия осаждает как кальций, так и барий и стронций. Вследствие этого метод является общим для всех этих щелочноземельных металлов; определение кальция требует отсутствия бария и стронция. Магний, натрий, калий и аммоний не мешают определению каль-

ция; присутствие их до 1 мг в 1 мл анализируемого раствора не изменяет результатов определения. Железо, алюминий, титан и другие легко гидролизующиеся ионы должны отсутствовать.

Выводы

Разработан метод определения кальция путем осаждения его хлор-

анилатом натрия и колориметрирования хлораниловой кислоты после растворения осадка в азотной кислоте. Определение возможно как по способу фотометрирования, так и путем колориметрического титрования. Определяются количества кальция от 1 до 100 μ с обычной точностью колориметрических методов.

В. П. ЖИВОПИСЦЕВ и М. Н. ЧЕЛНОКОВА

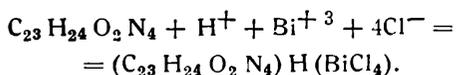
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА С ПОМОЩЬЮ ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА

(Молотовский государственный университет им. А. М. Горького)

Диантипирилметан является чрезвычайно реакционноспособным¹ веществом; он дает трудно растворимые комплексные соединения с такими элементами, как медь, кобальт, цинк, кадмий, ртуть, висмут и др.

Нами исследовалась возможность использования реакции комплексообразования диантипирилметана с висмутом в солянокислой среде для разработки метода количественного определения этого элемента.

Процесс комплексообразования может быть выражен следующим уравнением:



Как известно, в солянокислых растворах, содержащих ионы висмута, всегда содержатся ионы $[\text{BiCl}_4]^-$, однако вследствие их непрочности равновесие сильно смещено в сторону их диссоциации. Введение диантипирилметана, дающего труднорастворимое соединение с этими ионами, приводит к сдвигу реакции вправо и выделению осадка. Еще более труднорастворимое соединение дает диантипирилметан с бромидным комплексом висмута, однако и при использовании хлоридного комплекса точность определе-

ний висмута вполне удовлетворительна.

Большой молекулярный вес получающегося комплексного соединения (740,3), его малая растворимость и высокая специфичность реакции являются преимуществами данного метода весового определения висмута. Выполнению анализа не мешает большинство обычно встречающихся по ходу анализа элементов и, в частности, медь, цинк, кобальт, никель, хром, марганец, алюминий, двухвалентное железо, магний и другие щелочноземельные и щелочные металлы. Трехвалентное железо, хотя и не дает труднорастворимого комплексного соединения с реактивом, но в присутствии значительных его количеств (малые количества железа определению не мешают) процесс выделения висмутового комплекса сильно замедляется. При значительных количествах окисного железа рекомендуется проводить предварительное восстановление, хотя бы основной его массы, что может быть выполнено сульфитом при нагревании. Окончание процесса восстановления легко заметить по обесцвечиванию раствора окрашенного в яркокрасный цвет хорошо растворимым комплексным соединением диантипирилметана и трехвалентного железа (3—4 капли реактива специально до-

¹ В. П. Живописцев, Доклады АН СССР, 73 1193 (1950); Заводская лаборатория XVI, 10, 1186 (1950).

Результаты определения висмута в присутствии других элементов

Количество висмута, взятое для определения мг	Посторонние соли	Количество г	Найдено висмута мг	Ошибка определения	
				абсолютная мг	относительная %
23,6	—	—	23,4	0,2	— 0,9
47,2	—	—	47,0	0,2	— 0,4
94,5	—	—	94,4	0,1	— 0,1
23,6	MgCl ₂ · 6H ₂ O	3,0	23,5	0,1	— 0,4
47,2	CuSO ₄ · 5H ₂ O	3,0	47,0	0,2	— 0,4
47,2	FeCl ₃ · 6H ₂ O	0,05	47,2	0	0
23,6	То же	0,05	23,2	0,4	— 1,7
9,4	CoSO ₄ · 7H ₂ O	3,0	9,1	0,3	— 3,2
47,2	NiSO ₄ · 7H ₂ O	3,0	47,0	0,2	— 0,4
37,8	(NH ₄) ₂ Fe (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	3,0	37,4	0,4	— 1,1
9,4	Mn SO ₄ · 5H ₂ O	3,0	9,2	0,2	— 2,1
9,4	BaCl ₂ · 2H ₂ O	3,0	9,1	0,3	— 3,2
23,6	CaCl ₂ · 6H ₂ O	3,0	23,3	0,3	— 1,3
9,4	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	3,0	9,2	0,2	— 2,1
9,4	CrCl ₃ · 6H ₂ O	3,0	9,3	0,1	— 1,0
47,2	CdSO ₄ · ⁸ / ₃ H ₂ O	0,05	47,7	0,5	+ 1,1
47,2	CdSO ₄ · ⁸ / ₃ H ₂ O	0,10	55,1	7,9	+ 16,0
23,6	Zn SO ₄ · 7 ³ / ₂ H ₂ O	2,0	23,4	0,2	— 0,9
47,2	CrCl ₃ · 6H ₂ O + ZnSO ₄ · 7H ₂ O + + CuSO ₄ · 5H ₂ O + CoSO ₄ · 7H ₂ O	по 1,0	47,0	0,2	— 0,9

бавляют к раствору перед восстановлением).

Сурьма, олово, ртуть и кадмий мешают определению висмута, так как в тех же условиях дают трудно-растворимые комплексные соединения с диантипирилметаном. Кадмиевый комплекс сравнительно хорошо растворим, и если содержание кадмия не превышает 1—2%, то определение висмута может быть осуществлено без предварительного отделения кадмия.

Некоторые данные по определению висмута в присутствии других элементов приведены в таблице; относительная ошибка определений колеблется в пределах 2—3%.

Ход анализа

К солянокислому раствору, содержащему висмут, медленно прибавляют при перемешивании 4%-ный раствор диантипирилметана в 0,5-н. растворе соляной кислоты. Выделяющийся осадок в первый момент не имеет ясно кристаллической структуры, но сравнительно быстро (через 3—4 мин.) превращается в крупнокристаллический осадок, который хорошо фильтруется и промывается. После того как выделение осадка прекратится добавляют еще 5—10 мл реактива и для полного выделения оставляют жидкость на 30—40 мин. В присутствии небольших

количеств трехвалентного железа выделение комплекса несколько замедляется и выдержку следует продолжать до 50—60 мин. В присутствии больших количеств железа необходимо, как уже указывалось, предварительное восстановление основной его массы сульфитом.

Общий объем раствора при осаждении может колебаться в пределах 100—150 мл. При определении сравнительно малых количеств висмута (порядка 1%) общий объем раствора должен быть несколько меньше (40—50 мл).

Осадок отфильтровывают через пористый тигель № 3 или № 4, промывают, высушивают при 110—120° и взвешивают. Коэффициент пересчета на висмут 0,2825.

Кислотность раствора перед осаждением может колебаться в довольно широких пределах от 0,5 до 2-н. Лучшие результаты получаются при кислотности раствора 0,5—1,0-н. Для подкисления берут соляную кислоту. При промывании осадка употребляют две промывные жидкости: первая, основная, представляет собой 0,5%-ный раствор диантипирилметана, приготовленный на 0,5-н. соляной кислоте. Закачивают промывание на фильтре, добавляя 3—4 раза вторую промывную жидкость, представляющую собой 0,2%-ный раствор диантипирилметана в 0,2-н. соляной кислоте, порциями по 3—4 мл.

Простота синтеза диантипирилметана² и его высокая реакционная способность позволяют надеяться, что этот реактив найдет применение и для разработки методов анализа ряда других элементов (железа, цинка, молибдена, вольфрама и др.).

² П. Эллисгард, Либихс аналитический журнал, 255, 246 (1889).

Выводы

1. Разработан метод количественного определения висмута в присутствии меди, цинка, железа, кобальта, никеля, марганца, хрома, алюминия, магния, щелочноземельных и щелочных металлов. Метод дает

возможность определять висмут с относительной ошибкой в 2—3% при его содержании от 0,5% и выше.

2. Получено новое комплексное соединение тетрахлоробисмутат диантипирилметана, установлен его состав и изучены некоторые свойства.

К. М. ПОПОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ЩЕЛОЧЕЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ МАГНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

(Всесоюзный научно-исследовательский алюминивно-магнневый институт)

При определении щелочей в металлическом магнии и его сплавах наиболее трудной задачей является отделение малых количеств калия и натрия от большой массы магния.

Для этой цели нами разработан метод, заключающийся в отделении щелочей от всей массы растворенного металла электролизом с ртутным катодом, и подобраны условия, при которых операция выделения щелочей заканчивается полностью.

Предлагаемый метод обеспечивает полное отделение щелочей от магния и дает хорошо воспроизводимые результаты с колебаниями в параллельных определениях 0,001—0,003% при содержании калия и натрия 0,02—0,03%.

При определенном напряжении магний и алюминий образуют нерастворимые гидроксиды, а щелочные и щелочноземельные металлы амальгамируются со ртутью и затем, при взаимодействии амальгамы с водой, переходят в воду в виде едких щелочей.

В металлическом магнии из щелочных металлов в качестве примесей присутствуют только калий и натрий, а из щелочноземельных — кальций, который в присутствии магния не амальгамируется и остается вместе с магнием.

Для своих работ мы пользовались прибором, состоящим из двух

сосудов, сообщающихся посредством каучуковой трубки (рис. 1).

Для выполнения электролиза в прибор помещают около килограмма чистой ртути, анализируемый

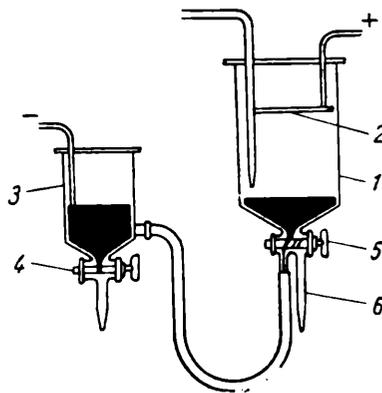


Рис. 1. Ячейка для проведения электролиза

раствор наливают поверх ртути в сосуд 1 и опускают в него платиновый электрод 2. В сосуд 3 наливают 100 мл дистиллированной воды, а в ртуть опускают другой платиновый электрод, который не должен соприкасаться с водой.

По окончании электролиза всю ртуть, за исключением небольшого ее остатка, покрытого пленкой, переводят из сосуда 1 в сосуд 3; ртуть и воду спускают через кран 4 в сосуд для фильтрования, хорошо взбалтывают стеклянной палочкой,

вводят индикатор и титруют 0,005-н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора со светофильтром (смесь метилового красного и метиленового синего).

Для одновременного проведения нескольких анализов мы сконструировали прибор, в котором можно вести сразу четыре определения (рис. 2).

Установив путем титрования общее количество щелочей, можно,

Растворение следует вести в платиновой или кварцевой чашке. Полученные после растворения и выпаривания (серная кислота) или нейтрализации (соляная кислота) соли растворяют в воде при легком нагревании, переводят раствор в мерную колбу емкостью 200 мл и усредняют малыми порциями гидрата окиси или карбоната магния: рН раствора должно лежать между 6 и 8. При анализе металлического

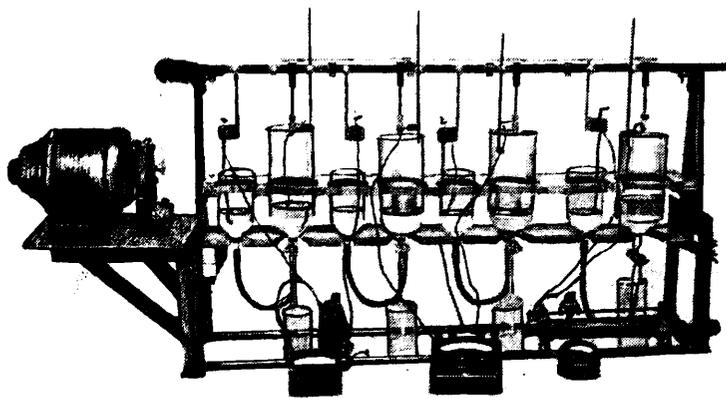


Рис. 2. Прибор из четырех электролитических ячеек для одновременного выполнения нескольких анализов

если это необходимо, определить из раствора после титрования калий и натрий, выпарив раствор и прокалив остаток при 600—700° для удаления индикатора.

Определение суммы щелочей мы вели как из серноокислых, так и из солянокислых растворов — результаты в обоих случаях получались одинаковыми. Присутствие даже самых малых количеств свободной серной или соляной кислоты искажает результаты.

При растворении магния в серной кислоте излишки ее следует удалять выпариванием и прокаливанием; соляную кислоту выпариванием удалить нельзя, так как при этом образуется нерастворимый основной хлорид магния.

Поэтому при растворении навески в соляной кислоте следует брать лишь небольшой избыток кислоты, который затем необходимо усреднить малым количеством химически чистых гидроокиси или карбоната магния.

магния возможно присутствие примесей Fe, Zn, Ni, Al, Cu, Mn, Ca, K и Na.

Как известно, при электролизе хлористых солей с ртутным катодом Li, Na, K, Ca, Sr и Ba могут быть отделены от многих элементов в том числе и от Fe, Zn, Ni, Al, Cu, Mn и Mg. Отделение происходит полностью, и водный раствор щелочных и щелочноземельных элементов можно анализировать. Тот факт, что кальций в присутствии магния не дает амальгамы, т. е. получает те же свойства, что и магний, позволяет одной операцией отделить также и кальций. Лития, стронция и бария металлический магний не содержит.

Как мы установили, при анализе металлического магния аналогично протекает электролиз и серноокислых солей, не содержащих свободной серной кислоты; исключение представляет марганец, который частично переходит в сосуд 3, частью же остается в сосуде 1 (рис. 1). По-

этому, если из раствора, подлежащего анализу, не удалить предварительно марганец, то результаты будут неправильными.

Для удаления марганца в пробу после ее растворения мы вводили 1 мл 20%-ного раствора надсернико-кислого аммония. В случае присутствия марганца он выпадает в виде гидратов четырехвалентного марганца, которые мы отфильтровывали, и далее вели анализ, как обычно.

Напряжение на клеммах для серно-кислых растворов 4,2 в, для солянокислых 3,5 в; сила тока 0,1—0,3 а. Концентрация электролита 0,5 г металлического магния в 100 мл раствора.

Несколько сот проведенных нами анализов сернокислым методом показали хорошую сходимость результатов; максимальное расхождение не превышает 0,003% при содержании щелочных металлов до 0,03% (табл. 1).

Таблица 1

Сходимость параллельных определений суммы калия и натрия

Навеска 0,6 г; продолжительность электролиза 2 часа, напряжение 4,25—4,35 в; сила тока 0,1—0,2 а; значение рН раствора от 5,5 до 7,2

Номер образца	Найденная сумма калия и натрия %
20	0,028; 0,027; 0,029; 0,026; 0,028; 0,030; 0,028; 0,028; 0,028
20А	0,029; 0,031; 0,031; 0,030
64	0,026; 0,025; 0,023; 0,026

Для установления времени, требующегося для полного выделения

щелочей из испытуемого раствора, мы брали одинаковые навески (0,6 г) и проводили электролиз в совершенно одинаковых условиях; результаты получались идентичными в пределах допустимых расхождений, если длительность электролиза превышала 1 час.

Проверка полноты выделения щелочей проводилась путем прибавления к пробе с точно установленным количеством щелочей раствора едкой щелочи и выделения всей щелочи электролизом. Результаты таких опытов приведены в табл. 2.

Хотя полное выделение щелочи обычно заканчивается уже в течение часа после начала электролиза, однако мы рекомендуем вести процесс 2 часа для того, чтобы избежать неполного выделения щелочей из-за мелких технических случайностей, как, например, остановки мотора, приводящего в движение мешалки, порчи одной из мешалок, недостаточного числа ее оборотов и т. д.

В некоторых пробах, после определения суммы щелочей, раствор, содержащий щелочи, был выпарен, соли прокалены при 700°, натрий осажден цинк-уранил ацетатом и определен колориметрически на фотометре. В металлическом магнии натрия содержится больше, чем калия; обычное соотношение натрия к калию близко к 10 : 1. Результаты анализов показали содержание натрия в среднем 91,6%.

Сравнивая сернокислый и солянокислый методы определения щелочей, мы пришли к заключению, что сернокислый метод дает лучшие результаты. Преимущество соляно-

Таблица 2

Полнота выделения щелочей

Напряжение 4,25—4,30 в; сила тока 0,15 а; продолжительность электролиза 1,5—2,0 часа

Введено Na + K с учетом присутствующих в металле, %	Результаты, полученные после электролиза, %								
		0,040	0,041	0,042	0,041	0,044	0,049	0,045	0,042
		0,041	0,041	0,040	0,041	0,044	0,052;	0,042	0,042

кислого метода состоит в том, что отпадает операция удаления излишков кислоты выпариванием, а также нет необходимости в удалении марганца надсерноокислым аммонием, так как марганец при соляноокислом методе остается с магнием. Недостаток его состоит в том, что приходится вводить сравнительно большое количество усреднителя. Надо отметить, что приготовленный осаждением и хорошо промытый гидрат окиси магния, так же как и химически чистый карбонат магния, содержит щелочей настолько мало, что их количество практически не отражается на результатах анализа.

Методика определения щелочей в металлическом магнии применена также к сплавам на магниевой основе. Результаты при анализе сплавов получаются такие же устойчивые. Методика была передана на магниевый завод и проверена заводской лабораторией, где были сделаны многочисленные анализы по выделению и определению суммы щелочей. В полученной сумме натрия определялся уранил-ацетатным, а калий дипикриламиновым и хлороплатинатным методами. Содержание калия и натрия давало значения, точно соответствующие полученной при титровании сумме.

Предлагаемый метод по сравнению с ГОСТ требует гораздо меньше времени; получаемые значения точны и совпадают в параллельных пробах. Результаты для натрия и калия получаются несколько выше чем по ГОСТ, что мы объясняем отсутствием при применении метода электролиза адсорбции, неизбежной при чрезмерно большом содержании магния сравнительно с содержанием щелочей.

Так как при электролизе с ртутным катодом магний и алюминий ведут себя одинаково, то от того и другого может быть отделено значительное количество элементов. В частности, проведены опыты по отделению кальция от магния при напряжении 9 в. Применение электролиза с ртутным катодом к анализу легких металлов повидимому

может дать хорошие результаты и для других примесей, так как, меняя напряжение, электроды и среду, возможно отделение от этих металлов всех примесей.

Ход анализа 1

2 г материала растворяют в стакане емкостью 250—300 мл в 20 мл серной или соляной кислоты, разбавленной 1:2; а если растворение не доходит до конца, то вводят еще некоторое количество той же кислоты. Если образуются соли, следует добавить немного воды до их растворения.

Если проба находится в виде стружки, ее следует отмагнитить, смочить водой и затем уже добавлять кислоту. Заканчивать растворение рекомендуется при слабом нагревании.

После окончания операции в стакан прибавляют воду, доводя объем жидкости до 150—200 мл, а при растворении в серной кислоте вводят 1 мл 20%-ного раствора надсерноокислого аммония и доводят до кипения. Если появится бурое окрашивание от образовавшейся марганцовистой кислоты, ее следует отфильтровать; если бурого окрашивания нет, марганец в пробе отсутствует. При растворении металла в соляной кислоте марганец не удаляют.

Прозрачную жидкость переводят в платиновую чашку и выпаривают на плитке до исчезновения паров серной кислоты, а затем прокалывают в передней части муфеля до прекращения выделения паров. Полученные соли растворяют в малом количестве воды.

Переводят раствор серноокислых или соляноокислых солей в мерную колбу емкостью 200 мл, вводят несколько капель индикатора бромтимолсинего и обычно слегка кислую пробу усредняют или углекислым магнием или гидратом окиси магния до появления зеленовато-синей окраски от бромтимолсинего. Если появляется муть, ее отфильтровывают, снова помещают фильтрат в ту же мерную колбу и доводят до метки водой. Берут часть раствора, в котором содержится 0,5 г магния, и проводят электролиз. Для этого в сосуд 1 (см. рис. 1) наливают 1 кг ртути, берут из мерной колбы 50 мл раствора и наливают его на поверхность ртути, прибавляя еще 50 мл дистиллированной воды.

В раствор погружают до половины внешнюю сетку платинового сетчатого электрода. Электрод должен отстоять от поверхности ртути примерно на 2 см. В сосуд 3 в ртуть погружают электрод, представляющий собой отрезок платиновой проволоочки, запаянной в стеклянную трубку (кроме концов, примерно на 1 см выступающих из трубки). На ртуть наливают 100 мл дистиллированной воды. Платина ни в коем случае не должна соприкасаться с водой.

¹ В работе принимала участие Л. М. Григорьева.

Для ведения холостого опыта рядом с аппаратом ставят стакан, в который наливают 100 мл дистиллированной воды, для того чтобы при окончании анализа можно было ввести поправку на щелочность воды. Соединяют электрод внутренней камеры с положительным полюсом батареи постоянного тока, а электрод наружной камеры с отрицательным. В систему должен быть введен реостат и амперметр с делениями до десятых долей. Напряжение на клеммах регулируют реостатом и устанавливают для сернокислых растворов 4,2 в, а для солянокислых — 3,5 в посредством точного вольтметра. Некоторое превышение напряжения не сказывается на результатах анализа.

После начала электролиза раствор начинает разлагаться с выделением пузырьков газа и мутнеет.

Электролиз ведут два часа, после чего все щелочи амальгамируются и переходят частично в воду сосуда 3.

Магний остается в сосуде 1 в виде нерастворимого гидрата. При правильно идущем процессе сила тока падает с 0,2 или 0,3 а до 0,1 и даже 0,05 а.

После того, как электролиз закончился, что контролируется также падением силы тока, сосуд 3 опускают и переводят в него, повертывая край 5, всю ртуть из сосуда 1, за исключением маленького остатка, покрытого пленкой. Сливают ртуть и воду из сосуда 3 через кран 4 в сосуд для фильтрации (всего пригоднее небольшой кристаллизатор) и промывают сосуд водой. Затем рекомендуется перевести в сосуд 3 остаток ртути, покрытый пленкой, пропустить его через фильтр и присоединить к анализируемому раствору. Хорошо взбалтывают ртуть и воду стеклянной палочкой, чтобы перевести в раствор все щелочные металлы, добавляют индикатор (1,25 г метилового красного и 0,825 г метиленового синего в 1 л 90%-ного спирта) и титруют из микробюретки 0,005-н. раствором соляной кислоты до исчезновения яркозеленого окрашивания. Контрольная капля должна

давать фиолетовое окрашивание. Электролит из сосуда 1 спускают через трубку 6.

Прибор и ртуть должны быть совершенно чистыми. Температура жидкости при электролизе комнатная. Число оборотов мешалки 250—300 в минуту.

Содержание суммы щелочей в пересчете на натрий вычисляют по формуле:

$$\% \text{Na} = \frac{(P - p) \cdot 0,000115 \cdot 100}{\text{навеска}}$$

0,000115 — коэффициент пересчета на натрий для 0,005-н. раствора кислоты; P — число мл 0,005-н. HCl, пошедшее на титрование навески, p — то же для воды.

После каждого анализа обязательна очистка ртути, которая производится 5%-ным раствором азотнокислой закисной соли ртути, с прибавлением нескольких капель 10%-ной азотной кислоты.

После 10—15 определений ртуть следует очищать хромовой смесью с содержанием серной кислоты не более 15% (в 15%-ный раствор H_2SO_4 бросают несколько кристалликов хромовокислого калия), а затем азотнокислой солью закиси ртути.

Очистка ртути производится в толстостенной делительной воронке, куда вводят ртуть и избыток хромовой смеси, хорошо взбалтывают и дают отстояться. Ртуть спускают через кран, воронку моют дистиллированной водой, затем моют ртуть, хорошо взбалтывая в той же воронке с большим количеством дистиллированной воды 8—10 раз. Сушат ртуть в фарфоровой чашке, касаясь поверхности ее фильтровальной бумагой. Фильтруют до исчезновения пленки. После очистки ртути азотнокислой закисной солью пленку также следует удалять фильтрованием и промывать ртуть дистиллированной водой.

Проверка ртути на чистоту производится титрованием ее после взбалтывания с 50 мл дистиллированной воды. Количество миллилитров соляной кислоты, пошедшей на титрование ртути с водой и на титрование 50 мл одной воды, должно быть одинаково.

Г. Н. ПОДБЕЛЬСКИЙ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРАВНИТЕЛЬНОЙ
ОКИСЛЕННОСТИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

(Кузнецкий научно-исследовательский угольный институт)

Количественное определение сравнительной окисленности каменных углей имеет как теоретический, так и практический интерес. Существующий для этого метод (ГОСТ—2111—43), основанный на пластометрической оценке ряда проб, последовательно набранных по восстановлению пласта, себя оправдывает, но он сложен и требует значительного времени.

Каменный уголь, по современным представлениям, является твердым коллоидом — гидрофобным коагелом и, следовательно, плохо смачиваемым водой, но способным сорбировать различные вещества. В частности, каменные угли могут хорошо поглощать органические вещества, например пиридин, анилин и др.; являясь основаниями, эти соединения особенно хорошо должны сорбироваться окисленными каменными углями, поэтому сорбционная способность углей по отношению к таким веществам, как пиридин, может служить критерием степени окисленности угля.

Мы попытались по количеству сорбированного пиридина из газовой фазы характеризовать сравнительную окисленность углей.

Исследования сорбционной способности углей по отношению к пиридину известны¹, однако все они проводились с нормальными, неокисленными углями.

Работа была нами проведена в два этапа: в первом этапе исследовалась принципиальная возможность определения сравнительной окисленности каменных углей по сорбции паров пиридина в простей-

ших условиях статической сорбции; во втором этапе был изготовлен специальный прибор и найдены оптимальные условия проведения в нем анализов.

Для определения сравнительной окисленности каменных углей в условиях статической сорбции 3 г воздушно-сухого измельченного угля в фарфоровом тигле № 4 помещали в эксикатор, на дне которого был налит пиридин. Периодически определялся привес угля. Было найдено, что достаточно характерные результаты получаются по суммарному привесу через 72 часа. Привес сорбированных паров пиридина выражался в процентах к условной горючей массе угля $[100 - (W^a + A^a)]$.

Опыты, проведенные по этой методике, позволили сделать ряд интересных заключений и, в частности, дали положительный ответ на вопрос о применимости метода сорбции паров пиридина для количественной оценки сравнительной окисленности каменных углей. Было установлено, что и в условиях описанной методики можно получать вполне удовлетворительные результаты для параллельных проб (см. табл. 1, где для примера приведены данные анализа четырех проб углей Кузнецкого бассейна).

Максимальные расхождения между параллельными определениями не превышают 0,8% абсолютных.

Пиридиновый метод определения сравнительной окисленности каменных углей был применен нами для исследования жирных углей; были набраны серии пластово-промышленных проб в зоне окисления. В каждой серии проб по крайней мере одна набиралась в заведомо неокисленной части пласта. Остальные пробы набирались по восста-

¹ Л. М. Майер и Л. Е. Цукерман, Химия твердого топлива, VIII, вып. 7, 647—661 (1937); М. Хоразы, Пржемысл хемичны, XV, 13—14, 233—270 (1931); К. Бунге, Г. Брюкнер, Г. Симпсон, Фюсл ин Сайенс энд Прэктис, XII, 8, 268—270 (1933).

Таблица 1

Динамика сорбции паров пиридина и совпадемость результатов

Марка угля	Количество паров пиридина, сорбированных углем в пересчете на воздушно-сухое вещество										Количество паров пиридина, сорбированных углем в пересчете на горючую массу				
	1-е сутки			2-е сутки			3-и сутки			суммарно		1-е сутки	2-е сутки	3-и сутки	суммарно
	привес г	расход- дення	средний привес %	привес г	расход- дення	средний привес %	привес г	расход- дення	средний привес %	привес г	привес %				
Д	0,7060 0,7122	0,20	23,63	0,3974 0,3966	0,03	13,26	0,4300 0,4540	0,80	14,73	1,5481	51,62	26,2	14,75	16,40	57,35
ПЖ	0,2302 0,2316	0,05	7,69	0,0636 0,0608	0,08	2,07	0,0774 0,0792	0,06	2,60	0,3713	12,37	8,52	2,54	2,92	13,98
К	0,1130 0,1160	0,10	0,82	0,0102 0,0105	0,01	0,38	0,0166 0,0162	0,01	0,55	0,1413	4,71	4,25	0,37	0,59	5,21
К	0,1032 0,1042	0,03	3,46	0,0132 0,0132	0	0,44	0,0318 0,0290	0,09	1,01	0,1473	4,91	3,71	0,45	1,02	5,18

нию в зоне окисления и поэтому случалась полная гамма перехода от неокисленных углей к «подкисленным» и, наконец, к совершенно окисленным.

Помимо определения влажности аналитической пробы, выхода летучих веществ и определения сорбционной способности к парам пири-

дина, для ряда проб определялись пластометрические параметры и спекающая способность в аппарате Института горючих ископаемых АН СССР.

Таким образом, имелась возможность сопоставить чувствительность различных показателей к различной степени окисленности углей (табл. 2).

Таблица 2

Сорбционная способность окисленных углей Кузнецкого бассейна к парам пиридина

Паспорт пробы	Технический анализ %			Пластометрия мм		Спекаемость С методом ИТИ	Сорбция па- ров пиридина в пересчете на горючую массу, %
	Ща	Ac	Уг	x	y		
Шахта Б, пласт № 5, лава № 2, от 1-го параллельного штрека по восстанью на 10 м	0,60	7,83	33,02	8	25	20	12,06
То же, 15 м	0,58	8,10	33,00	22	23	18	13,35
» » 18 м	0,96	7,00	31,91	22	18	14	16,68
» » 20 м	0,91	8,58	31,59	35	12	13,5	17,70
» » 22 м	1,39	8,90	31,16	35	10	9,1	20,40
Штольня № 9, пласт № 22, на расстоянии от устья штольни 119 м	0,92	5,76	33,96	20	31	—	15,49
То же, 113 м	1,10	12,45	33,09	16	26	—	16,25
» » 94 м	1,42	9,54	34,01	17	25	—	16,91
» » 73 м	1,34	16,60	32,30	20	24	—	23,06
» » 53 м	1,64	8,29	31,97	27	25	—	29,98
» » у устья штольни	8,66	11,71	32,28	32	0	—	40,53
Шахта М, пласт VI Внутренний, 1-й параллельный штрек	0,96	5,05	—	15	14	8,8	4,28
То же, выше 1-го параллельного штрека на 3 м	1,04	5,94	—	12	14	8,2	4,90
» » 9 м	0,53	7,31	—	19	12	8,0	5,31
» » 15 м	1,82	8,08	—	—	—	2,6	10,5

На рис. 1 графически представлены результаты исследования по пласту № 5. На оси абсцисс по-

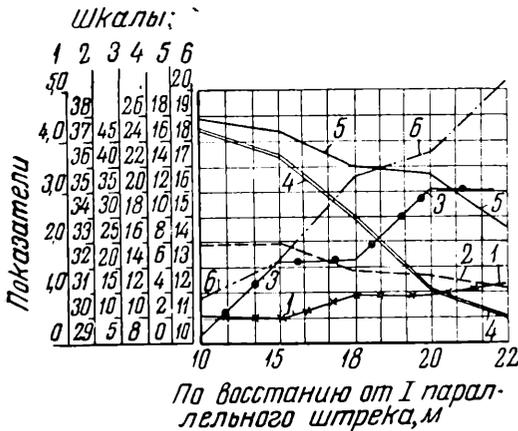


Рис. 1 Изменение свойств угля при переходе в зону окисления по пласту № 5, юг, лава № 2, шахты Б:

Шкалы и кривые: 1 — влага в аналитической пробе, %; 2 — выход летучих веществ на горючую массу, %; 3 — пластометрическая усадка, мм; 4 — ширина пластического слоя, мм; 5 — спекающая способность по ИГИ АН СССР; 6 — сорбция паров пиридина на горючую массу, %

мещены точки отбора проб, начиная почти от первого параллельного штрека и далее по восстанию; на оси ординат представлены различные сопоставляемые показатели. Поскольку эти показатели имеют различную размерность, для них слева приведены соответствующие шкалы. Проба, набранная в 10 м от первого параллельного штрека, может по всем показателям считаться неокисленной, нормальной для угля пласта № 5.

Из графика можно видеть, что показатель сорбционной способности угля к парам пиридина на горючую массу (кривая 6) отчетливо фиксирует нарастающую степень окисления; можно констатировать, что, начиная с пробы, взятой на 15 м и выше, уже начались окисленные угли. Интересна серия проб, набранных по пласту № 22 в разведочной штольне № 9. Наиболее отдаленная проба была взята в забое штольни в 119 м от ее устья; остальные пробы были взяты на расстоянии 113, 94, 73 и 53 м от устья и еще одна — непосредственно в устье штольни.

Эта серия проб позволяет проследить степень изменения окисленно-

сти данного угля от устья штольни, т. е. непосредственно от поверхности до забоя штольни, расположенного в глубине горы.

Из графика рис. 2 можно видеть, что показатель сорбции начинает отчетливо увеличиваться уже с пробы, набранной в 94 м от устья штольни.

Учитывая необходимость всемерного сокращения длительности анализа и создания возможно более

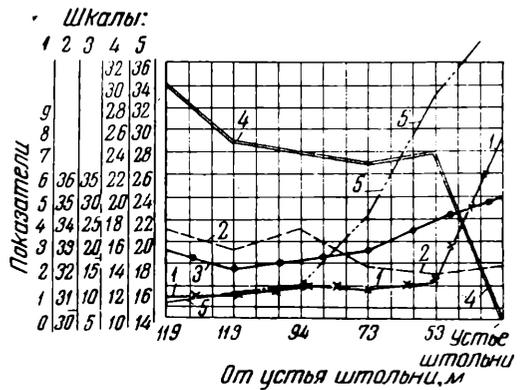


Рис. 2 Изменение свойств угля при переходе в зону окисления по пласту № 22 штольни № 9:

Шкалы и кривые: 1 — влага в аналитической пробе, %; 2 — выход летучих веществ на горючую массу, %; 3 — пластометрическая усадка, мм; 4 — ширина пластического слоя, мм; 5 — сорбция паров пиридина на горючую массу, %

однообразных условий опыта, нами был изготовлен специальный прибор (рис. 3).

Корпус 1 прибора выполнен из оцинкованного железа. К верхней части корпуса прикреплена железная крышка 2. Между крышкой и корпусом на фланце 3 имеется резиновое уплотнение. Через крышку прибора проходит ось вентилятора 4, который приводится во вращение со скоростью 250 об/мин через шкивок передач от мотора 5 с числом оборотов 1400 в минуту. В крышке прибора сделано восемь круглых отверстий, каждое из которых плотно запирается резиновой пробкой 6, через которую проходит металлический крючок 7. На этот крючок подвешивается стремячко 8, на которое устанавливается маленькая цилиндрическая чашечка из алюминия. Чашечка имеет высоту 6—7 мм и диаметр 40 мм; на каждой

чашечке выгравирован номер. Внутри прибора, непосредственно под лопастями вентилятора, устанавливается плоская фарфоровая чаш-

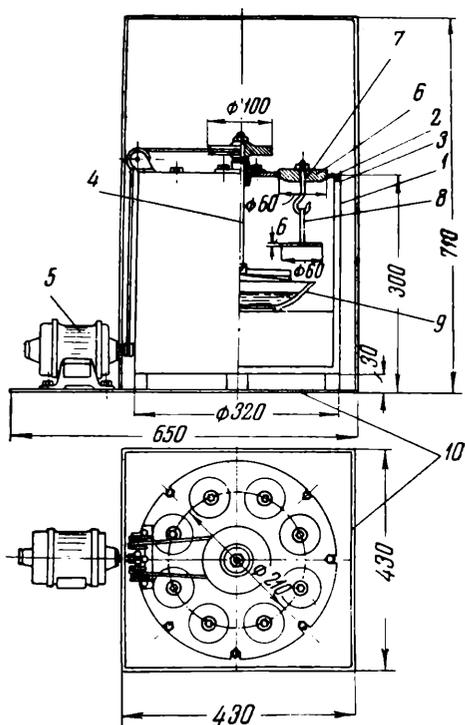


Рис. 3. Общий вид сорбционного прибора

ка 9 с технически чистым пиридином.

В сорбционном приборе можно анализировать одновременно восемь проб угля. Весь прибор заключен в воздушный термостат 10, который поддерживает в приборе температуру около 25°. В передней части термостата имеется застекленная дверца, через которую производится установка чашечек с пробками в прибор. В приборе имеется также герметически закрывающаяся дверца, через которую можно вынимать и ставить чашку с пиридином. На дне термостата, между ножками прибора, помещена нихромовая спираль на изолирующей асбестовой пластинке. В крышке термостата укреплен термометр и ртутно-толуоловый терморегулятор, соединенный с газозлектрическим реле и нихромовой спиралью.

Для выполнения определения в алюминиевые чашечки отвешива-

ют немного более 2 г угля и все чашечки с навесками ставят на 45 мин. в обычный сушильный шкаф с температурой 102—105° для доведения проб угля до сухого состояния.

Затем поверхность проб в чашечках выравнивают и поверх каждой пробы устанавливают на 1 мин. (контроль по песочным часам) специальную гирию весом 1 кг. Точно взвешивают навеску угля на аналитических весах.

В приборе с установившейся температурой открывают дверцу термостата, вынимают пробки из крышки аппарата, устанавливают на каждое стремячко по чашечке с пробой, вновь закрывают отверстия пробками, закрывают дверцу термостата и включают мотор вентилятора.

Через 24 часа с момента установки проб вентилятор останавливают и пробы снова взвешивают на аналитических весах. Увеличение веса пробы представляет собой количество сорбированных паров пиридина. Окончательные результаты получают пересчетом на горючую массу.

Проверкой найдено, что благодаря перемешиванию газов в приборе значительно ускоряется процесс сорбции паров пиридина; те результаты, которые в эксикаторе получаются только на третьи сутки, здесь получаются через 24 часа.

Если нужно определить динамику сорбции, то взвешивание можно производить через меньшие интервалы времени.

В приборе был проведен также ряд анализов неокисленных углей Кузнецкого бассейна с целью получения характеристики их химического возраста.

Наиболее выразительные цифры для установления границы окисленных углей описанным методом получаются для углей газовых, жирных и коксовых жирных. Для углей более углефицированных результаты становятся несколько менее отчетливыми.

Следует отметить, что все исследования проводились нами с естест-

венноокисленными углями, так как только такие угли представляют прикладной интерес, и, кроме того, угли, окисленные в условиях лаборатории, неравнозначны естественноокисленным углям.

Выводы

1. Изготовлен прибор и разработана методика для определения окисленности углей по сорбции паров пиридина; в приборе можно одновременно анализировать 8 проб.

2. Найдено, что показатель сорбции пиридиновых паров для каменных углей, подвергшихся процессу

естественного окисления, может служить надежным признаком окисленности при сопоставлении с пробой того же, но не окисленного угля.

3. Наиболее четкие результаты получаются для углей газовых, жирных и коксовых жирных; с повышением степени углефикации результаты становятся в общем менее отчетливыми, хотя общая закономерность остается той же.

4. При наличии прибора методика определения сравнительной окисленности каменных углей достаточно проста и доступна работникам шахтной лаборатории.

Т. Н. КАСТЕРИНА и Е. Н. ФЕДОТОВА

АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ И ПЛАСТМАСС С ПРИМЕНЕНИЕМ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

Известно, что для определения гидроксильных групп в спиртах можно пользоваться фталевым ангидридом.

Основное преимущество фталирования по сравнению с ацелированием при определении содержания гидроксильных групп в органических соединениях состоит в том, что с фталевым ангидридом реагирует только спиртовый гидроксил, тогда как с уксусным ангидридом реагирует и фенольный гидроксил, а присутствие воды делает определение вообще невозможным; наличие низших альдегидов также препятствует определению, так как они реагируют с уксусным ангидридом.

Метод, основанный на определении воды, получаемой в результате этерификации уксусной кислотой в присутствии трехфтористого бора, не дает точных результатов для разбавленных водных растворов; мешают фенолы и карбонильные соединения, реагирующие с катализатором или реагентом. В случае

применения фталевого ангидрида кетоны, альдегиды и кислоты не мешают определению. Метод фталирования, являющийся наиболее удобным, был применен нами для анализа спиртовых растворов резорциновых смол. Мы работали с раствором свежезовозогнанного фталевого ангидрида в пиридине. Пиридин предварительно перегоняли над окисью бария и вторично перегоняли в присутствии 1% бензола. Раствор содержал 20 г фталевого ангидрида в 200 мл пиридина.

Ход определения

Около 3 г испытуемого образца растворяют в 30 мл сухого пиридина, предварительно взвешенного в мерной колбе емкостью 50 мл. После внесения смолы колбу вторично взвешивают и вычисляют навеску по разности.

Объем в колбе доводят до метки, добавляя пиридин, и перемешивают. Для определения количества этилового спирта в образце смолы берут 25 мл приготовленного раствора в круглодонную колбу емкостью 200 мл; прибавляют из бюретки с пришлифованным стеклянным краном

25 мл пиридинового раствора фталевого ангидрида, соединяют колбу с шлифованным холодильником и нагревают на микрогорелке в течение 1,5 час. Параллельно в таких же условиях проводят холостой опыт. После окончания реакции в каждую колбу через верх холодильника, не охлаждая, вливают по 50 мл дестиллированной воды, нагревают 1—2 мин., охлаждают и титруют 0,5-н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Конец титрования отчетлив, раствор совершенно прозрачен. Этиловый спирт образует с фталевым ангидридом кислый эфир; избыток не вошедшего в реакцию реагента определяют титрованием 0,5-н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. По количеству затраченного фталевого ангидрида определяют количество OH-групп:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 0,0085 \cdot 100}{c},$$

где x — содержание гидроксильных групп в исследованном материале, %; a и b — количество миллилитров 0,5-н. раствора NaOH, израсходованное при титровании соответственно холостой пробы и испытуемого раствора; c — навеска образца, г; 0,0085 — эквивалентный вес OH-группы в данной реакции, соответствующий 1 мл 0,5-н. раствора щелочи.

Этим методом в растворе резорциновой смолы, содержащем около 60% этилового спирта, было найдено его 58,97; 58,91; 60,00 и 60,02%. Смола содержала 18,28% свободного резорцина и 4,30% свободного формалина. Таким образом, присутствие значительных количеств этих веществ не влияет на результаты анализа.

Помимо определения одноатомного спирта в смолах мы использовали метод фталирования и при анализе ряда полимерных веществ.

Еще в 1944 г. метод фталирования был применен нами для анализа поливинилового спирта и его ацеталей (формвар, бутвар).

Известно, что поливинилацеталей не являются полными ацеталами, они содержат некоторое количество гидроксильных и ацетатных групп. Наличие гидроксильных групп в поливинилацеталах обуславливает их чувствительность к влаге. Анализ поливинилацеталей методом ацетилирования и методом Церевитинова не дает вполне точных результатов. Получаемые после ацетилирования поливинилацеталей плотные продукты нерастворимы в воде; они удерживают кислоту и искажают результаты титрования; метод не применим в присутствии альдеги-

дов (формальдегида и масляного альдегида). При определении гидроксильных групп в ацеталах по методу Церевитинова возникают трудности, так как такие ацетали, как бутвар и формвар, весьма трудно растворяются в обычно применяемых растворителях, т. е. в пиридине, бензоле, ксилоле или толуоле. При реакции с магниорганическим соединением образуются плотные комки, мешающие выделению метана.

Для определения гидроксильных групп в поливинилацеталах нами был применен метод фталирования, не имеющий указанных выше недостатков. Ход определения был в основном тем же, что и при анализе резорциновых смол; изменены были только величины навесок образцов (0,1—0,2 г) и продолжительность фталирования увеличена до 3 час. При определении гидроксильных групп в поливинилацеталах было отмечено, что они растворяются в пиридиновом растворе в течение 15 мин.; количество его в этом случае 10 мл, предварительное растворение в пиридине здесь отпадает.

После приливания воды к продуктам фталирования получают совершенно прозрачные жидкости, титрование которых не представляет затруднений. Наличие альдегидов не мешает определению.

Метод был применен нами для анализа образцов поливинилового и полиаллилового спиртов; в этом случае также были получены удовлетворительные результаты (табл. 1).

Метод фталирования был применен и для анализа модифицированных мочевиных смол. Известно, что бутоксильные группы в таких смолах можно определять по методу Левенсона, основанному на разложении смолы в присутствии фосфорной кислоты с выделением спирта и формальдегида. Последний связывают метафенилендиамином, а бутиловый спирт окисляют до масляной кислоты хромовой кислотой. Масляную кислоту определяют титрованием. Метод длителен и, как показала проверка в нашей

лаборатории, не дает вполне точных результатов.

Другой описанный в литературе метод основан на определении бу-

ует применения специальной аппаратуры и значительного количества реактивов.

В целях упрощения определения алкоксильных групп мы применили фталирование. Оказалось, что таким путем можно определить свободный и весь связанный спирт в эфирах диметилломочевины (табл. 2) и в модифицированных смолах (табл. 3).

Образцы эфиров диметилломочевины были приготовлены в нашей лаборатории; все они содержали некоторое количество свободного спирта, в особенности значительное количество свободного бутилового спирта содержал дибутиловый эфир диметилломочевины.

При определении бутоксильных групп по Цейзелю в этом эфире были получены более низкие данные по сравнению с данными фталирования, чем в случае других эфиров. Это объясняется тем, что бутиловый спирт труднее реагирует с иодистоводородной кислотой, и даже при анализе чистого бутилового спирта получают более низкие результаты.

Ход определения в случае анализа модифицированных мочевиных смол был аналогичен приведенному выше; навеска образца 0,1—0,14 г, продолжительность нагревания 3 часа.

Были проанализированы образцы жидких смол и те же смолы после длительного прогревания при 150°. Такие смолы все еще содержали значительное количество связанного бутилового спирта.

Таблица 1

Определение гидроксильных групп в поливинилацетатах, поливинилово-м и полиаллилово-м спиртах

Наименование образца	Содержание гидроксильных групп, %		
	метод Верлея	метод Цейзелю	метод фталирования
Формвар № 3	9,70	11,35*	9,35
» № 3	9,11	10,75**	10,74
» № 3	9,61	8,98**	10,67
Формвар № 2	13,35	19,79	11,15
» № 2	13,22	—	11,25
Формвар № 4	15,71	—	10,74
» № 4	14,04	—	10,77
Поливиниловый спирт № 1	25,30	—	30,40
То же	—	—	28,90
Поливиниловый спирт № 2	32,50	—	31,10
То же	30,00	—	29,50
Полиаллиловый спирт ²	—	—	25,70
			26,30

* Растворитель пиридинбензол (1 : 1).
 ** Растворитель пиридин.
 1 Теоретическое количество ОН-групп 38,6%.
 2 Теоретическое количество ОН-групп 29,3%.

токсильных групп иодистоводородной кислотой по модифицированному методу Цейзелю в специально сконструированном аппарате. Этот метод также весьма длителен, тре-

Таблица 2

Определение алкоксильных групп в эфирах диметилломочевины

Эфир диметилломочевины	Литературные данные			Найдено			Содержание алкоксильных групп, %		Теоретическое содержание алкоксильных групп, %
	температура плавления, °С	содержание азота, %	содержание $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, %	температура плавления, °С	содержание азота, %	содержание $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, %	методом Цейзелю	методом фталирования	
Диметиловый	90—95	18,91	40,54	101	19,37	40,94	44,10	45,59	41,90
Диэтиловый	124	15,90	38,83	124	16,77	34,58	54,15	54,53	51,1
Дибутиловый	89—93	12,07	25,86	90	12,40	—	67,50	74,48	62,90

Таблица 3.

Определение алкоксильных групп в модифицированных мочевиных смолах фталированием

Наименование образца	Сухой остаток, %	Содержание азота, %	Содержание $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, %	Содержание бutoксильных групп, %		Примечание
				методом Цейзеля	методом фталирования	
Смола, модифицированная бутиловым спиртом, № 1	60,51	11,85	28,61	58,75	65,14	Жидкие смолы
Смола, модифицированная бутиловым спиртом, № 2	71,07	14,26	29,62	52,70	59,40	То же
Смола № 3	75,56	15,52	33,76	47,82	59,83	» »
Смола № 4	70,24	14,52	—	—	49,55	» »
Смола № 4 после сушки	—	—	—	—	27,16	После сушки при 160°, 12 час.

Выводы

1. Метод фталирования может применяться для определения гидроксильных групп в таких синтетических смолах, как поливинилацетали, полиспирты и резорциновые смолы.

2. Метод фталирования может применяться для определения алкоксильных групп в модифицированных мочевиных смолах. При этом продолжительность анализа сокращается до 2—3 час. вместо двух суток, необходимых для выполнения определения по методу Цейзеля.

Г. Н. ЛЕБЕДЕВА и Е. М. ГЕПШТЕЙН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ И ОСНОВАНИЙ В КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЕ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Восточный научно-исследовательский углехимический институт)

Нами был разработан и предложен рефрактометрический метод анализа¹ фенолов и оснований в каменноугольной смоле. Метод прост по выполнению, занимает не более получаса и дает абсолютную погрешность определения до 0,3%. В настоящее время рефрактометрический метод определения фенолов успешно применяется при исследовании смолы и ее фракций в работах Восточного и Украинского

углехимических институтов. Это дает нам основание рекомендовать его для широкого использования при определении содержания фенолов в заводских условиях.

Определение суммарного содержания фенолов в маслах рефрактометрическим методом осуществляется в щелочной вытяжке исследуемых продуктов, содержащей феноляты. Навеску испытуемого вещества, содержащую не более 2 г фенолов (желательно порядка 1 г), обрабатывают в течение 5 мин. известным количеством стандартного 15%-ного рас-

¹ Г. Н. Лебедева и Е. М. Гепштейн, Труды ВУХИН, вып. IV, Металлургия (1947).

творя щелочи в делительной или капельной воронке. Щелочную вытяжку отделяют от масляного слоя, промывают бензолом в другой воронке и определяют при 20° ее коэффициент преломления в рефрактометре обычного типа.

По найденному коэффициенту преломления n_c рассчитывают содержание фенола в щелочной вытяжке по уравнению

$$n_c = \frac{n_{\phi} \cdot A}{100} + \frac{n_{\text{щ}}(100 - A)}{100},$$

где n_c — коэффициент преломления смеси фенол — щелочь; n_{ϕ} — условный² коэффициент преломления чистого фенола в растворе; $n_{\text{щ}}$ — коэффициент преломления чистого раствора 15%-ной щелочи; A — процентное содержание фенола в щелочном растворе, которое и является искомой величиной.

Для упрощения расчета составляется вспомогательный график или таблица зависимости коэффициента преломления n_c от содержания фенола A в щелочном растворе.

Пользуясь графиком или таблицей, по коэффициенту преломления исследуемой щелочной вытяжки n_c находят сразу содержание в ней фенола A .

Пересчет содержания фенолов на испытуемый продукт производится по уравнению

$$x = \frac{A \cdot K \cdot 100}{(100 - A) \cdot B},$$

где x — весовой процент фенола в продукте; A — процентное содержание фенола в щелочном растворе; K — вес 5 мл щелочи, г; B — навеска анализируемого продукта, г.

Практика показала, что щелочные растворы фенола, крезолов, смеси фенолов из легкосредней фракции, полученной в заводских условиях, смеси фенолов из фракции, отогнанной из смолы до 300°, и смеси фенолов из фенолят промышленного производства имеют практически

одинаковый коэффициент преломления.

Щелочные растворы фенолов из тяжелой фракции имеют коэффициент преломления более высокий. Исходя из этого, для анализа обычной заводской продукции достаточно иметь два графика для легких феноло-крезолов и для фенолов тяжелой фракции; графики эти приведены на рис. 1.

График или таблицу можно составить по рефракции искусственных смесей или расчетным путем по

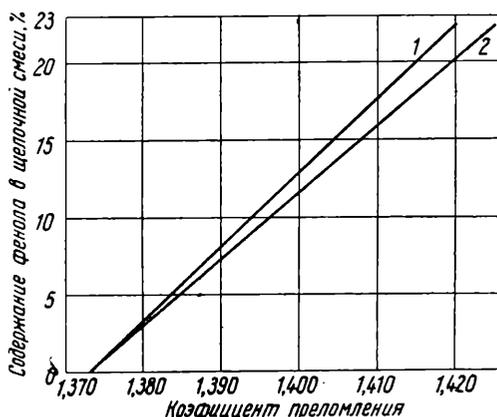


Рис. 1. Расчетный график для определения содержания фенолов:

1 — легко-средняя фракция; 2 — тяжелая фракция

приведенному выше уравнению, зная коэффициент преломления 15%-ного щелочного раствора $n_{\text{щ}} = 1,373$ и условный коэффициент преломления фенола n_{ϕ} . Последний был экспериментально определен и оказался равным для легких феноло-крезолов 1,583 и для фенолов тяжелой фракции 1,605. Мы считаем более целесообразным экспериментальное построение, учитывая возможные неточности в показаниях отдельных приборов и неодинаковую чистоту применяемой щелочи.

Метод был проверен нами на искусственных смесях, составленных из обесфеноленной продукции заводского производства, чистых феноло-крезолов и феноло-крезолов, выделенных из полученных на заводе фракций. Параллельно производились определения стандартным объемным методом.

² Коэффициент является условным, потому что в растворе находится не фенол, а фенолят, расчет же производится как если бы в растворе находилась смесь химически инертных веществ.

Результаты проверки представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Сходимость параллельных определений при работе рефрактометрическим методом

Содержание фенола в масле по рас-чету, %	Содержание фенола в масле по анализу, %			Относительная погрешность, %
	1-е определение	2-е определение	среднее	
21,59	21,18	21,12	21,15	-2,03
17,08	17,28	17,20	17,21	+0,76
11,39	11,17	11,00	11,09	-2,72
7,09	7,12	7,17	7,15	+0,85
1,16	1,21	1,25	1,23	+6,0

Результаты параллельных определений рефрактометрическим методом получаются хорошо сходимыми.

Особый интерес представляла проверка метода при очень низких концентрациях фенолов в исходном сырье (порядка 0,5%), что соответствует мытым обесфеноленным маслам. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что и в этом случае рефрактометрический метод дает значительно более точные результаты, чем стандартный объемный.

При концентрации фенолов в масле более 2% относительная погрешность определения рефрактометрическим методом не превышает 5%. При анализе смесей с содержанием фенолов ниже 1% рефрактометрический метод дает несколько заниженные результаты — погрешность определения составляет 15—30%. Это объясняется, повидимому, неполнотой экстракции фенолов из масла вслед-

Таблица 2

Анализ искусственных смесей

Предприятия, прободившие анализ	Содержание фенолов %	Найдено фенолов, %		Относительная погрешность %	
		объемным методом	рефрактометрическим методом	объемного метода	рефрактометрического метода
Восточный научно-исследовательский углехимический институт	0,28	0,45	0,22	+61,0	-21,5
	0,66	0,805	0,54	+22,0	-18,2
	0,94	0,705	0,79	-25,0	-16,3
	1,50	1,31	1,26	-12,7	-16,0
	1,99	1,82	1,69	-8,5	-15,0
	5,00	4,40	4,75	-12,0	-5,0
	9,88	9,50	9,68	-3,8	-2,0
Кемеровский завод	0,61	1,03	0,54	+69,2	-10,75
	0,55	0,66	0,43	+20,0	-21,10
	14,30	13,70	14,0	-4,15	-2,10
	16,36	15,80	15,91	-3,40	-2,7
	16,93	16,02	16,90	-5,3	-0,18
	0,50	0,70	0,45	+40,0	-10
Магнитогорский завод	0,5	0,35	0,43	+30	-14
	1,0	0,70	1,06	-30	+6
	7,0	6,80	7,2	-2,8	+2,8
	20,1	19,70	20,4	-1,9	+1,4
Кузнецкий завод	0,87	0,90	0,73	+3,1	-16,1
	8,7	7,40	8,95	-14,9	+2,86
	0,20	0,40	0,20	+100	--
	0,40	0,60	0,40	+50	--
	0,60	0,70	0,50	+16,6	-16,6
	0,80	0,90	0,70	+12,5	-12,5
	1,20	1,10	1,10	-8,3	-8,3
	3,20	3,10	3,30	-6,2	+3,1
	2,70	2,50	2,60	-7,4	-3,6
	4,00	3,90	4,20	-2,5	+4,8
	5,00	4,40	5,20	-12	+4,0

ствии наступающего равновесия в реакции фенолов со щелочью. При повторных обработках щелочью анализируемых масел было извлечено дополнительно некоторое количество фенолов. Так как многократная

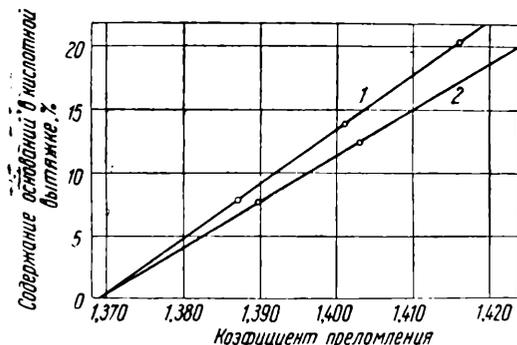


Рис. 2. Расчетный график для определения содержания оснований:

1 — легко-средняя фракция;
2 — тяжелая фракция

промывка масла щелочью усложняет анализ, то мы считаем более целесообразным вносить поправку при анализе бедных фенолами масел на остающееся количество фенолов. Величина этой поправки при анализе масел с содержанием фенолов до 1% составляет примерно +0,1% к маслу.

При определении содержания оснований в маслах анализируется серно-кислотная вытяжка исследуемых продуктов, содержащая основания в виде сульфатов. Так же, как и у фенолятов, показатель преломления сульфатов оснований изменяется аддитивно и очень чувствителен к изменению их концентрации. Сульфаты различных индивидуальных оснований одной группы имеют близкие показатели преломления. Показатели преломления сульфатов пиридиновых и хинолиновых групп оснований несколько различаются между собой. При исследовании сырья различного состава, например нафталиновой и тяжелой фракции, приходится составлять вспомогательные графики, используя основания, выделенные из одноименной типовой фракции данного завода. Методика проведения анализа и вычисление такие же, как и для анализа фенолов: навеску масла с содержанием пиридина порядка 1 г обрабатывают 5 мл

стандартного 30%-ного раствора серной кислоты в делительной или капельной воронке в течение 5 мин. После расслаивания часть раствора сульфата спускают в другую воронку и промывают чистым бензолом (20 мл). После отстаивания выпускают несколько капель жидкости в бюкс и определяют преломление при 20° и по нему находят на вспомогательном графике или таблице процентное содержание оснований в кислотном растворе.

Содержание оснований в фракции рассчитывают по формуле

$$x = \frac{A \cdot K \cdot 100}{(100 - A) \cdot B} \% \text{ (вес.)},$$

где A — содержание оснований, найденное по вспомогательному графику или таблице; K — навеска фракции; B — вес 5 мл серной кислоты.

Вспомогательный график (рис. 2) строят так же, как и для фенолов; коэффициент преломления 30%-ного раствора серной кислоты $n_k = 1,369$.

Экспериментально определенные нами условные коэффициенты преломления отдельных групп оснований в кислотном растворе имеют следующие значения: пиридина и пиколинов 1,560; хинолина 1,638; изохинолина 1,627; хинальдина 1,622.

Коэффициенты оснований из легко-средних фракций производства Гу-

Таблица 3

Анализ искусственных смесей на содержание в них оснований

Найдено оснований в масле, %			Относительная погрешность, %	
содержание оснований	рефрактометрическим методом	объемным методом	рефрактометрическим методом	объемного метода
16,77	16,72	15,80	-0,3	-5,7
16,75	16,70	16,00	-0,3	-4,6
12,90	12,89	12,40	-0,08	-4,9
13,71	13,70	13,00	-0,07	-5,1
9,13	9,23	8,70	+1,0	-4,6
9,15	9,20	8,60	+0,54	-6,0
4,72	4,62	5,20	-2,1	+10
3,64	3,57	4,15	-1,9	+14
1,14	1,10	1,97	-3,9	+7,2
0,99	1,07	1,81	+8,0	+82,3
0,75	0,71	1,60	-5,3	+113,3

бахинского завода 1,586; Магнитогорского завода 1,590; Нижне-Тагильского завода 1,598.

Коэффициенты оснований из тяжелых фракций Губахинского завода 1,618; Н.-Тагильского завода—1,644.

Рефрактометрический метод анализа оснований был проверен на искусственных смесях легко-среднего масла, освобожденного от пиридина и его гомологов, с основаниями, выделенными из этой же фракции. Па-

раллельно проводились определения стандартным объемным методом. Результаты проверки представлены в табл. 3.

Точность определения рефрактометрическим методом значительно выше, чем стандартным объемным. Относительная погрешность определения оснований рефрактометрическим методом не превышает 5% и обычно находится в пределах до 1%.

Н. П. ФЕДОРОВСКАЯ и А. А. ЗАХАРОВА

О ПРИМЕНЕНИИ СКОРОСТНОГО МИКРОМЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ТВЕРДЫХ ТОПЛИВАХ

(Институт горючих ископаемых Академии наук СССР)

Микрохимические методы применяются при исследовании самых разнообразных веществ, но в литературе имеется мало

тогда, разработанного М. О. Коршун и В. А. Климовой¹, для определения углерода и водорода в твердых топливах.

Таблица 1

Результаты определения углерода и водорода в твердом топливе

Наименование пробы	d ₄ ²⁰	Микроанализ				Макроанализ	
		С ^L	Н ^L	С ^G	Н ^G	С ^G	Н ^G
Уголь № 1997	25,45	50,32; 50,37	3,91; 4,03	74,83	4,61	74,83	4,61
» № 2001	21,09	60,79; 60,82	4,71; 4,79	80,03	5,57	79,77	5,45
» № 2003	25,93	57,96; 57,58	4,28; 4,18	81,09	5,57	80,87	5,46
» № 243	12,24	67,86; 67,83	4,93; 4,86	80,26	5,40	80,25	5,37
» № 244	9,81	63,28; 63,12	4,64; 4,74	76,42	4,70	76,52	4,67
» окисленный	30,97	40,03; 40,06	4,49; 4,50	59,49	6,04	59,49	6,05
» № 5	27,40	—	—	83,97	5,87	84,03	5,72
		С ^C	Н ^C				
Витрит VII	4,44	83,20; 83,38	5,41; 5,37	87,31	5,42	87,23	5,24
» ПЖ-К	2,64	86,78; 86,44	5,31; 5,17	89,27	5,35	88,92	5,31
Торф низинный	12,21	43,52; 43,13	5,68; 5,76	56,44	5,83	56,13	5,71
Мох верховой	4,16	50,06; 49,87	6,13; 6,30	58,11	6,01	57,88	5,95
Уголь № 2207	2,97	86,99	4,72	90,08	4,89	90,02	4,82

данных по применению микроанализа при исследовании углей и совершенно нет данных по применению скоростного микроме-

¹ М. Коршун и В. Климова. Журнал аналитической химии. 2. 274 (1947); 3. 176 (1948).

Таблица 2

Результаты определения углерода и водорода в продуктах, получаемых из угля

Наименование пробы	Микроанализ		Макроанализ	
	С	Н	С	Н
Гуминовые кислоты бурого угля	59,65; 59,48	5,01; 5,05	59,72	5,12
Конденсат гуминовых кислот и формалина	54,39	5,52	54,19	5,47
Полукокс гуминовых кислот окисленного угля	88,17; 88,19	2,30; 2,49	88,34	2,46
Ацетоновая смола	67,82	8,83	68,23	8,82
Сланцевая смола	80,71; 81,01	9,02; 9,06	80,66	9,00
Экстракционное масло	88,87; 89,07	11,02; 11,01	88,83	10,97
Жидкий продукт с температурой кипения 276—279°	85,88	14,13	85,52	14,16
Жидкий продукт с температурой выкипания 60—280°	84,66; 84,22	10,97; 11,04	84,35	10,82
Смола № 2037	80,78; 80,92	8,01; 8,02	81,03	7,96
Смола № 2038	81,45	7,90	81,65	7,77
Жидкий продукт № 1, температура выкипания 150—230°	84,66; 85,00;	14,91; 14,81	84,77	14,80
То же № 2183, температура выкипания 160—280°	84,64	14,97		
То же № 7, температура выкипания 160—230°	85,48	12,74	85,49	12,84
То же № 7, температура выкипания 160—230°	86,28; 86,06	10,88; 10,91	85,95	10,67

ства: достигается большая экономия времени; сжигание проводится в пустой трубке без наполнения, что устраняет основные причины ошибок; отсутствие наполнения предохраняет трубку от коррозии.

В случаях, когда из-за отсутствия микроаналитических весов применение метода невозможно, рекомендуется брать навески 8—15 мг на полумикровесах и до 25 мг на обычных аналитических весах.

А. В. ГРАНЖАН и Б. В. ВОЛКОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

(Горловский азотнотуковый завод)

Наиболее простой метод определения содержания серы в различных газах основан на их сжигании в смеси с воздухом или кислородом и улавливании из продуктов горения сернистого ангидрида раствором перекиси водорода. Дальнейшее определение серы производят титрованием образовавшейся серной кислоты

щелочью или осаждением сульфат-иона в виде сернокислого бария¹.

Газ, в котором определяют содержание серы, обычно сжигают в смеси с воздухом в кварцевой трубке, помещенной в трубчатую печь и на-

¹ А. А. Ильинская и Л. М. Конторович, Заводская лаборатория, XIII, 1, 29 (1947).

гретой до 700—750° с целью предотвращения образования значительных количеств окислов азота, которые могут исказить результаты анализа при титровании.

Нами было установлено, что сжигание при 700—750° газа, содержащего 90—95% газообразных углеводородов (из которых до 60% непредельных) и от 50 до 2000 мг/м³ серы, постоянно приводит к большим расхождениям между параллельными определениями, достигающими 15—20% от определяемой величины (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения серы в газе при температуре печи от 700 до 850°

Номер анализа	Температура печи °С	Содержание серы мг м ³	Расхождение, %
1	700—750	253	27
1	700—750	185	
2	700—750	131	37
2	700—750	82	
3	700—850	672	18
3	700—750	554	
4	650—750	624	8,4
4	700—750	681	
5	700—800	694	12,4
5	740—760	792	
6	700—800	1312	24,5
6	700—750	1738	
7	700—770	368	32
7	700—750	542	

При этом необходимо обеспечить точный замер объема сжигаемого газа, что может быть достигнуто применением аспираторов в виде калиброванных цилиндров диаметром 70 мм и длиной около 180 см.

Таблица 2

Результаты определения серы в газе при температуре печи 1100—1150°

Содержание серы, мг м ³		Расхождения, %
печь 1	печь 2	
176	182	3,3
61	64	4,7
1753	1771	1,0
1156	1135	1,8
121	117	3,3
1373	1371	0,1
1274	1286	0,9
102	100	1,9
1132	1217	1,2
397	394	0,7
566	557	1,7
256	249	2,7
235	229	2,1
205	209	1,9
52	51	1,9
88,6	88,3	0,2
79,0	78,5	0,5
408	423	4,7
82,7	82,2	0,6
67,3	67,0	0,4

Установлено также, что расхождения между параллельными определениями могут быть уменьшены в

Для предотвращения крекинга углеводородов в трубке, подводящей сжигаемый газ, необходимо, чтобы

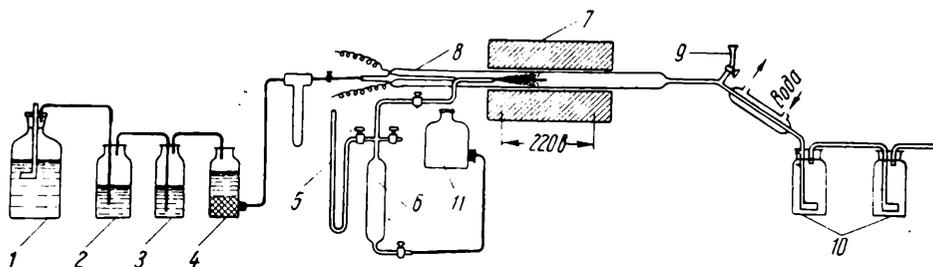


Схема установки для определения серы в газообразных углеводородах:

1 — вода; 2 — раствор NaOH; 3 — концентрированная H₂SO₄; 4 — фильтр; 5 — манометр; 6 — калиброванный аспиратор (5 л); 7 — электропечь; 8 — кварцевая трубка; 9 — воронка; 10 — поглотители с раствором H₂O₂; 11 — напорная склянка

среднем до 2% от определяемой величины, если сжигание проводить не при 700—750°, а при 1000—1100° и обязательно при достаточном избытке воздуха (около 25-кратного).

эта трубка не находилась в зоне нагрева (см. рисунок).

После окончания анализа поглотители необходимо продувать воздухом в течение 10—15 мин., а холо-

дильник, в котором конденсируется вода с растворенным в ней сернистым ангидридом, промыть трехпроцентным раствором перекиси водорода с последующим титрованием полученного раствора. Раствор перекиси водорода должен быть предварительно нейтрализован.

Для проведения сжигания удобно пользоваться трубчатой печью, позволяющей регулировать нагрев; данные подобных анализов приведены в табл. 2.

По расчетным данным², подтвержденным практикой, оказывается, что количество окислов азота, которое может образоваться при условии, что на сжигание затрачивается 250 л воздуха и при времени нахождения его в зоне нагрева и горения около 1 сек., ничтожно мало (не более 0,000001%). Поэтому нет оснований для опасений за точность результатов анализа из-за образования окислов азота.

² А. Трощенко и Каргин, Технология азотной кислоты, Госхимиздат, стр. 12—13 (1949).

И. Р. СИЛАКОВА

МАНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

(Кузнецкий филиал Центральной научно-исследовательской лаборатории горноспасательных частей)

Сущность разработанного нами метода заключается в действии соляной кислоты на навеску анализируемого вещества в герметизированном определенном объеме, в систему которого включен ртутный манометр. Углекислота, выделяющаяся в результате химического разложения карбонатов вещества, повышает давление в приборе, которое измеряется ртутным манометром. На основании

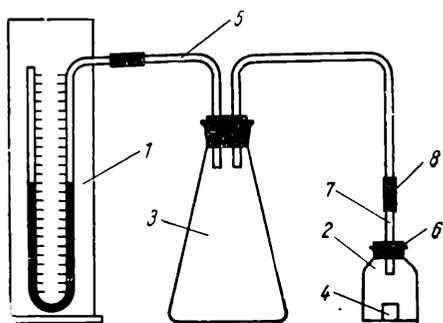


Рис. 1. Схема прибора для анализа веществ с содержанием карбонатной углекислоты от 6 до 50%

показаний манометра и температуры, при которой производился анализ, высчитывается содержание углекислого газа.

Приборы (рис. 1 и 2) состоят из ртутного манометра 1 и реакционного сосуда 2. Последний при выпол-

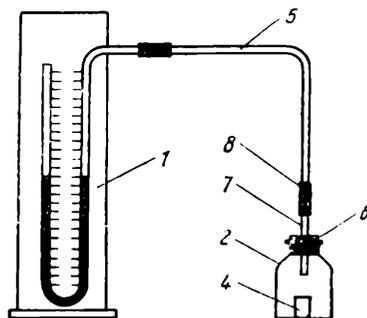


Рис. 2. Схема прибора для анализа веществ с содержанием карбонатной углекислоты до 6%

нении анализа присоединяется к ртутному манометру или непосредственно (рис. 2), или через буферный сосуд 3 (рис. 1), предназначенный для понижения давления в замкнутой системе прибора.

В реакционный сосуд помещен стаканчик 4 для навески исследуемого вещества.

Стекло́нная трубка 5 соединяется с ртутным манометром встык. Реакционный сосуд присоединяется к

стеклянным трубкам небольшим отрезком резиновой трубки, позволяющим наклонять и встряхивать сосуд во время анализа.

Емкости буферного и реакционного сосудов, стеклянных соединительных трубок до мениска ртути в правом колене манометра (в нулевом положении), за вычетом объема вливаемой соляной кислоты и объема воздуха, вытесняемого стаканчиком 4, представляют собой определенный объем замкнутой системы прибора; эти объемы для приборов, показанных на схемах рис. 1 и 2, равняются соответственно 1490 и 196 мл. Опытным путем установлено, что наиболее оптимальным пределом избыточного давления для повышения точности определения является давление 80—120 мм рт. ст. Поэтому при монтаже прибора мы рекомендуем подбирать емкость замкнутой системы прибора такой, чтобы она обеспечивала получение избыточного давления в указанных выше пределах.

Практически подбор емкости сосудов прибора решается таким образом: анализируют весовым методом 1 г карбонатсодержащего вещества, которое приходится испытывать в данной лаборатории, и полученное весовое количество карбонатной углекислоты переводят в объемные единицы. Найденный объем углекислого газа увеличивают в 7—8 раз и получают нужный объем замкнутой системы прибора. Множитель 7—8 означает, что выделяющийся объем газообразной углекислоты будет равен $1/7$ или $1/8$ части объема замкнутой системы прибора и, следовательно, избыточное давление внутри прибора будет равно $1/7$ или $1/8$ части атмосферного давления в мм. рт. ст.

Определение карбонатной углекислоты манометрическим методом осуществляется следующим образом: в пронумерованные стаканчики берут точно по 1 г исследуемого вещества. Тигельными щипцами стаканчик с навеской вещества ставят в реакционный сосуд, куда предварительно из бюретки вводят 10 мл соляной кислоты (пл. 1,08). Реакционный сосуд

закрывают резиновой пробкой 6, через которую проходит стеклянная трубочка 7, и присоединяют к ртутному манометру с помощью резиновой трубочки 8. Наклоняя реакционный сосуд, опрокидывают стаканчик и для ускорения химического разложения встряхивают реакционный сосуд. При анализе веществ, разлагающихся с выделением тепла, температуру реакционного сосуда, а следовательно, и газовой смеси в нем, необходимо приводить к первоначальной. Это достигается или естественным охлаждением прибора, или же путем погружения реакционного сосуда в воду с комнатной температурой. Записью показаний манометра и термометра, помещаемого около прибора, анализ заканчивают.

Для ускорения и упрощения расчета результатов анализа целесообразно проводить объем углекислоты к какому-нибудь одному условно выбранному давлению, например к 100 мм.

Приведение объема к этому давлению производится на основании закона Бойля-Мариотта по формуле:

$$V_1 = \frac{V \cdot \Delta P}{100}, \quad (1)$$

где V_1 — искомый объем газообразной карбонатной углекислоты в миллилитрах при давлении 100 мм рт. ст.; V — объем ее при давлении ΔP ; или, что то же самое, объем замкнутой системы прибора; ΔP — показание манометра в мм рт. ст. (избыточное давление); 100 — величина условно выбранного давления.

Пересчет объемных единиц углекислого газа в весовые производится с помощью табл. 1, в которой дан вес миллилитра углекислого газа при температурах в пределах от $+10$ до $+30^\circ$, с интервалом в $0,5^\circ$, при условном давлении в 100 мм рт. ст. По этой таблице находят вес 1 мл углекислого газа при условиях анализа и вычисляют весовой процент карбонатной углекислоты по формуле:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{V_1 \cdot b \cdot 100}{a}, \quad (2)$$

где b — вес 1 мл CO_2 , найденный по таблице; a — навеска исследуемого вещества, мг.

Таблица 1

Удельный вес CO_2 при давлении 100 мм рт. ст. и разных температурах

Температура, °C	Вес 1 мл CO_2 , мг	Температура, °C	Вес 1 мл CO_2 , мг
10	0,2509	20,5	0,2420
10,5	0,2504	21	0,2416
11	0,2500	21,5	0,2411
11,5	0,2496	22	0,2407
12	0,2492	22,5	0,2403
12,5	0,2487	23	0,2399
13	0,2483	23,5	0,2395
13,5	0,2479	24	0,2391
14	0,2475	24,5	0,2387
14,5	0,2470	25	0,2383
15	0,2466	25,5	0,2379
15,5	0,2461	26	0,2375
16	0,2457	26,5	0,2371
16,5	0,2453	27	0,2367
17	0,2449	27,5	0,2363
17,5	0,2444	28	0,2359
18	0,2440	28,5	0,2355
18,5	0,2436	29	0,2352
19	0,2432	29,5	0,2348
19,5	0,2428	30	0,2344
20	0,2424		

Если температура во время анализа будет оставаться постоянной, или изменяться в пределах $\pm 1^\circ$, то расчет можно еще более упростить. Действительно, если в формулу (2) подставить значение V_1 из формулы (1), то получим:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{V \Delta P \cdot b}{a} \quad (3)$$

Так как объем замкнутой системы прибора всегда один и тот же, навеска исследуемого вещества имеет одинаковую величину, а b постоянно,

Таблица 2

Результаты проверки манометрического метода

Манометрический метод	Весовой метод	Расхождение %
36,35	36,37	-0,02
37,10	37,0	+0,10
39,72	39,60	+0,12
40,05	39,98	+0,07
39,30	39,25	+0,05
36,38	36,40	+0,02
40,67	40,55	+0,12
40,45	40,45	0,0
38,63	38,66	-0,03
39,11	39,19	-0,08
37,68	37,49	+0,19
41,81	41,74	+0,07
2,17	2,20	-0,03
2,94	2,91	+0,03
5,03	4,90	+0,13
6,50	6,38	+0,12

то можно заранее подсчитать постоянную величину $C = \frac{V \cdot b}{a}$. Тогда процентное содержание углекислоты в исследуемом веществе будет вычисляться по очень простой формуле: $\% \text{CO}_2 = C \cdot \Delta P$.

Точность определения карбонатной углекислоты манометрическим методом сравнивалась с весовым; как видно из табл. 2, предлагаемый метод по точности не уступает весовому.

Анализ десяти проб карбонатсодержащих веществ манометрическим методом длится 1,3—1,5 часа, весовым же методом — 5—6 час.

М. С. КОВТУН и М. А. ВИТКИНА

УСКОРЕННЫЙ ГАЗООБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

(Днепропетровский металлургический институт им. И. В. Сталина)

Многочисленные способы определения углерода в высокоуглеродистых соединениях, описанные в литературе, основаны на сжигании вещества в токе кислорода или воздуха и определении количества обра-

зующейся углекислоты весовым методом. Достаточно точный и весьма удобный объемный метод анализа не нашел применения для анализа этих веществ; имеются лишь отдельные указания [1—3] о его применении.

Нами проведено исследование по определению углерода в высокоуглеродистых материалах газообъемным методом с помощью усовершенствованного газообъемного аппарата, который по своей простоте, компактности и удобству может быть применен в любой производственной лаборатории. Анализируемое вещество подвергалось термическому разложению [4] при $600\text{--}650^\circ$ и недостатке кислорода, продукты разложения окислялись до углекислоты в токе кислорода; в зависимости от природы и свойств сжигаемого вещества изменялась скорость подачи кислорода. Определение в каменном угле или коксе следует вести при скорости пропускания кислорода $100\text{--}120$ мл/мин; для бурых углей лучшие результаты были достигнуты при $55\text{--}75$ мл/мин. Повидимому, высокое содержание влаги и золы способствует замедлению процесса окисления. Кроме того, в бурых углях имеются карбиды металлов, для

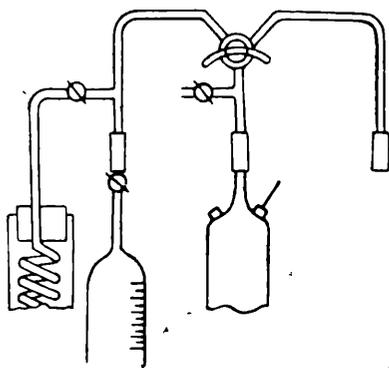


Рис. 1. Деталь аппарата для газообъемного определения содержания углерода в высокоуглеродистых материалах

которых процесс разложения вещества с выделением углерода происходит медленнее, чем для каменных углей.

Для чистых органических веществ наилучшие результаты были получены при скорости пропускания кислорода $35\text{--}50$ мл/мин.

Усовершенствование аппарата заключалось в следующем. В дополнение к газообъемному аппарату был установлен градуированный газо-

сборник с системой краников (рис. 1), которые дают возможность соединить газосборник с газоизмерительной бюреткой, печью и атмосферой. Сжигание навески, как обычно, проводилось в трубке (рис. 2), помещен-

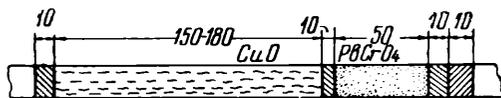


Рис. 2. Трубка для сжигания

ной в электрическую печь; твердый окислитель был расположен в трубке у самого конца печи и выступал за ее пределы на 200 мм. Эта часть трубки имела обмотку из нихромовой проволоки, обеспечивающую нагрев до 800° .

Продолжительность анализа составляла $20\text{--}30$ мин., а для легколетучих и возгоняющихся веществ — 40 мин. Для анализа пригодны кварцевые или фарфоровые трубки диаметром $15\text{--}20$ мм и длиной до 750 мм. В передний конец трубки, обращенный к поглотительным приборам, следует поместить небольшую пробку из окисленной медной сетки длиной $10\text{--}20$ мм, затем небольшую прослойку из прокаленной асбестовой бумаги и, наконец, слой гранулированного хромовокислого свинца длиной в 50 мм. Затем уже последовательно насыпают смесь порошкообразной окиси меди с прокаленным асбестом и гранулированной окисью меди длиной в $150\text{--}180$ мм. После этого укладывают снова пробку из прокаленной асбестовой бумаги, не позволяющую окиси меди перемещаться по длине трубки.

Общая схема применяемой аппаратуры показана на рис. 3. Методика работы сводилась к следующему: из кислородного баллона с редуктором (или газометра) 1 кислород через градуированный реометр 2, промывалки с раствором щелочи и с крепкой серной кислотой 3 поступал в трубку для сжигания, помещенную в печь 4. Лодочка с равномерно распределенной в ней навеской вещества в $0,1$ г вставлялась в разогретую до 650° печь. Через $3\text{--}4$ мин. рео-

стат 5 выводился так, чтобы в течение последующих 4—5 мин. температура повысилась до 900—1000°. В это время включался кислород с определенной заданной скоростью.

По описанной методике было проведено определение углерода в коксе, каменном и буром углях и в чистых органических соединениях; о сходимости результатов параллельных оп-

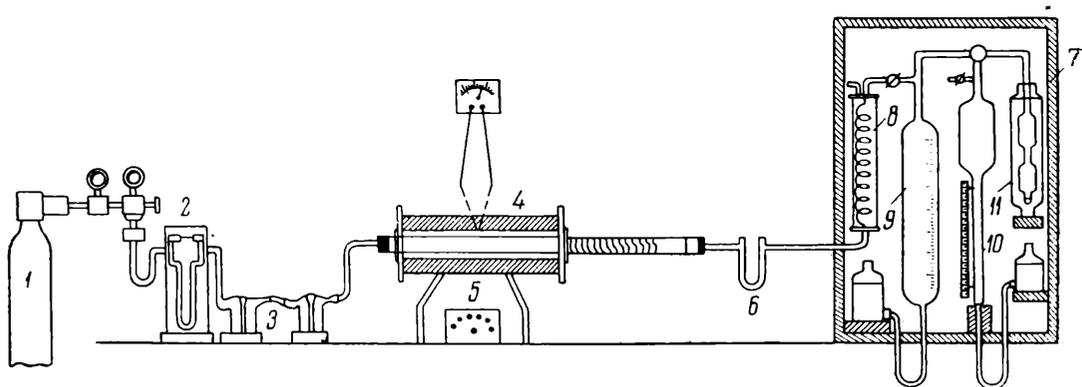


Рис. 3. Схема установки для определения содержания углерода

Продукты пиролиза анализируемого вещества окислялись в атмосфере кислорода и далее при контакте с твердым окислителем. Проходя затем через U-образную трубку *б*, наполненную стеклянной ватой, продукты горения поступали в аппарат *7* через змеевиковый холодильник *8* и собирались в газосборнике *9*. Последний представляет собой отградуированный по газоизмерительной бюретке двухлитровый сосуд с напорной склянкой.

Сжигание ведут 10 мин. и более в зависимости от скорости поступления кислорода. В случае сжигания чистых органических соединений, навеску, перед внесением в печь, засыпают сверху смесью, состоящей из MgO и CuO в отношении 1:1 и вставляют в печь, нагретую до 300—350°.

Собранную в газосборнике газовую смесь анализируют на содержание в ней двуокси углерода. Для этого часть газа переводят в газоизмерительную бюретку *10*, а затем проводят поглощение и измеряют уменьшение объема газа в бюретке. С целью контроля проводят два параллельных замера. Затем соединяют печь с газоизмерительной бюреткой и, пропуская кислород через печь, собирают оставшуюся углекислоту, контролируя по этому замеру полноту сгорания углерода.

ределений можно судить по данным табл. 1.

Таблица 1

Сходимость параллельных анализов

№ проб	Содержание углерода, %
453	58,90; 59,00
479	65,80; 65,50
478	65,10; 65,20
486	81,40; 81,00
Кокс	97,50; 97,30

В табл. 2 приведено сравнение результатов, полученных весовым и ускоренным газообъемным методами.

Результаты проведенной работы показывают возможность применения ускоренного газообъемного метода для определения углерода в высокоуглеродистых материалах. По разработанной нами методике продолжительность анализа составляет от 20 до 40 мин. в зависимости от природы сжигаемого вещества.

Необходимым условием проведения анализа является предварительный пиролиз вещества, осуществляемый при недостатке кислорода и температуре 600—650°, а затем доокисление газообразных продуктов

Таблица 2

Сравнение весового и газообъемного методов определения углерода

№ проб	Найдено углерода %		Расхождения %	№ проб	Найдено углерода %		Расхождения %
	весовым методом	газообъемным ускоренным методом			весовым методом	газообъемным ускоренным методом	
Каменный уголь				К о к с			
1061	78,40	79,20	+0,80	97,05	97,50	+0,25	до 0,45
1075	72,85	72,40	-0,45	96,53	96,50	+0,03	
450	72,35	72,36	+0,01	96,50	96,21	-0,29	
465	71,15	71,80	+0,65	П е к			
474	69,35	69,30	-0,05	89,55	89,20	-0,35	
477	69,40	69,20	-0,20	Бурый уголь			
483	68,40	67,60	-0,80	6	64,30	64,10	-0,20
488	69,60	68,00	+0,60	8	66,80	66,20	-0,60
489	69,20	68,10	-1,10	14	61,80	61,20	-0,60
				15	62,30	62,10	-0,20
				16	64,50	63,90	-0,60

при 900—1000° на твердом окислителе.

Наилучшие результаты получают при сжигании в токе кислорода, поступающего со скоростью: для каменного угля — 100—120 мл/мин, для бурого — 55—70 мл/мин и для чистых органических веществ — 35—50 мл/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Бабаев, Заводская лаборатория, XVII, 5 (1951).
2. М. С. Ковтун, Заводская лаборатория, XIV, 4 (1948).
3. А. Г. Богданченко, Заводская лаборатория, V, 4 (1936).
4. М. О. Коршун и Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат (1949).

М. В. БАБАЕВ

О ВЛИЯНИИ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ГАЗОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Челябинский завод ферросплавов)

Настоящая работа посвящена изучению влияния температуры окружающего воздуха и ее колебаний, наличия воздушных потоков в помещении и продолжительности замера объема газа в измерительной бюретке на точность и воспроизводимость результатов определения углерода в аппарате Виртца-Штролейна.

Чтобы проверить влияние этих факторов, мы провели несколько серий опытов; результаты первой серии представлены в табл. 1. При исследованиях операция сжи-

гания образцов была заменена пропусканьем через печь чистого кислорода. Как видно из табл. 1 (опыты 1—5), при проведении замеров (отсчетов) объема тотчас же после двухкратного перекачивания газа в поглотитель (2 сек.) эвдиометр показывает отсутствие углерода. Если же после замера дать выдержку, в 2, 4, 6, 8 и 10 мин., то газ в эвдиометре, охлаждаясь, уменьшится в объеме, и будет найдено содержание углерода до 0,05% и выше. Процент углерода будет при этом тем выше, чем

Таблица 1

Влияние температуры комнаты и температуры отдельных частей аппарата на точность определения углерода газометрическим методом

№ опытов	Замеры (отсчеты) по эвдиометру поглощенной «углекислоты» в пересчете на % С						
	сразу после двукратного перекачивания газа в поглотитель	после выдержки в течение:					
		2 мин.	4 мин.	6 мин.	8 мин.	10 мин.	12 мин.
1	0	0,020	0,045	0,030	0,030	0,035	—
2	0	0,020	0,025	0,030	0,030	0,040	—
3	0	0,025	0,035	0,035	0,040	0,045	—
4	0	0,020	0,030	0,040	0,045	0,050	0,050
5	0	0,020	0,020	0,250	—	—	—
6	-0,015	0,555	—	—	—	—	—
7	-0,120	-0,120	—	—	—	—	—
8	-0,010	-0,020	-0,040	-0,050	—	—	—
9	0,005	0,010	0	0	—	—	—
10	0,010	0,010	0,005	0	—	—	—
11	0,015	0,495	—	—	—	—	—
11	—	—	0,635	—	—	—	—
11	—	—	—	0,730	—	—	—
12	-0,100	-0,120	—	—	—	—	—
13	-0,040	-0,040	-0,055	—	—	—	—
14	-0,005	0,005	—	—	—	—	—
15	0,010	0,020	0,020	0,015	0,010	0	—
16	0,010	0,015	0,005	0	-0,010	—	—
17	0,010	0,010	0,005	0	-0,010	-0,020	—
18	0,010	0,010	0,005	0	-0,005	-0,010	—
19	-0,010	0,005	0,020	0,025	0,030	0,035	—
20	-0,020	0	0,010	0,020	0,020	0,020	0,025
21	0	0,005	0,005	0,005	—	—	—
22	0	0,005	0,005	0,005	—	—	—
23	0	0,005	0,005	—	—	—	—
24	0,015	0,050	0,050	—	—	—	—
25	-0,005	0	0	0	—	—	—
26	-0,005	0	0	—	—	—	—
27	-0,015	-0,015	-0,020	—	—	—	—
28	-0,015	-0,015	-0,015	—	—	—	—
29	0,005	0,055	0,075	0,090	—	—	—

больше время выдержки газа в эвдиометре и чем выше его температура по сравнению с комнатной. При наших исследованиях температура комнаты была 24°, а температура эвдиометра 27,5°.

В подтверждение нашего предположения о большом влиянии температуры комнаты на результаты анализа, мы искусственно охлаждали эвдиометр, обкладывая его льдом после сжигания навески. В опыте 5 охлаждение было начато на пятой минуте выдержки, к концу шестой минуты эвдиометр показал объем 0,250. В опыте 6 охлаждение продолжалось и эвдиометр показал отрицательную величину. Это объясняется тем, что газы после сжигания

навески, за время выравнивания давления бюретки с атмосферным, успели немного охладиться, при перекачивании же в поглотитель опять нагрелись и увеличились в объеме, что и дало отрицательное показание. Таким образом, охлаждение эвдиометра, начатое в предыдущем опыте, продолжалось, и уже в конце второй минуты выдержки эвдиометр показал объем 0,555; температура его с 27,5° снизилась до 24°.

В опыте 7 эвдиометр охлаждался только при сжигании; газы, поступившие из печи, успели сильно охладиться. При перекачивании в поглотитель они разогрелись, и эвдиометр отсчитал — 0,120% С. Эта вели-

чипа осталась неизменной в течение двухминутной выдержки.

В опытах 9 и 10 сказываются влияния предыдущих опытов 7 и 8; несмотря на положительные величины показаний тотчас же после перекачивания газа в поглотитель и двухминутной выдержки, на четвертой и шестой минутах эвдиометр показал ноль.

В опыте 11 эвдиометр сильно охлаждался. После перекачивания газа в поглотитель эвдиометр показал 0,015, после двухминутной выдержки + 0,495, после четырехминутной + 0,635 и после шестиминутной + 0,730. Температура эвдиометра за это время снизилась с 27 до 18°. Опыты 12 и 13 идентичны опытам седьмому и восьмому, а опыт 14 — девятому и десятому. Опыты 15, 16, 17 и 18 проведены в комнате при температуре 30°, т. е. близкой к температуре эвдиометра (31—32°). Ввиду этого эвдиометр при выдержках показывает очень незначительные величины.

В опытах 19—26 после сжигания бюретка соединялась с атмосферой для уравнивания давления. После этого делалась выдержка 2 мин. и газы перегонялись в поглотитель. После двукратного перекачивания газа в поглотитель быстро измерялось количество поглощенной углекислоты и давалась выдержка 4—6 мин. с замерами через каждые 2 мин. Как видно из опытов, выдержки не внесли существенных изменений в результаты. Получение отрицательных результатов при первом замере следует отнести за счет охлаждения газов до перекачивания в поглотитель и разогревания их во время пребывания в поглотителе.

В опыте 27 выдержка до перевода газа в поглотитель — 4 мин., а в опыте 28 — 6 мин.; температура комнаты была сильно понижена. В результате этого газы при выдержке до перевода в поглотитель сильно охладились. При перекачивании в поглотитель они разогревались, и эвдиометр отсчитал отрицательные величины, которые оставались неизменными даже после четырехминутной выдержки.

Для сопоставления был проведен опыт 29 в тех условиях, что и опыт 1—4. Разница получилась значительной как по сравнению с результатами опытов 27 и 28, так и с результатами опытов 1—4; за счет низкой температуры комнаты идет быстрое охлаждение находящихся в эвдиометре газов, объем их уменьшается, и эвдиометр отсчитывает все большие и большие «содержания» углерода.

Приведенные исследования убедительно свидетельствуют, что разность температур комнаты и эвдиометра имеет исключительно большое влияние на точность определения углерода и воспроизводимость результатов; получение «дополнительного углерода из чистого кислорода» (по терминологии А. Г. Богданченко¹⁾) происходит только

за счет охлаждения газов в измерительной бюретке в периоды выдержек. При этом, чем ниже температура комнаты по сравнению с температурой эвдиометра и поглотителя и чем больше выдержка, тем больше содержания «дополнительного углерода» отсчитывает эвдиометр. Если температуры комнаты, эвдиометра и поглотителя близки, то «дополнительного углерода» не получается даже при длительных выдержках (опыты 15, 16, 17 и 18). Если же не делать выдержек и замер объема газа после поглощения CO_2 , выполнять в течение 2—3 сек., то никакого «дополнительного углерода» получаться не будет, а точность и воспроизводимость результатов анализа повысится.

В опытах 1—7 второй серии (табл. 2) после сжигания бюретка соединялась с атмосферой, затем отсоединялась от нее, давалась двух- или трехминутная выдержка и замерялся отсчет эвдиометра. После этого проводилась операция поглощения CO_2 — газы перекачивались в поглотитель.

Таблица 2

Получение «дополнительного углерода» без перекачивания газов из эвдиометра в поглотитель

№ опыта	Замер объема газа после выдержки в бюретке, отъединенной от атмосферы до перекачивания в поглотитель	Выдержка, мин.	Замеры (отсчеты) по эвдиометру после перекачивания газов в поглотитель и выдержки в течение:				
			2 сек.	2 мин.	4 мин.	6 мин.	8 мин.
1	0,025	2	0,015	0,030	0,035	0,045	
2	0,015	2	0,015	0,030	0,025	0,025	
3	0,015	2	0,015	0,025	0,030	0,035	
4	0,020	4	0,035	0,055	0,055	0,070	
5	0,025	4	0,025	0,025	0,040	0,040	0,055
6	0,040	4	0,040	0,055	0,065	0,070	
7	—	—	0,005	0,055	0,075		

Как видно из табл. 2, при выдержках до перекачивания газов из бюретки в поглотитель тоже получается «дополнительный углерод», очевидно, за счет охлаждения газов в бюретке (эвдиометре), ввиду более низкой температуры комнаты. В опыте 7 проведено обычное сжигание навески с быстрыми замерами газа до и после погло-

точность результатов анализа и на их воспроизводимость. Обычно считают, что остаточная жидкость стекает только на площадь от вершины тонкой части эвдиометра, равную 1,0 см²; на самом же деле стекание происходит на сумму площадей менисков в бюретке и в уравнивательной склянке, поскольку они являются сообщающимися сосудами. Эта суммарная площадь равна 50 см²; для того чтобы искзнить результаты анализа на 0,01%, на стенках бюретки должно оставаться минимум 10 мл жидкости, что, очевидно, невозможно.

¹ А. Г. Богданченко (Заводская лаборатория, XVI, 2, 1950 г.) считает основной причиной недостаточной воспроизводимости результатов анализа медленное стекание жидкости со стенок бюретки в периоды замера объемов газов. Это мнение несправедливо — остаточная жидкость не оказывает практически никакого влияния на

щения CO_2 и с последующими выдержками. Как видно из таблицы, при замере в течение 2 сек. было получено 0—0,005% C , после двухминутной выдержки — 0,055% и после 4 мин. выдержки — 0,075%.

В третьей серии исследований мы искусственно охлаждали U-образный поглотитель. Температуры эвдиометра, жидкости в уравнительной склянке и комнаты оставались неизменными. Исследование показало, что, вопреки ожиданиям, заметного охлаждения газа в поглотителе не происходит. После выдержек в поглотителе эвдиометр отсчитывал сравнительно небольшие величины: максимум 0,035% при понижении температуры поглотителя с 27 до 18°.

В четвертой серии исследований (табл. 3) кислород, имевший более высокую температуру, чем комнатная, пропускался через трубку, находящуюся вне печи, и затем поступал в эвдиометр, как и при обычном сжигании. Из эвдиометра кислород перекачивали в поглотитель, затем обратно в эвдиометр и измеряли объемы. В опытах 1—4 «навеска сжигалась» два раза. В опытах 5—7 делалось только одно сжигание, а в опытах 8—11 три сжигания; выдержка во всех этих опытах была по 2 мин. После первого «сжигания» эвдиометр при быстрых замерах (в течение 2—3 сек.) всегда отсчитывал ноль, при втором сжигании — от 0 до 0,010% и при третьем — ноль. При выдержках «содержание углерода» увеличивалось и доходило до 0,05%. Объясняется это тем, что за время пребывания газа в эвдиометре температура кислорода падала до комнатной (от 27—29° до 25—26°), объем его уменьшался, и эвдиометр начинал отсчитывать содержание углерода.

Четвертая серия опытов особо четко доказывает влияние внешних условий на

точность определения углерода; даже путем пропускания через систему чистого кислорода прямо из кислородного баллона, минуя печь, при выдержке газа в эвдиометре и за счет колебаний температуры комнаты можно получать «дополнительный углерод». Очевидно ни первая, ни вторая выдержка не нужны, они лишь снижают точность работы аппарата.

При определении истинного содержания углерода в каком-либо материале все эти неточности создают предпосылки для значительных иногда колебаний в результатах анализа. На точность определения углерода влияют также и потоки холодного воздуха в рабочем помещении. На аппарате, стоящем у открытого окна и свободно обдуваемом воздухом с улицы, получаются иные результаты, чем на аппарате, стоящем в глубине комнаты. Существующая защитная водная рубашка эвдиометра совершенно недостаточна для предупреждения всех этих влияний.

Выводы

1. При газометрическом определении углерода должен соблюдаться основной принцип метода — постоянство состояний газа в системе аппарата до и после поглощения CO_2 . Изменение температуры газа, находящегося в системе аппарата (в бюретке) на 1° влечет за собой колебания в результатах анализа на $\pm 0,05\%$.

2. Постоянство состояний газа обеспечивается:

а) возможно более быстрым уравниванием давления в бюретке с атмосферным после сжигания перед перекачиванием газа в поглотитель и приведением менiskus уравнительной склянкой и измерительной бюретки (эвдиометра) после поглощения CO_2 ;

б) безусловным исключением каких бы то ни было выдержек в процессе выполнения всех перечисленных операций;

в) постоянством температурного режима комнаты, т. е. исключением колебаний температуры, устранением влияния воздушных потоков (открытые двери, окна);

г) стабилизацией разности температур комнаты и деталей аппарата (эвдиометра, поглотителя); температура комнаты должна быть на 3° ниже температуры деталей аппарата.

3. Оптимальными условиями для определения углерода нужно признать следующие.

Аппарат для определения углерода должен находиться в комнате, не имеющей значительных температурных колебаний летом и зимой. Температура комнаты должна приближаться к температуре эвдиометра и поглотителя. Аппарат в комнате должен быть поставлен в таком месте, чтобы на него не направлялись воздушные потоки из открытых дверей и окон.

Сжигание навески любого материала должно проводиться не менее двух раз, с использованием дополнительного крана, без удаления навески из печи и без отключения ее от аппарата. Навески высокоуглеродистых и трудносгораемых материалов должны сжигаться три, четыре и большее количество раз.

Таблица 3

Определение углерода при пропускании кислорода через трубку, находящуюся вне печи

№ опыта	Замеры по эвдиометру после «сжигания» через 2—3 сек. после поглощения			Замеры (отсчеты) по эвдиометру после выдержки:		
	1 сжигание	2 сжигание	3 сжигание	2 мин.	4 мин.	6 мин.
1	0	0,005	—	0,025	0,040	
2	0	0,005	—	0,035	0,050	
3	0	0,010	—	0,030		
4	0	0	—	0,020		
5	0	—	—	0,020	0,035	
6	0	—	—	0,020		
7	0	—	—	0,025	0,035	0,040
8	0	0,005	0	0,020	0,025	
9	0,005	0,005	0	0,020	0,030	
10	0	0	0	0,015		
11	0	0,005	0	0,025	0,040	

Сжигание чугунов и простых сталей следует проводить при 1250°, легированных сталей и ферросплавов при 1280—1320°. Все легированные стали и феррохром должны сжигаться с применением плавней: для сталей — окись свинца или свинец, для феррохрома — полуокисленная медь; количество плавня 2—3 г.

Применяемые для сжигания фарфоровые лодочки должны быть прокалены в токе кислорода при 1300°.

Кислород в печь должен подаваться с такой скоростью, чтобы его пузырьки в очистительных склянках проходили быстро, но раздельно, не сливаясь. Уравнительная склянка в период сжигания должна стоять на верхней стенке аппарата, чтобы создавать в системе небольшое давление.

Операции, следующие за сжиганием навески, — выравнивание давления газа в бюретке с атмосферным до перекачивания газа в поглотитель и выравнивания менисков бюретки и уравнительной склянки после поглощения CO_2 — должны проводиться в минимально короткий срок 2—3 сек.

Все выдержки для стока жидкости со стенок бюретки и охлаждения газа в бюретке до и после поглощения CO_2 должны

быть исключены, так как они искажают нормальное течение процесса определения углерода и нарушают основной принцип метода — соблюдение постоянства составной газы в системе аппарата в процессе работы.

Рубашка эвдиометра должна быть такой, чтобы слой воды был не менее 1 см.

При сжигании любых материалов и из любых навесок в результаты анализа должна вноситься поправка на точность работы аппарата и на содержание углерода в плавне, лодочке и трубке. Поправку необходимо устанавливать сжиганием стандартного образца того материала, для которого будет применяться поправка.

Для расчета содержания углерода следует применять формулу:

$$\%C = \frac{[(V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n) - e] k}{Q};$$

здесь $V_1, V_2, V_3 \dots V_n$ — отсчеты эвдиометра, полученные при первом, втором и т. д. сжигании навески; e — поправка к объему; k — поправочный коэффициент на температуру и давление; Q — навеска исследуемого образца в граммах.

Г. А. ПЕВЦОВ и Г. Н. КОШЕЛЕВА

ИНДИКАТОРЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

(Обзор литературы)

За последние десять лет применение индикаторов в химическом анализе сильно возросло; разработано много новых объемных способов определения различных веществ, основанных на применении уже известных индикаторов, а также предложены новые, из которых многие обладают рядом ценных преимуществ по сравнению с применявшимися ранее. Работы советских ученых занимают видное место и в данной области химического анализа; наиболее интересные в теоретическом отношении исследования по индикаторам проведены у нас в СССР, большие успехи достигнуты и в части изготовления индикаторов.

Настоящий обзор охватывает существенные работы этой области, опубликованные с 1941 по 1951 г.; в нем содержатся также новые материалы по производству и стандартизации индикаторов¹. В обзоре рассматриваются работы по кислотно-основным, окислительно-восстановительным, адсорбционным, флуоресцентным и хемилюминесцентным индикаторам.

Исследования кислотно-основных индикаторов были направлены главным образом на изучение связи между строением

их молекул и значением pH перехода окраски, затем на подыскание новых веществ, позволяющих проводить титрование и колориметрическое определение pH в сильно кислых и щелочных, а также в окрашенных и мутных средах и, наконец, на отыскание индикаторов, пригодных для титрований в неводных растворителях. Ряд новых данных по этим вопросам содержится в книге Ю. В. Карякина «Кислотно-основные индикаторы»² (1951).

Из теоретических работ по кислотно-основным индикаторам необходимо отметить исследование В. И. Кузнецова и Г. Н. Кошелевой [1], изучавших pH перехода окраски при введении различных заместителей в молекулы р-диметиламиноазобензола и метилоранжевого. Оказалось, что введение заместителей: $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ в мета-или пара-положение к азогруппе дает лишь незначительный сдвиг рК. Введение же галоидов, карбоксила, сульфогруппы в орто-положение вызывает значительный сдвиг рК, причем при введении галоидов в сторону снижения. Этими авторами таким путем был получен ряд новых индикаторов —

² Рецензия на эту книгу напечатана в Журнале аналитической химии, 7, 2 (1952).

¹ Эта часть написана Г. Н. Кошелевой.

хлор- и бромзамещенных метилоранжсвого, пригодных для определения pH в зоне 1,6—3,7. Было обследовано также [2] влияние заместителей на индикаторные свойства для 30 азокрасок, в том числе производных хризондина. Было установлено, что некоторые из них могут служить кислотно-основными индикаторами, другие — окислительно-восстановительными или адсорбционными.

При кислотно-основных реакциях цвет зависит от равновесия между азо- и хиноидными формами молекулы. При окислительно-восстановительных реакциях индикатор образует азоксисоединение. Спектрофотометрическое исследование растворов различных индикаторов, в том числе бромтимолового синего, лакмуса, фенолфталеина, тимолсульфопфталеина, метилоранжевого и флуоресцеина, в видимой и инфракрасной областях спектра показало, что различие имеется лишь в видимой области [3].

Кроме обычных солевых ошибок, при колориметрическом определении pH ошибки могут быть вызваны образованием окрашенных соединений индикатора с различными катионами, присутствующими в растворе [4]. Если в молекуле индикатора есть две или более соле- или комплексобразующих группы, могущие образовать с ионами металлов циклические соли, то такой индикатор будет при определенных условиях давать цветные реакции с этими катионами. Так, например, ализариновый желтый «жж» при $\text{pH} = 9,5\text{—}10,0$ в присутствии даже следов магния дает усиление окраски вследствие наличия цветной реакции с Mg^{+2} .

И. Г. Шафран [5] на примере фенолфталеина исследовал применение одноцветных индикаторов. Им предложены формулы для вычисления оптимальных условий макро- и микротитрований и для определения pH, а также рекомендованы рациональные условия проведения анализа, значительно повышающие его точность и расширяющие интервал применения данного индикатора.

Понятие об индикаторах может быть расширено, если в число определяемых ионов включить не только H^+ и OH^- , но и другие. Интересные теоретические и экспериментальные исследования были проведены с целью подыскания таких «индикаторов». Так, было найдено, что цвет комплексного соединения мурексид³ с Ca^{+2} зависит от pCa аналогично тому, как это наблюдается для pH-индикаторов [6].

Проведены теоретические работы по исследованию равновесия индикаторов и солевому эффекту [7], было исследовано влияние солей и белковых веществ на спектры поглощения 11 различных индикаторов [8]. Для выяснения природы так называемой солевой и протеиновой ошибок весьма интересным объектом является фенолтетрабромфталеин — дисульфокислота

[9], являющаяся одноцветным индикатором, изменяющим окраску в интервале pH 7,5—9,0 (красновато-фиолетовой). Окраска более интенсивна, чем у фенолфталеина, но действие электролитов настолько сильно, что индикатор не может иметь практического значения. Изучены изменения окраски и константы диссоциации бромтимолового синего и нейтрального красного в водных растворах щелочных хлоридов [10]. Исследовано [11] влияние присутствия органических растворителей (спирта и этиленгликоля) на величину pK для тимолового синего и бромтимолового синего. Показано, что на колориметрическое определение pH растворов оказывают влияние поверхностно активные вещества в виде положительно или отрицательно заряженных осадков и суспензий [12]. Ю. В. Карякин [13] предложил метод определения pH окрашенных и мутных сред, основанный на прибавлении не смешивающихся с водой растворителей, извлекающих только индикатор. Он нашел, что органические растворители, применяемые для этой цели, должны иметь высокую диэлектрическую постоянную. Интервал перехода окраски индикатора в органическом растворителе сдвинут по сравнению с наблюдаемым в водных растворах. Величина сдвига зависит от соотношения коэффициентов распределения обеих форм индикатора. Этот способ Ю. В. Карякин и В. И. Савчук [14] использовали для определения pH в интервале 6,4—12 в растворах хроматных щелочей, для чего прибавляли соответствующий индикатор и изоамиловый спирт. По окраске верхнего спиртового слоя им удавалось определять pH раствора. Наиболее пригодными для этой цели оказались: ализариновый красный, розоловая кислота и бромкрезоловый пурпуровый.

Ю. Ю. Лурье и А. В. Евланова [15] изучали применимость метода определения pH с органическими растворителями к анализу сточных вод. Эти авторы теоретически и опытным путем показали, что концентрация водородных ионов в слое органического растворителя зависит не только от $[\text{H}^+]$ в водном растворе, но и от качественного химического состава растворенных веществ. Авторы нашли, что данный способ может давать точные результаты только в том случае, если стандартные буферные растворы приготовлены из веществ, имеющих приблизительно такую же степень диссоциации, как и вещества, определяющие буферность испытуемого раствора.

А. Г. Коблянский [16] изучал поведение метилкрасного в системе бензин — водный буферный раствор при различных pH.

Было предложено для определения pH водных растворов прибавлять небольшое количество ацетата свинца и несколько миллилитров раствора дитизона в CCl_4 . При $\text{pH} < 4$ цвет слоя CCl_4 — зеленый (цвет дитизона). При $\text{pH} > 4$ свинец извлекается, причем окраска переходит в красную (цвет дитизоната свинца). Это явление может быть использовано при кислотно-

³ Аммонийная соль пурпуровой кислоты, получаемая действием азотной кислоты и затем аммиака на мочевую кислоту.

основных титрованиях окрашенных сред при условии, если окрашенное вещество не извлекается CCl_4 . Способ, конечно, ограничен в применении, так как наличие даже следов прочих металлов может исказить результат [17].

Для титрования окрашенных растворов был предложен ряд индикаторов: двухнатровая соль 4-4'-бис (p-диметил-аминофенилазо), 2-2'-стильбендисульфокислоты (pH = 4—5,4 от оранжево-красного к сине-фиолетовому) [17], тимол-фталейн — для титрования в красновато-коричневых растворах [17a]; этил-бис-2,4-динитрофенилацетат (pH = 7,5—9,1 от бесцветного к интенсивно синему) — при определении кислотности и числа омыления темноокрашенных масел [17].

Было произведено сравнительное обследование десяти индикаторов для определения кислотности спиртов и эфиров. Наилучшим оказался фенолфталейн. Хорошие результаты получены с крезоловым красным и тимоловым синим. Применение нейтральных и основных индикаторов, за исключением розоловой кислоты, не дает удовлетворительных результатов [18].

Для определения pH в сильно щелочных растворах в интервале pH от 10 до 15 было предложено семь индикаторов [19].

Для интервала pH = 13—14 рекомендован хлорангиновый светлый синий GLN (№ 617 по Шульцу 1931 г.); для интервала pH = 14,4—14,9 — цеlestиновый синий (№ 1015 по Шульцу).

А. Р. Ветчикин [20] предложил в качестве заменителей лакмуса применять относящиеся к антоцианидинам пигменты, извлекаемые из различных цветов, ягод и овощей. Автор дает способ изготовления соответствующей индикаторной бумаги, показывающей следующие окраски при изменении pH: 3 — красная, 7 — фиолетовая, 9 — зеленая, 11 — желтая. Такая бумажка, конечно, не может заменить лакмус, так как последний дает переход окраски в другой зоне pH, а именно при 5—3 от красной к синей, а данный индикатор имеет весьма растянутый переход окраски. Кроме того, пигменты лакмуса прочно закрепляются на волокне и не смываются при погружении бумажки в раствор. Между тем автор не указывает ни на несмываемость окраски, ни на ее обратимость. Бумажка, приготовленная по данному способу, может использоваться лишь для грубой констатации наличия кислот и щелочей.

Э. М. Гуревич [21] предложил способ изготовления индикаторной универсальной бумаги, позволяющей при помощи цветной шкалы определять pH растворов в интервале 1,0—10,0.

Как известно, титрование слабых кислот и оснований, например сероводорода, амидов, кислот, пиридина, алкалоидов и тому подобных веществ, в водных растворах затруднительно и часто не дает удовлетворительных результатов. Титрование таких веществ в неводных растворах можно проводить с большей точностью.

Н. А. Измайлов [22] показал, что при рационально выбранном растворителе можно проводить титрование любых кислот и оснований, даже весьма слабых, а также проводить раздельное титрование смесей различных кислот. Для этого необходимо знать произведение ионов данного растворителя и константы диссоциации кислот и оснований.

При кислотно-основных титрованиях в неводных растворителях могут с успехом применяться различные индикаторы. Было показано [17], что для проведения таких титрований с достаточной простотой необходимо иметь набор индикаторов с сильными основными и сильнокислотными свойствами. Предложены два новых индикатора: этиловый эфир тетрабромфенолфталейна (бромфталейн-мажента ϵ) и тетрабромфенолфталейн-*n*-бутиловый эфир (бромфталейн-мажента В). С этими индикаторами были проведены, например, титрования бензолного раствора *d*-камфорсульфоновой кислоты раствором дифенилгуанидина, титрование бензолного раствора ди-*o*-толилуанидина раствором трихлоруксусной кислоты и др.

М. Усанович и К. Яцимирский [23] изучали поведение различных индикаторов в уксусном ангидриде; ими установлено, что этот растворитель является амфотерным соединением и что такое апротонное соединение, как, например, хлористый ацетил, в отношении перехода окраски индикаторов в уксусном ангидриде ведет себя так же, как трихлоруксусная кислота и другие водородные кислоты. Пиридин и ацетат натрия в уксусном ангидриде являются основаниями. Эти авторы указали на возможность титрования хлористого ацетила, трихлоруксусной кислоты и др. в растворе уксусного ангидрида ацетатом натрия с метилоранжевым или диметилжелтым, являющимися щелочными индикаторами по отношению к уксусному ангидриду.

Многие органические вещества (карбоновые кислоты, их ангидриды, соли аминов и т. п.) можно титровать в растворе бутиламина или в бензол-метанольном растворе 0,1-н. бензолметанольным раствором метилата натрия с тимоловым синим [24]. Титрование органических оснований может быть выполнено в растворе диоксиана диоксановым раствором HClO_4 с метилоранжевым или метилкрасным [25]. А. Н. Куртева и А. К. Руженцева [26] титровали сульфаниламидные соединения 0,1-н. раствором едкого щелочи в ацетоновом растворе с тимолфталейном.

Большое число работ было посвящено исследованию индикаторных свойств различных органических соединений с целью изыскания новых индикаторов. Шулук и Роуса [27] предложили р-этоксихризондин в качестве «многоформного» индикатора. т. е. вещества, могущего служить кислотно-основным, обратимым окислительно-восстановительным и адсорбционным индикатором. Г. А. Певцов [28] нашел, что этот индикатор может применяться лишь при кислотно-основных титрованиях (пе-

переход окраски в области $pH = 3,7-5,9$ и как необратимый — в броматометрии (см. далее), но «многоформность» его не подтвердилась. В. М. Родионов, Б. М. Богословский и З. С. Казакова [29] исследовали азокрасители, производные 3-окситионафена, и нашли, что некоторые из них могут быть использованы в качестве кислотно-основных индикаторов. З. М. Уманский [30] предложил применять эмодин (1,6, 8-триокси-3-метил-антрахинон) в качестве кислотно-основного индикатора в виде 0,1%-ного спиртового раствора при титровании и для изготовления индикаторной бумаги. Этот индикатор ценен вследствие узкого интервала перехода окраски $pH = 6,8-7,6$ от лимонно-желтой до красно-оранжевой. Был разработан удобный способ получения эмодина из коры ломкой крушины, в изобилии произрастающей в Московской области и смежных районах. Другим индикатором с узким интервалом перехода окраски является 5-пиридин-глутакондиальдегид-перхлорат; $[O = CH - CH = CH - CH = CH - NC_5H_5]^+$. Это вещество изменяет окраску в интервале $pH = 12-13$ от желтой к красной и имеет весьма малую солевую и спиртовую ошибки [31]. М. Б. Фитилева [32] нашла, что экстракт из кожуры баклажанов можно применять в качестве трехцветного индикатора: при $pH = 7$ он бесцветен, при $pH > 7$ имеет желтую окраску и при $pH < 7$ — розовую. Желтый тиазоловый Ж (№ 813 по колер. Инд.) и р-нитробензол-азорезорцин с $MgCl_2$ являются кислотно-основными индикаторами [33], изменяющими окраску при $pH = 11,00 \pm 0,15$ благодаря адсорбции красителя на $Mg(OH)_2$. Эти индикаторы можно применять для титрования кислот с константами диссоциации около 10^{-8} с ошибкой 0,2% и для кислот с константами диссоциации $10^{-8} - 10^{-9}$ с ошибкой 0,5%. И. С. Иоффе, Т. А. Зырянова и В. Р. Сеславин [34] нашли, что бензантранил-сульфаминовая кислота при $pH = 11,3$ дает переход окраски из желтой в яркосинюю. Было найдено [2], что 4-окси-3-метокси-3-нитростирол и его производные могут быть использованы в качестве кислотно-основных индикаторов; рК для отдельных индикаторов изменяются от 7,6 до 8,2. В сильнощелочных растворах окраска неустойчива.

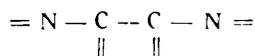
Из других предложенных индикаторов отметим двунатриевую соль 2-(4'-нитрофенилазо)-1-нафтол-3,8 дисульфокислоты, $pH = 11-13$, от розовой к пурпуровой [17] и диметоксибензаурин, $pH = 7-7,6$, от слабожелтой к синей [35].

За рассматриваемый период⁴ было предложено большое число новых объемных оксидиметрических способов определения различных веществ, основанных на применении окислительно-восстановительных индикаторов, а также появились

ряд работ по изучению влияния на величину потенциала замещения водорода в молекуле индикатора различными группами. Были рекомендованы новые окислительно-восстановительные (далее обозначаем о.-в.) индикаторы и произведены исследования механизма действия и индикаторных свойств некоторых из предложенных ранее веществ. Большое внимание уделялось поискам обратимых индикаторов для бром- и броматометрических титрований.

Необходимо отметить работы Л. М. Кульберга по теоретическим вопросам, связанным с применением о.-в. индикаторов, обобщенные в одной из глав его монографии «Органические реактивы в аналитической химии» (1950 г.). Весьма интересные в теоретическом и практическом отношении работы были проведены В. С. Сырокомским и В. Б. Авиловым [36], а также А. А. Гринбергом [37] по изучению влияния комплекссообразования на величину окислительно-восстановительного потенциала систем, имеющих аналитическое значение.

Было показано [38], что введение групп: $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-NH(CH_3)$, $-N(CH_3)_2$, $-NH(C_6H_5)$ в молекулу индикатора понижает о.-в. потенциал, а введение групп $-SO_3H$, $-COOH$, $-COOC_2H_5$ и галоидов — повышает его. Это создает возможность более перспективно проводить синтез с целью поисков новых о.-в. индикаторов. В ряде других работ на отдельных объектах также изучалось влияние заместителей на потенциал. Было произведено [39], например, спектрофотометрическое изучение различных замещенных о-фенантролина (в том числе 22 метил-замещенных) и дипиридила, имеющих специфическую группировку:



Определены потенциалы комплексов железа для метил-замещенных о-фенантролина и комплексов рутения для замещенных дипиридила. Первые имеют потенциалы в области 0,84—1,1 в при 0,1-н. кислотности раствора. Такой индикатор, как 2-2'-дипиридил, можно применять [17] в качестве обратимого о.-в. индикатора в виде комплекса двухвалентного железа с перхлоратом — $(C_{10}H_8N_2)_3Fe(ClO_4)_2$. Этот индикатор предложен для титрования железа (II) сульфатом церия (IV). Комплекс с железом (II) красного цвета, окисленный — бледно-голубого. Переход окраски происходит при потенциале 0,97 в.

Комплексы железа с замещенными о-фенантролина были подробно исследованы различными авторами с точки зрения пригодности их в качестве о.-в. индикаторов [17]. Были найдены следующие величины формальных о.-в. потенциалов (в 1-м. растворе H_2SO_4): ферроин 1,06 в; нитро-ферроин 1,25 в; нитро-метил-ферроин 1,22 в; бром-ферроин 1,12 в; хлор-ферроин 1,12 в; метил-ферроин 1,02 в.

⁴ Литературу по более раннему времени см. Г. А. Певцов, Применение окислительно-восстановительных индикаторов в объемном анализе, Труды комиссии по аналитической химии, АН СССР, т. 11/1/53 (1947).

Замещение произведено в положении 5 и 6. Приведенный материал подтверждает данные [38] о влиянии введения заместителей на потенциал.

Комплекс железа с 5,6-диметил-1,10-фенантролином (диметил-ферроин) был рекомендован [2] для титрований бихроматом железа (II) в сернистом или серноокислом растворе. Формальный потенциал его равен 0,97 в. Этот индикатор был использован [40] при объемном определении урана (IV). Ферроин был применен в ряде объемных способов, из которых укажем следующие: микротитрование церием (IV) железа (II), полученного восстановлением при помощи серебряного редуктора [41]; цериметрическое титрование железа (II) после восстановления железа (III) тиосульфатом; цериметрическое титрование мышьяка, сурьмы и железа при их совместном присутствии [42]; анализ карбида вольфрама [43]; определение хрома в присутствии тория [44]; определение хрома в стали [45]; определение меди (I) путем окисления избытком железа (III) и титрование полученного железа (II) церием (IV) с индикатором [46]; определение восстанавливающих сахаров в растительных материалах [47]; определение железа (II) и хрома (III) в трудно растворимых рудах, например в хромите и магнетите [47] и ряд других.

Нитроферроин нашел применение при титрованиях растворами перхлората или нитрата церия (IV) в присутствии хлорной кислоты. Как известно, ион церия образует соответствующие комплексные анионы при наличии той или иной кислоты в растворе. Поэтому и потенциал церия различен в растворах разных кислот. В 1-м. серноокислом растворе он равен 1,45 в, а в растворах азотной или хлорной кислот он значительно выше (в хлорной кислоте 1,7 в). Для титрований в таких растворах потенциал ферроина слишком низок. Нитроферроин был применен при объемных способах определения глицерина [47] и ряда других органических веществ, как, например, винной и лимонной кислот, глюкозы и т. п., основанных на окислении отмеренным избытком раствора перхлората церия (IV) в присутствии HClO_4 и последующем титровании излишка церия оксалатом натрия с данным индикатором. Комплекс рутения с α - α' -дипиририлом был предложен [17] в качестве обратимого о.-в. индикатора с высоким потенциалом (1,33 в в 1-м. растворе HNO_3). Восстановленная форма индикатора желтого цвета, окисленная — бесцветна. Этот комплекс в кислых растворах более устойчив, чем железный комплекс α - α' -дипириридила; индикатор рекомендован для титрования оксалата натрия в растворе хлорной кислоты нитратом церия (IV), при комнатной температуре.

Фенилантраниловая кислота нашла обширное применение в ванадатометрии. В монографии «Ванадатометрия» (1950 г.), написанной В. С. Сырокомским и Ю. В. Клименко, подведены итоги много-

летних работ в этой области авторов и других исследователей.

Из более новых ванадатометрических способов необходимо указать следующие. В. С. Сырокомский и Н. Н. Прошенкова [48] применили в качестве восстановителя для иона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ соли железа (II) в присутствии фосфорной кислоты или фторида натрия в качестве комплексообразователей для связывания образующегося железа (III). При определении $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ к раствору добавляют отмеренный избыток железа (II) и излишек последнего титруют ванадатом с индикатором. Метод позволяет определять платину в присутствии 65% родия. Те же авторы [49] разработали полумикрометод определения родия, основанный на его титровании железом (II) с индикатором. В. С. Сырокомский и С. М. Губельбанк [50] предложили следующий способ определения Pd в присутствии 3—4-кратного количества Pt: выделяют палладий в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ или $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$, растворяют осадок в отмеренном избытке раствора железа (II) и титруют излишек последнего ванадием (V) или церием (IV) с индикатором. Кроме того, эти авторы разработали и ряд других объемных способов определения палладия [51]. Так, например, для определения палладия в присутствии платины они рекомендуют добавлять нитрит натрия для связывания платины в растворимый комплекс; палладий осаждают добавлением диметилглиоксима. Осадок растворяют в отмеренном избытке кислого раствора ванадия (V) и излишек последнего титруют железом (II) с индикатором. В присутствии прочих платиновых металлов хорошие результаты дает применение в данном способе β -фурфуральдоксима, осаждающего лишь палладий.

В. С. Сырокомский и С. М. Губельбанк [52] разработали ванадатометрический метод определения никеля в сталях и рудах, основанный на выделении никеля в виде комплекса с диметилглиоксимом, растворении осадка в отмеренном избытке кислого раствора ванадия (V) и оттитровывании излишка последнего железом (II) с индикатором. В. С. Сырокомский и К. Н. Жукова [53] применили хром (II) для восстановления урана (VI), молибдена (V) и железа (III). Избыток хрома (II) окисляют кислородом воздуха, а восстановленный ион титруют ванадатом с индикатором. Е. И. Фогельсон и Н. В. Калмыкова [54] разработали ванадатометрический способ определения молибдена в стали и ферромолибдене с данным индикатором. В. С. Сырокомский и К. Н. Жукова [55] титровали окислители солями ванадия (III) с фенилантраниловой кислотой. Способ применен для определения марганца в рудах, а также для определения марганца и хрома в сталях.

В. С. Сырокомский и Р. Н. Князева [56] предложили периодатометрический способ определения теллура (IV) в присутствии селена. К раствору теллура (IV) прибавляют отмеренный избыток периодата и из-

лишек последнего титруют железом (II) с дифениламино-, фенилантрапиловой кислотой или ферроинном.

В. С. Сырокомский и Т. Н. Бондарева [57] предложили для определения кислорода, растворенного в воде, применять в качестве восстановителя гидрат окиси церия (III) в щелочной среде. Полученный церий (IV) титруют железом (II) с фенилантрапиловой кислотой. В. С. Сырокомский и Р. Н. Князева [58] разработали объемный способ определения селена в присутствии теллура. Селен (IV) восстанавливают железом (II) в присутствии пиррофосфорной кислоты и хлористого натрия (катализатор). Затем прибавляют избыток бихромата и излишек последнего титруют железом (II) с фенилантрапиловой кислотой.

Был предложен [47, 59] новый способ определения железа (III) путем восстановления его оловом (II), прибавления в качестве о.-в. индикатора кремнемолибденовой кислоты и титрования избытка олова (II) бихроматом до исчезновения синей окраски. После разрушения индикатора кипячением и повышения кислотности раствора добавляют фенилантрапиловую кислоту и титруют железо (II). Таким путем избегают применения сулемы. В дальнейшем этот способ был несколько видоизменен, причем в качестве окислителя применяли церий (IV) и в качестве индикатора во второй стадии анализа — ферроин.

Дифениламин и его производные широко применяются в лабораторной практике в качестве обратимых о.-в. индикаторов. Д. П. Щербов [60] произвел теоретическое и экспериментальное сравнение индикаторных свойств дифениламина и его сульфокислоты. Последняя дает более отчетливый переход окраски, и применение ее предпочтительно. Автор дает лабораторный способ получения дифениламиносульфоната натрия. Однако вывод автора о возможности титрования железа (II) бихроматом с дифениламиносульфокислотой без введения в раствор фосфорной кислоты сделан неправильно. В конце титрования о.-в. потенциал превышает 0,84 в и, таким образом, окраска индикатора будет появляться еще до достижения эквивалентной точки. Такое титрование, без введения комплексобразователя для железа (III) возможно проводить с индикаторами, имеющими еще более высокие потенциалы перехода окраски, например с фенилантрапиловой кислотой.

В. С. Сырокомский и С. И. Меламед [61] разработали периодатометрические способы определения железа, сурьмы и мышьяка с применением дифениламина в качестве о.-в. индикатора. Был предложен новый способ определения железа (III), основанный на восстановлении кислого раствора жидкой цинковой амальгамой. Для полноты восстановления добавляют небольшое количество хрома (II) в присутствии феносафранина и процесс ведут до обесцвечивания индикатора. После встряхивания раствора окраска восстанавливается, что указывает на полное окисление

хрома (II) кислородом воздуха, но окисления железа (II) при этом не происходит. Последнее титруют бихроматом в присутствии фосфорной кислоты с дифениламино- [62]. Дифениламиносульфокислота была применена при титровании железа (II) бихроматом при определении сурьмы в сплавах с оловом и свинцом [47].

Разработаны объемные методы определения восстанавливающих сахаров с применением дифениламина и его сульфокислоты [47]. В первом случае применяют обработку раствором Фелинга, выпадающую закись меди собирают на фильтре и растворяют в избытке раствора железа (III). Образовавшееся железо (II) титруют бихроматом с индикатором. Другой способ дает возможность определения левулезы в присутствии декстрозы и сахарозы. Левулеза селективно окисляется феррицианидом, а образовавшийся ферроцианид титруется церием (IV) с индикатором.

Ранее производные дифениламина применяли лишь при титрованиях в кислых растворах. Было показано, что они могут быть использованы при титровании и в щелочных растворах. Так, например, для определения мышьяка (III), сурьмы (III), сульфата гидразина проводят окисление феррицианидом в щелочном растворе и титруют избыток реагента раствором сульфата ванадила с о.-в. индикатором [17].

В качестве нового обратимого о.-в. индикатора была предложена [17] N-метилдифениламино-р-сульфокислота, получаемая нагреванием метилдифениламина $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ с концентрированной серной кислотой при 150°. Свойства и условия применения этого индикатора сходны с таковыми для дифениламин-сульфокислоты, но новый индикатор более устойчив по отношению к сильным окислителям. В нормальном серно- или солянокислом растворе, при потенциале 0,81 в, бесцветный раствор окрашивается в пурпурно-красный цвет окисленной формы. Индикатор ценен еще и в том отношении, что не чувствителен к WO_3 и растворим в воде. Окисленный индикатор имеет максимум поглощения при 5100 Å.

Большое внимание уделялось поискам обратимых о.-в. индикаторов, пригодных для бром- и броматометрических титрований и титрований гипохлоритом. Известно, что обычные необратимые индикаторы, например метилоранжевый, индигокармин, при этом разрушаются, по мере титрования окраска ослабляется и переход в эквивалентной точке, т. е. исчезновение окраски, связанное с необратимым окислением индикатора, бывает не отчетлив. В качестве такого обратимого индикатора был предложен p-этоксихризонин [27]. Г. А. Певцов [28] показал, что при обычных условиях о.-в. титрований у этого индикатора обратимость проявляется лишь в слабой степени. Некоторым достоинством индикатора является небольшое усиление окраски в конце броматометрического титрования. Ц. Г. Райхинштейн и Т. В. Кочерыгина [63] применили фуксин в качест-

ве обратимого индикатора при титровании мышьяка (III) броматом. При титровании мышьяка (III) гипохлоритом тартаэзин [64] и хинолиновая желтая [65] являются обратимыми индикаторами. Сравнительное обследование р-этоксихризоидина, α -нафтофлавона, фуксина и апоморфина как обратимых индикаторов в броматометрии показало преимущество α -нафтофлавона [2].

Системы: $J_2 + 2e \rightleftharpoons 2J^-$ и $J_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons 2JCl + 2e$ могут применяться [47, 66] как обратимые индикаторы в присутствии четыреххлористого углерода. Крахмал, гликоген и α -нафтофлавоны в присутствии иода также могут применяться в качестве о.-в. индикаторов. Их иодная окраска отвечает при $pH=8$ потенциалу 0,65 в, а бесцветное соединение $[J^-]$ — потенциалу 0,91 в. Эти индикаторы были использованы при определении хлорамина Т с мышьяком (III) в солянокислом растворе, а также при титровании мышьяка (III) и сурьмы (III) броматом в 10-н. растворе серной кислоты. Кроме того, они применены при титровании мышьяка (III) и SO_3^{2-} перманганатом.

Титрование цинка ферроцианидом привлекает к себе внимание с целью подыскания индикаторов, дающих более отчетливый переход окраски, чем дифениламин. Для этого при титровании в солянокислом растворе был предложен о-дианизидин; окисленная форма индикатора — красная, восстановленная — бесцветна [47]. О.-в. потенциал индикатора равен 0,85 в [67]. При определении цинка в вулканизированном каучуке был применен р-этоксихризоидин [47]. М. Л. Кучмент и А. И. Генгринович [68] использовали какотелин — продукт нитрования бруцина, в качестве о.-в. индикатора при титровании кальция раствором оксалата натрия в присутствии железа (II) и пятикратного количества магния, а также при титровании железа (III) хлористым оловом. Сильные восстановители, в данном случае — комплекс железа (II) со щавелевой кислотой и олово (II), вызывают восстановление какотелина, причем появляется фиолетовая окраска⁵. Недостатком индикатора является его ядовитость.

В. С. Сырокомский и Е. В. Силаева [69] применяли какотелин при определении титана (III) в присутствии железа (II) посредством титрования церием (IV). Был предложен объемный способ определения титана и железа при совместном их присутствии, основанный на восстановлении амальгамированным цинком и последующем титровании титана перманганатом с метиленовой синей до голубой окраски. По охлаждению раствора титруют железом тем же окислителем с ферроцианом до восстановления первоначальной окраски метиленовой синей [70].

Из других применений о.-в. индикаторов отметим следующие: восстановление нитро-

и нитрозосоединений молибденом (III) и титрование его избытка железом (III) с метиленовой синей [71]; титрование ванадия (II) железом (III) с сафранином [72]; титрование железа (II) хлорамином в присутствии NaF с индигокармином [73]; титрование железа (II) бихроматом или церием (IV) с о-дианизидином [74]; диазотирование сульфаниламидных препаратов с акрифлавином в качестве необратимого индикатора [47]; титрование железа (II) церием (IV) с толуиленовой синей, причем олово (II и IV), ртуть (II), соляная и фосфорная кислоты не мешают определению [75]; титрование мышьяка (III), ферроцианидов и железа (II) церием (IV) с ксилен-цианолом FF [76]; титрование различных органических соединений хлорамином с метиленовой синей или индигокармином [77] и т. д.

Адсорбционный метод титрования появился уже давно. Однако до сих пор нет теории, могущей достаточно полно объяснить поведение адсорбционных индикаторов. Причиной является, вероятно, то, что в одних случаях имеет место адсорбция ионов индикатора, в других адсорбция молекул индикатора и, наконец, могут быть случаи, когда происходит комплексообразование. В последнее время в этой области были проведены интересные в теоретическом и практическом отношении исследования [78]. Первая попытка классификации адсорбционных индикаторов по механизму их действия принадлежит И. Н. Буланже. Затем Н. Ф. Добровольский дал свою классификацию, предлагая назвать данные индикаторы «сорбционными». Он различает следующие типы индикаторов: «истинно адсорбционные», например эозин и флуоресценин, «псевдо-адсорбционные», например метиловый красный, изменяющий окраску в результате гидролитической адсорбции при титровании сульфатов, «десорбционные» двух- и одноцветные, например дифениламиноновый синий, диаминный прочный алый 6BS (при титровании вольфраматов), механизм действия которых состоит в вытеснении красителя из осадка в раствор, и, наконец, «твердофазно-дихроматические», например феносафранин, для которых имеет место комплексообразование. У одноцветных «десорбционных» индикаторов, повидимому, нет заметной деформации электронных оболочек.

В. И. Кузнецов [79] установил связь между цветными твердофазными реакциями и явлениями, происходящими при титровании с адсорбционными индикаторами; он полагает, что на поверхности осадков при адсорбционных титрованиях протекают не только физические, но и химические процессы, связанные с образованием комплексных ионов. Адсорбционные индикаторы являются реагентами, пригодными для цветных твердофазных реакций, так как образуемые ими при реакции продукты имеют в растворах окраску, отличную от окраски в твердом состоянии. Индикаторы, применяемые при аргентометрических титрованиях, могут быть или органическими

⁵ Проверка применимости какотелина не подтверждает данных о его пригодности в качестве о.-в. индикатора в этом титровании. Ред.

основаниями, например родамин 6Ж, сафранин Т, или кислотами — эозин, эритрозин. В первом случае действие адсорбционных индикаторов аналогично цветным твердофазным реакциям на анионы, во втором — твердофазным реакциям на катионы. На примере р-этоксихризоидина [80] был изучен механизм изменения окраски индикатора при титровании разбавленных растворов AgNO_3 галогенидами и обратно. В процессе титрования изменяется рН раствора. Окраска адсорбционного соединения зависит от рН, и поэтому адсорбаты могут служить в качестве кислотно-основных индикаторов. Как указывает автор, это явление весьма характерно выражено для адсорбата на AgI , для которого резкое изменение цвета может быть наблюдаемо в эквивалентной точке при увеличении рН, если Ag^+ титруют I^- , или при уменьшении рН при обратном титровании. Повышение резкости перехода окраски при титровании по методу осаждения может быть достигнуто, как показали исследования Л. М. Кульберга и И. Н. Буланже [81], посредством применения смешанных адсорбционных индикаторов. Эти авторы предложили соответствующие смеси индикаторов для титрования галогенидов азотнокислым серебром, сернокислых солей — хлористым барием и фтористых солей — азотнокислым кальцием. Весьма важные исследования проведены по разработке объемных меркурометрических способов. А. С. Ветров [82] разработал меркурометрический способ определения галогенидов с применением в качестве осаждающего реагента азотнокислой закиси ртути и дифенилкарбазона как адсорбционного индикатора. Титрование хлоридов можно вести в 0,01-н. — 0,1-н. растворах в 1-н. азотной кислоте. При определении бромидов кислотность должна быть не ниже 4-н. При титровании иодида концентрация не должна превышать 0,025-н. Этот автор разработал также и меркурометрический способ определения железа (II).

В 1950—1951 гг. в Институте химических реактивов Н. А. Новиковской была выполнена большая работа по введению в ГОСТ меркурометрических способов, причем в качестве адсорбционного индикатора применен дифенилкарбазид. Найдено [83], что дифенилкарбазон может применяться при титровании свинца (II) ферроцианидами, оксалатами, карбонатами, вторичными фосфатами, вольфраматами, сульфатами и тиосульфатами. Применение ферроцианида дает наилучшие результаты. Можно проводить и обратное титрование анионов. Подробное исследование конго-красного показало, что этот индикатор может применяться при аргентометрических титрованиях галогенидов и обратно, причем добавка в раствор декстрина увеличивает резкость перехода окраски [84]. Разработан [85] аргентометрический способ определения галогенидов и роданидов, заключающийся в том, что к нейтральному раствору прибавляют р-этокси- или р-метоксихризоидин в качестве адсорбционного

индикатора и отмеренный избыток AgNO_3 . После добавления KNO_3 раствор встряхивают для коагуляции осадка. Излишек серебра титруют 0,01-н. или 0,002-н. раствором иодистого калия, добавив еще некоторое количество того же индикатора. Сукцинил-флуоресцеин [17] применен в качестве адсорбционного индикатора при титровании хлор-иона 0,1-н. раствором нитрата серебра; при титровании иод-иона можно применять более разбавленные, вплоть до 0,00025-н. растворы. Этот индикатор, по указанию авторов, лучше, чем флуоресцеин.

Бромтимоловый синий, бромкрезоловый пурпуровый и бромфеноловый синий являются хорошими адсорбционными индикаторами для титрования роданидов ионом серебра [86]. Первые два пригодны для титрований 0,01—0,02-н. растворов, а последний — для 0,004-н. растворов при рН = 3. Бромфеноловый синий применен также при титровании иодидов нитратом или сульфатом таллия, при этом свинец может быть предварительно осажден в виде PbSO_4 . Возможно также и совместное определение серебра и таллия. Были предложены [87] новые адсорбционные индикаторы для аргентометрического титрования роданидов: нитразиновый желтый, бромкрезоловый зеленый, хлорфеноловый красный и тетраид-фенол-сульфоталейн. Их свойства были сравнены с индикаторами, предложенными ранее — флуоресцеином и бромфеноловым синим. Тетраид-фенол-сульфоталейн может применяться в интервале рН от 2 до 4,5 при титровании 0,002-н. растворами в 0,001—0,005-н. азотной кислоте; в эквивалентной точке бесцветный осадок приобретает синий оттенок. Показано [88], что в сильно кислых растворах, N-метилдифениламинный красный может применяться в качестве адсорбционного индикатора при аргентометрических титрованиях хлор или бром-ионов в присутствии декстрина. Производные цинхомероновой и хинолиновой кислот являются адсорбционными индикаторами при аргентометрических титрованиях [89]. Кислотный фиолетовый индикатор 4 *a* может быть использован при аргентометрическом титровании хлор-иона в 3%-ной HNO_3 . Присутствие анионов, дающих слабо растворимые соли серебра в нейтральном растворе, — не мешает [90]. Кроме того, были предложены следующие адсорбционные индикаторы для аргентометрических титрований: паралиметиламинобензилден-роданин для титрований хлор- и бром-ионов и обратных в сильно кислых растворах [17]; соли дихлорфлуоресцеина для микротитрований в присутствии диспергирующих веществ, например декстрина [91]; меркурохром при титровании галогенидов [92]; фенол-1-нафтиламин азобензол-р-сульфофосфорной кислоты при титровании галогенидов и обратных при рН = 3—5 [93]; эозин или дифенилкарбазон при титровании сульфамидных препаратов [94]; фенолфталеин при титровании хлоридов при рН = 8—10 [95]. Флуоресцентные индикаторы особенно полезны при титровании окрашенных и мутных раство-

ров, когда обычные индикаторы не применимы. Наибольшее число флуоресцентных индикаторов предложено для кислотно-основных титрований. В последнее время такие индикаторы рекомендуются для оксиметрии. Списки флуоресцирующих индикаторов для основных титрований, предлагавшиеся различными авторами, не могут считаться достаточно удовлетворительными (см., например, Ю. В. Карякин «Кислотно-основные индикаторы» 1951 г.). В литературе появляются многочисленные рекомендации флуоресцентных индикаторов, но сравнительного обследования их до сих пор произведено не было. К числу индикаторов такого рода относится 6-гексил-7-оксикумарин и 6-гексил-4,7-диоксикумарин, предложенные В. Л. Золотавиным и Л. П. Жаровой [96] для кислотно-основных титрований в ультрафиолетовом свете мутных и окрашенных растворов. Оба индикатора дают флуоресценцию в интервале $pH = 6,2-7,6$. Было произведено также сравнительное исследование различных кумаринов как флуоресцентных индикаторов [97]. Меркурохром [98] был рекомендован для титрования слабых оснований — алкалоидов, буры в присутствии глицерина и т. п. Флуоресценция исчезает при $pH = 4,6-4,5$, причем в эквивалентной точке образуется красный осадок, окрашивающий жидкость в яркорозовый цвет. Предложены также для работ в ультрафиолетовом свете: о-метоксибензальдегид; о-фенилендиамин и р-фенилендиамин, изменяющие цвет в интервале $pH = 3,1-4,4$ [99]; 2,3-оксинафтойная кислота для титрования щелочных растворов (при $pH = 6,8$ наблюдается отчетливый переход зеленой флуоресценции в синюю [100]); морин в интервалах $pH = 8-9,8$ и $3,1-4,4$ [101]; 7-ацетамидо-2-метилхинолин-5-карбоновая кислота для титрования щелочами, при $pH = 7,6-8$ зеленая флуоресценция исчезает [102]. Предложены флуоресцентные индикаторы для титрования в неводных растворителях, например в уксусном ангидриде [103]. Родамин В может применяться в качестве обратимого флуоресцентного индикатора при нодометрическом определении олова, а также при броматных титрованиях олова (II) и мышьяка (III) — в качестве необратимого флуоресцентного индикатора. В последнем случае пригоден также и флуоресцин [47]. Риванолю, фосфин и гармин предложены в качестве флуоресцирующих индикаторов при нодометрическом определении тиосульфатов и мышьяка, а также при титровании мышьяка (III) и олова (II) хлорамином [104].

Наконец, следует указать на два хемилюминесцентных индикатора, действие которых основано на том, что в эквивалентной точке создаются благоприятные условия для определенной химической реакции, сопровождающейся излучением света. Конец бюретки и титруемый раствор помещают в темную камеру с окошком, через которое и наблюдают появление свечения. Этот тип индикаторов несомненно имеет будущее, так как позволяет вести определение в сильно окрашенных растворах.

Люминоль в присутствии гемоглобина и перекиси водорода предложен [105] для титрования 0,1-н. раствора HCl 0,1-н. раствором NaOH и силоксен [106], циклическое соединение кремния $(Si_6H_6O_3)_n$ — при титровании железа (II) церием (IV).

К сожалению, мало проводится работ по сравнительному обследованию индикаторов, вследствие чего многие индикаторы, может быть и весьма ценные по своим показателям, практически не используются.

Из рассмотренных нами в обзоре новых индикаторов, по нашему мнению, заслуживают наибольшего внимания:

1. Из кислотно-основных индикаторов при титровании окрашенных растворов: двунариевая соль 4-4'-бис (р-диметиламинофенилазо)-2-2'-стильбендисульфокислоты и этил-бис-2,4-динитрофенилацетат; для определения pH в сильно щелочных растворах — хлорантиновый светлый синий GLN и целестиновый синий; при титровании неводных растворов — бромфталейн мажента ε и бромфталейн мажента В. Весьма интересным индикатором из-за узкого интервала перехода окраски, что повышает точность определения pH, является эмодин.

2. Из окислительно-восстановительных индикаторов для титрования церием (IV) в присутствии хлорной или азотной кислоты — комплекс рутения с дипиридилем; кремнемолибденовая кислота для объемного определения железа (III) после восстановления оловом (II) без применения двухлористой ртути; N-метил-дифениламин-р-сульфокислота, имеющая, по литературным данным, некоторые преимущества перед дифениламин-сульфокислотой; комплекс железа с 5,6-диметил-1,10-фенантролином с потенциалом 0,97 в, восполняющий пробел, имевшийся в ряду обратимых о.-в. индикаторов, применяемых для объемного анализа: какотелил при работе с сильными восстановителями: α-нафтофлаван и фуксин в качестве обратимых о.-в. индикаторов в бромметрии; фенолантранилловая кислота, равноценная по индикаторным свойствам ферроину, и нитроферроин, заслуживающие расширения сферы их применения.

3. Из адсорбционных индикаторов можно рекомендовать дифенилкарбазон и дифенилкарбазид в меркурометрии; смешанные адсорбционные индикаторы (по Кульбергу и Буланже), повышающие резкость перехода окраски, и, наконец, о.-в. флуоресцентные и хемилюминесцентные индикаторы для титрования окрашенных растворов.

Все еще нет индикаторов, пригодных для определения pH в растворах с отрицательным значением этого показателя. Точно также отсутствуют обратимые о.-в. индикаторы, пригодные для колориметрического определения о.-в. потенциала в интервале $+0,3 - +0,5$ в при $pH = 7$, что имеет большое значение для биохимических исследований.

В заключение следует хотя бы кратко остановиться на работах по производству

индикаторов в нашей стране. В дореволюционное время индикаторы у нас не производились; при необходимости в них приходилось прибегать к импортным препаратам.

После Великой Октябрьской социалистической революции задача организации производства индикаторов была возложена в первую очередь на Институт химических реактивов. Для выполнения ее необходимо было прежде всего разработать методы получения индикаторов. Куликов и Панова [107] разработали методы получения α -, β - и γ -динитрофенолов; Рабинович [108] — *m*- и *p*-нитрофенолов. Разрабатывались также методы получения ряда наиболее употребительных азоиндикаторов [109]: метилового оранжевого, метилового красного, ализаринových желтых ЖЖ и Р, тропеолинов 0, 00 и 000, пара-диметиламиноазобензола и др.

В последнее время [110] были проведены исследования по выяснению влияния различных заместителей на смещение рН перехода азоиндикаторов. С этой целью был синтезирован ряд производных *p*-диметиламиноазобензола, и у них определены рН половины переходов. Наиболее интересные данные были получены для индикаторов, имеющих галоиды в *o*-положении к азогруппе:

	рН половины перехода
$\text{HO}_3\text{S} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{N} = \text{N} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	3,37
$\text{HO}_3\text{S} - \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \rangle - \text{N} = \text{N} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,70
$\text{HO}_3\text{S} - \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}) \rangle - \text{N} = \text{N} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,73
$\text{HO}_3\text{S} - \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \rangle - \text{N} = \text{N} - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,30

Из приведенных примеров видно, что введение галоидов в *o*-положение к азогруппе значительно понижает рН перехода. Подобная же зависимость была установлена и для индикаторов производных тропеолина 00 и, повидимому, может быть распространена и на другие азоиндикаторы. Полученная зависимость дает возможность при синтезе новых веществ азоряда, содержащих галоид в *o*-положении к азогруппе, предугадать заранее рН их перехода по рН перехода соответствующего негалогенированного индикатора. Одновременно с азоиндикаторами разрабатывались методы получения и других распространенных индикаторов, например нейтрального красного, фенолфталеина, крезолфталеина, тимолфталеина [102] и др. Особенно большое внимание было уделено, главным образом в последние годы, разработке методов синтеза сульффталеиновых индикато-

ров, так как эта группа является наиболее ценной из-за резкой контрастности перемены окраски, высокой чувствительности и других свойств. Обычные сульффталеиновые индикаторы трудно растворяются в воде и Ю. В. Карякин, а также ГОСТ 4919—49 рекомендуют их применять в растворе спирта, или же до растворения в воде нейтрализовать соответствующим количеством титрованного раствора едкого натра. Оба указанных приема мало удобны. Г. И. Михайлов предложил производить индикаторы в водорастворимой форме в виде одноаммонийных солей. Это обеспечивает простоту и удобство применения сульффталеиновых индикаторов и тем повышает их ценность.

Учитывая особенности применения, к качеству получаемых кислотно-щелочных индикаторов предъявляют высокие требования [109]: индикаторы испытывают по интервалу рН перехода окраски, по чувствительности, потери при высушивании, остатку после прокаливании, растворимости в тех или иных растворителях и т. д. Интервалы рН перехода окраски и методы определения этих интервалов для наиболее распространенных индикаторов стандартизованы. Таким образом советскими химиками разработаны методики получения и анализа большого числа кислотно-щелоч-

ных индикаторов различных классов, охватывающих изменения окрасок изменения окрасок в области рН от 0,13 до 14.

Проводились работы и по индикаторам других классов; разрабатывались методы получения окислительно-восстановительных индикаторов, применяемых в объемном анализе и для колориметрического определения окислительно-восстановительного потенциала. Были разработаны методы получения дифениламина, фенилантрапиновой кислоты, *o*-фенантролина, нитро-фенантролина, *a*-*a'*-дипиридила, дифениламиносульфо-кислоты патрия и бария. Для индофенольных индикаторов [111] и индигосульфатов [112] были разработаны новые пути синтеза из более доступного сырья и дающие индикаторы лучшего качества.

При разработке методик получения окислительно-восстановительных индикаторов

также обращалось большое внимание на качество получающихся продуктов [113].

Синтез новых флуоресцирующих и адсорбционных индикаторов в настоящее время в связи с возрастающей потребностью в них приобретает значительный интерес. Из флуоресцентных и адсорбционных индикаторов, систематически выпускае-

мых, отметим β -метилумбеллиферрон [114], дифенилкарбазон, флуоресцеин, иодозин [115].

В настоящее время трудами советских химиков разработаны методы получения многих индикаторов, которые производятся [116] и применяются для различных аналитических работ.

ЛИТЕРАТУРА

- В. И. Кузнецов и Г. Н. Кошелева, Журнал аналитической химии, 7, 56 (1952).
(По другим индикаторам см. Глокнер, Монатсхепте, 80, 493 (1949).
- Кольтгоф, Аналитикл Кемистри, 22, 65 (1950).
- Дерибер, Анналь де шими анал., 27, 169 (1945).
- В. И. Кузнецов, Журнал аналитической химии, 5, 365 (1950).
Штейгман, Джорнел оф Сосайти Кэмикл Индастри, 66, 353 (1947).
- И. Г. Шафран, Труды научно-исследовательских институтов, Госхимиздат, 62 (1947); Ю. В. Карякин, Кислотно-основные индикаторы, 120 (1951).
- Шварценбах и Гислинг, Гельветика Химика Акта, 32, 1314 (1949).
- Меретойя, Анн. Акад. Сци. Фенн. Сср. А, П. Кемика, № 12, 7 (1944).
- Клотц и Вокер, Джорнел оф физик энд Коллоид. Кемистри, 51, 666 (1947); Клотц, Кэмикл Ревью, 41, 373 (1947).
- Меретойя, По Кэмикл Абстрактс, 8696 (1948).
- Меретойя, По Кэмикл Абстрактс, 3307 (1949).
- Мазин Найт, Джорнел оф Американ Кэмикл Сосайти, 67, 1558 (1945).
- Меротра, Джорнел оф Индиан Кэмикл Сосайти, 25, 541 (1948).
- Ю. В. Карякин, Журнал аналитической химии, 3, 343 (1948); Журнал прикладной химии, 13, 1713 (1940).
- Ю. В. Карякин и В. И. Савчук, Заводская лаборатория, X, 649 (1941).
- Ю. Ю. Лурье и А. В. Евланова, Заводская лаборатория, XV, 900 (1949).
- А. П. Коблянский, Журнал общей химии, 12, 481 (1942).
- Кольтгоф, Аналитикл Кемистри, 21, 101 (1949).
- Саксл, Кэмист. Аналист., 32, II (1943).
- Счастни, Сборник Ческе Акад. Земедельске, 16, 469 (1941); там же, 15, 429 (1940); 16, 263 (1941); 17, 88 (1942).
- Конопик и Лебери, Монатсхепте, 79, 586 (1948); 80, 420 (1949).
- А. Р. Ветчинкин, Заводская лаборатория, XVIII, 181 (1952).
- Э. М. Гуревич, Заводская лаборатория, XVII, 746 (1951).
- Н. А. Измайлов, Журнал аналитической химии, 4, 275 (1949).
- М. Усанович и К. Яцимирский, Журнал общей химии, 11, 954—959 (1941).
- Фриц и Лисицки, Аналитикл Кэмистри, 23, 589 (1951).
- Фриц, Аналитикл Кэмистри, 22, 578 (1950).
- А. Н. Куртева и А. К. Руженцева, Журнал аналитической химии, 2, 285 (1947).
- Шулек и Роцса, Цайтшрифт фюр аналитише Хеми, 115/185 (1938/39).
- Г. А. Певцов, Журнал аналитической химии, 4, 332 (1949).
- В. М. Родионов, Б. М. Богословский, З. С. Казакова, Журнал прикладной химии, 21, 962 (1948).
- З. М. Уманский, Заводская лаборатория, XI, 404 (1945).
- Шварценбах, Гельветика Химика Акта, 26, 418 (1943).
- М. Б. Фитилева, Заводская лаборатория, XVI, 252 (1950).
- Шарло, Бюллетин Сосьете де шими, 8, 220 (1941).
- И. С. Иоффе, Т. А. Зырянова и В. Р. Сеславин, Журнал общей химии, 14, 965 (1944).
- И. С. Иоффе, Там же, 17, 1904 (1947).
- В. С. Сырокомский и В. Б. Авиллов, Заводская лаборатория, XIV, 1151, 1279 (1948).
- А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат (1946).
- Прейслер, цит. по Кэмикл Абстрактс, 303, 94 (1941).
- Бранд и Смит, Аналитикл Кэмистри, 21, 1313 (1949).

40. Кук, Газель и Мак Набб, Аналитикл Кэмистри, 23, 654 (1950).
41. Кольсон, Аналист, 70, 255 (1945).
42. Ланг и Фюрстенау. Цайтшриффт фюр аналитише Хеми, 133, 163, 72 (1951).
43. Фюрей и Кунингхэм. Аналитикл Кэмистри, 20, 463 (1948).
44. Эвнинг и Бэнкс, Аналитикл Кэмистри, 20, 233 (1948).
45. Шульдинер и Клэрди, Индастриел оф Инджиниринг Кэмистри, Аналитикл Эдишн, 18, 728 (1946).
46. Хатч и Эстэс, Там же, 18, 136 (1946).
47. Г. А. Певцов, Труды комиссии по аналитической химии АН СССР, I/IV, 53—91 (1947).
48. В. С. Сырокомский и Н. Н. Прошенкова, Журнал аналитической химии, 1, 83 (1946).
49. В. С. Сырокомский и Н. Н. Прошенкова, Там же, 2, 247 (1947).
50. В. С. Сырокомский и С. М. Губельбанк, Там же, 4, 146 (1949).
51. В. С. Сырокомский и С. М. Губельбанк, Там же, 4, 203 (1949).
52. В. С. Сырокомский и С. М. Губельбанк, Там же, 6, 207 (1951).
53. В. С. Сырокомский и К. Н. Жукова, Заводская лаборатория, XI, 373 (1945).
54. Е. И. Фогельсон и Н. В. Калмыкова, Там же, XI, 31 (1945).
55. В. С. Сырокомский и К. Н. Жукова, Там же, XI, 754 (1945).
56. В. С. Сырокомский и Р. Н. Князева, Там же, XVI, 1041 (1950).
57. В. С. Сырокомский и Т. Н. Бордарева, Там же, XVI, 1194 (1950).
58. В. С. Сырокомский и Р. Н. Князева, Там же, XV, 1149 (1949).
59. С. Ю. Файнберг и Т. В. Заглодина, Там же, XI, 381 (1945).
60. Д. П. Щербов, Там же, XIV, 794 (1948).
61. В. С. Сырокомский и С. И. Меламед, Там же, XVI, 273 (1950).
62. Кук, Газель и Мак Набб, Аналитикл Кэмистри, 21, 643 (1949).
63. Ц. Г. Райхинштейн и Т. В. Кочерыгина, Журнал аналитической химии, 2, 173 (1947).
64. Бельчер, Аналитика Химика Акта, 4, 468 (1950).
65. Бельчер, Там же, 5, 27 (1951).
66. Ю. Д. Гнесин, А. И. Генгринович и Э. С. Яковер, Журнал аналитической химии, 2, 61 (1947).
67. Крауфорд и Бишол, Джорнел оф Ройаль техника Колледж, 5, 52 (1950).
68. М. Л. Кучмент и А. И. Генгринович, Заводская лаборатория, XI, 267 (1945).
69. В. С. Сырокомский и Е. В. Силаева, Там же, XV, 1015 (1949).
70. Шиппи, Аналитикл Кемистри, 21, 698 (1949).
71. М. В. Гапченко, Заводская лаборатория, X, 245 (1941).
72. М. В. Гапченко и О. Г. Шейнцис, Там же, XIV, 410 (1948).
73. Б. Н. Афанасьев и А. В. Уральская, Там же, XV, 407 (1949).
74. Убеда и Марторель. Аналэс физ. хим. 38, 83 (1942).
75. Де-Боллини. Аналэс фарм. био-хим. 18, 115 (1947).
76. Томлинсон, Эпли и Эберт, Аналитикл Кемистри, 23, 286 (1951).
77. Б. Н. Афанасьев, Заводская лаборатория, XV, 1271 (1949).
78. Л. М. Кульберг, Органические реактивы в аналитической химии, Госхимиздат (1950); Н. Ф. Добровольский, Автореферат диссертации, Харьков (1951).
79. В. И. Кузнецов, Успехи химии, 18, 75 (1949).
80. Шулек и Пунгор Аналитика Химика Акта, 4, 213 (1950).
81. Л. М. Кульберг и И. Н. Буланже, Заводская лаборатория, XVI, 387 (1950).
82. А. С. Ветров, Труды комиссии по аналитической химии АН СССР, III/VI, 302 (1951); А. С. Ветров, Заводская лаборатория, XVI, 362 (1950).
83. Рипан, Цайтшриффт фюр аналитише хеми, 123, 244 (1942).
84. Меротра, Аналитика химика Акта, 2, 36 (1948).
85. Шулек и Пунгор, Там же, 4, 109 (1950).
86. Меротра, Там же, 3, 69, 73, 78 (1949).
87. Меротра, Там же, 4, 38 (1950).
88. Шефер, Цайтшриффт фюр аналитише Хеми, 129, 222 (1949).
89. Меротра. Просидингс Нот. Акад. Сци Индиа, 15А, 148 (1946); 16А, 31 (1947).
90. Сасс и Бертрам, Хемише Цайтунг, 74, 734 (1950).
91. Лоскальцо и Бенедетти-Пихлер, Индастриел оф Инджиниринг Кэмистри, Аналитикл Эдишн, 17, 187 (1945).
92. Айран и Чатадж, Коррект. Сци, 16, 343 (1947).
93. Меротра, Джорнел оф Индиан Кэмикл Сосайти, 26, 511 (1949).
94. Макаровичи и Цеусеску. Ап. Акад. Республ. Популяре Романе, Серия математич., физич., химич., 3, мем. 21 (1950).
95. Меротра, Коррект. Сци, (Индия), 16, 254 (1947).

96. В. Л. Золотавин и Л. П. Жарова, Заводская лаборатория, XVII, 680 (1951).
97. Неелакантам и Висванатч, Коррект Сци, (Индия), 19, 15 (1950).
98. Доманж, Кэмикл Абстректс 4617 (1946).
99. Коцсис и Петтко, Цайтшриффтюр аналитише Хеми, 124, 45 (1942).
100. Маннели, Анн. Хим. аппликата, 31, 415 (1941).
101. Коцсис и Цадор, Цайтшриффтюр аналитише Хеми, 124, 42 (1942).
102. Веллу и Пезе, Бюллетин сосьете де шими, 15, 682 (1948).
103. Томичек, Коллекши Чехослов. Хем. Коммунс, 13, 116 (1948).
104. Гото и Какита, Джорнел оф Кэмикл Сосайти, Джапан, 63, 470 (1942).
105. Кенни и Курц, Аналитикл Кэмистри, 23, 339 (1951).
106. Кенни и Курц, Там же, 22, 693 (1950).
107. И. В. Куликов С. В. Панова, Труды ИРЕА, 8, 108, (1929); 10, 36 (1930).
108. П. Н. Рабинович, Химико-фармацевтическая промышленность, 340 (1933).
109. В. В. Лонгинов, Реактивы и препараты лабораторного назначения, стр. 48, 106, 187, 191, 200, 212, 235, 238, 268, 320, 326, 360 (1938).
110. В. И. Кузнецов и Г. Н. Кошелева, Журнал аналитической химии, 7, 56 (1952).
111. Г. И. Михайлов, Труды ИРЕА, 17, 45 (1939); 16, 83 (1939).
112. Б. П. Ершов и Г. И. Михайлов, Труды ИРЕА, 18, 52 (1941).
113. Г. А. Певцов, Труды ИРЕА, 16, 142 (1939).
114. А. Г. Пукирев и М. С. Маслова, Заводская лаборатория, III, 1038 (1934).
115. А. Г. Пукирев, Химико-фармацевтическая промышленность, 58 (1933).
116. Каталог химических реактивов и препаратов (1951).
-
-

И. Г. СГОЯНОВА и А. И. ФРИМЕР

ТЕМНОПОЛЬНЫЙ МЕТОД В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Возможность наблюдения микро-структуры объекта в электронном микроскопе определяется разрешающей способностью прибора и контрастностью изображения. Недостаточная контрастность часто ограничивает использование полной разрешающей способности электронного микроскопа (50—30Å). Значительные преимущества в смысле повышения контрастности изображения слабо рассеивающих объектов, например органических, дает наблюдение изображения в темном поле.

Контрастность изображения структуры объекта, как известно, определяется разностью в яркости деталей структуры на экране или разностью почернений на фотопластинке, которые зависят от числа электронов, достигающих соответствующих участков экрана или пластинки.

В случае светлопольного изображения экрана или фотопластинки достигают электроны, прошедшие через объект без рассеяния, а также рассеянные в пределах апертурного угла. Электроны, рассеянные на углы больше апертурного, будут задержаны апертурной диафрагмой.

В темном поле изображение образуется лишь электронами, рассеянными внутри апертурного угла. Электроны, не рассеянные объектом, будут задержаны диафрагмой. Два соседних участка объекта с различной толщиной или плотностью будут более контрастными в темном поле, так как в светлом поле электроны, прошедшие через объект без рассеяния, образуют фон, снижающий контрастность.

В электронной микроскопии темнопольное изображение возможно осуществить несколькими способами. Первый способ (рис. 1, а) состоит в

том, что внутренняя часть кольцевой диафрагмы 2, помещенной в конденсорной линзе, задерживает центральные лучи. Боковой пучок электронов проходит через кольцевой пояс, окружающий центральную часть диафрагмы, и попадает на объ-

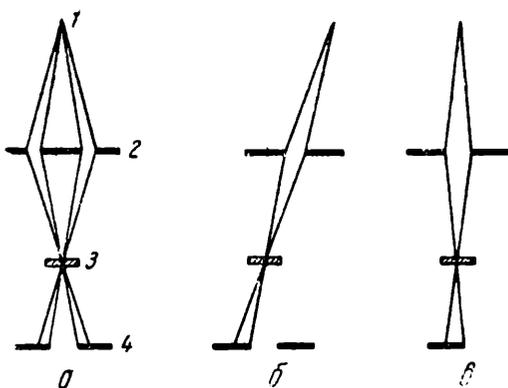


Рис. 1 Способы получения темнопольного изображения:

1 — источник освещения, 2 — конденсорная диафрагма, 3 — объект, 4 — апертурная диафрагма

ект 3. Электроны, не рассеянные объектом, задерживаются апертурной диафрагмой 4. Этот способ получения темнопольного изображения иногда неудобен, так как для перехода от светлопольного к темнопольному изображению необходимо производить частичную разборку микроскопа. Впрочем некоторые электронные микроскопы¹ позволяют получить темнопольное изображение этим способом без внесения конструктивных изменений в прибор или его разборки (благодаря возможности перемещения диафрагмы конденсорной линзы в плоскости, перпендикулярной оптической оси).

При втором способе получения

¹ В. Н. Вернер, Заводская лаборатория, XI/1, 1365 (1947).

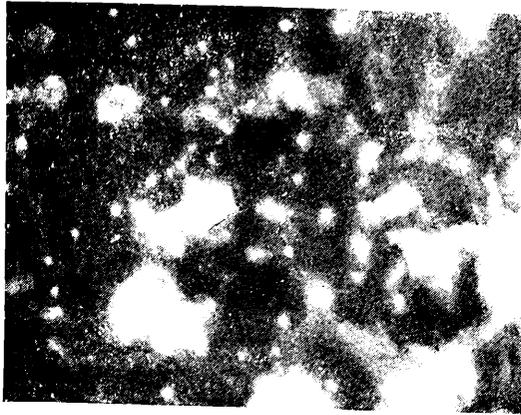
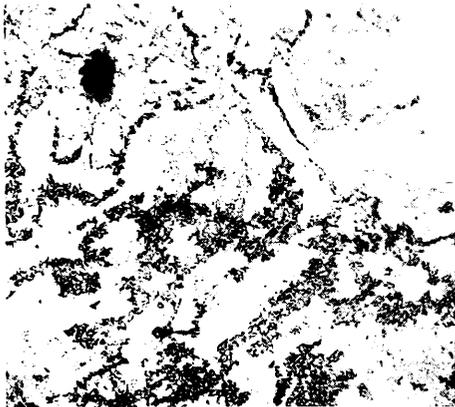
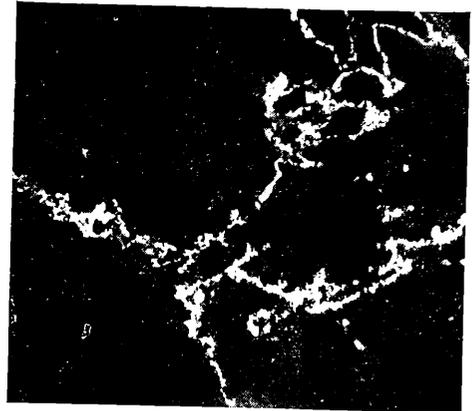


Рис. 2. Стеариновая кислота на коллодиевой пленке, скорость электронов 84 кВ, $\times 12000$



a



b

Рис. 3. Слой олова на коллодиевой пленке:
a — в светлом поле, *b* — в темном поле, скорость электронов 78 кВ, $\times 12000$

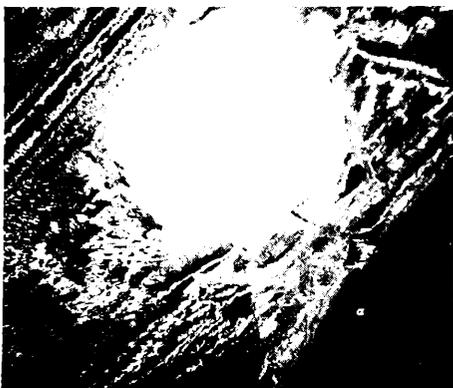


Рис. 4. Термонольная микрофотография
слоя олова; скорость электронов
80 кВ, $\times 1000$

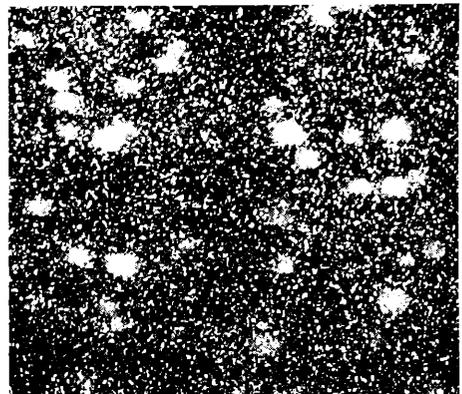


Рис. 5. Слой серебра на коллодиевой
пленке в темном поле, скорость элект-
тронов 78 кВ, $\times 12000$

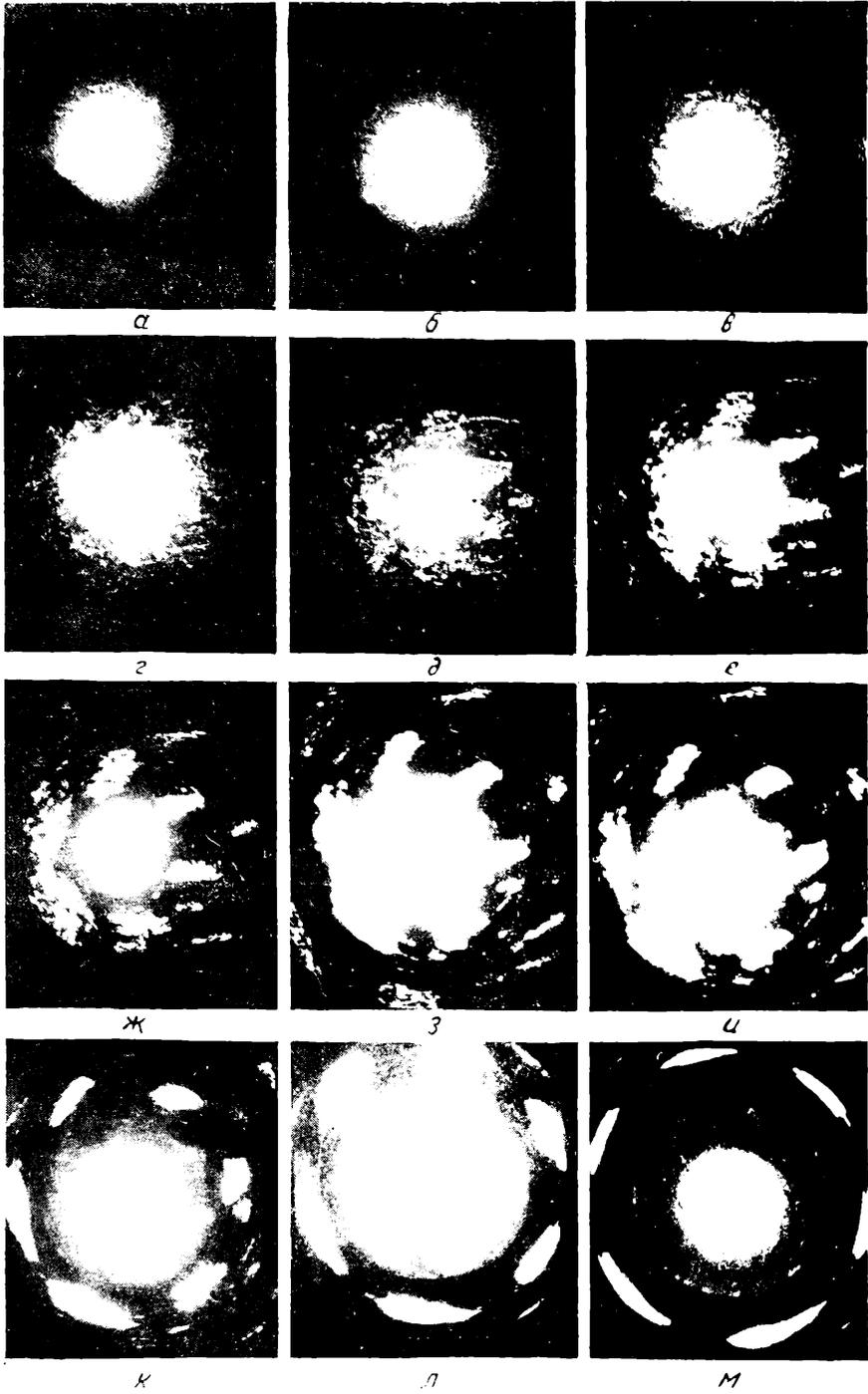


Рис. 5. Переход от темнопольного изображения сурьмы к электронному микрофотографу, $\times 200$

темнопольного изображения (рис. 1, б) осветительная система 1 наклоняется на некоторый угол к плоскости объекта. Вследствие этого через апертурную диафрагму смогут пройти лишь рассеянные объектом электроны, а прошедшие через объект без рассеяния задерживаются диафрагмой. Этот способ может быть использован в приборах, в которых возможно осуществить наклон осветительной системы (например, в микроскопе ЭМ-100). Однако при этом происходит некоторое нарушение юстировки осветительной системы.

Третий способ получения темнопольного изображения заключается в том, что апертурная диафрагма перемещается в горизонтальной плоскости до тех пор, пока не будут задержаны электроны, прошедшие через объект без рассеяния. Однако это перемещение невозможно в большинстве существующих моделей микроскопов. Лишь новая конструкция универсального электронного микроскопа (УЭМ-100) позволяет осуществить переход от светлопольного к темнопольному наблюдению указанным способом. В микроскопе ЭМ-100 нами был применен следующий способ перехода от светлопольного изображения к темнопольному без перерыва в работе прибора, что дает возможность наблюдать обоими методами один и тот же участок объекта. Переход осуществляется наложением внешнего магнитного поля, создаваемого между полюсами электромагнита, который охватывает снаружи камеру объектов. Расстояние от средней плоскости полюсов магнита до плоскости объекта составляло приблизительно 130 мм. Для отклонения электронных лучей достаточно слабого магнитного поля, возникающего при возбуждении катушки электромагнита (40 ампервитков). Для перехода к светлопольному изображению выключается ток катушки, и луч возвращается в исходное положение. Как показал опыт, использование магнитного метода отклонения пучка электронов не приводит к ухудшению разрешающей способности.

На рис. 2 приведены микрофотографии стеариновой кислоты на кол-

лодиевой пленке в темном поле. Присутствие частиц стеариновой кислоты обнаруживается лишь в темном поле.

Темнопольное изображение создается за счет диффузного рассеяния электронов в объекте или за счет отражения их от кристаллографических плоскостей объекта. Примером изображения первого вида может служить рис. 2. Другой характер имеет темнопольное изображение кристаллов сурьмы на коллодиевой пленке (рис. 3). Как видно, при кристаллических объектах в темном поле можно получить очень резкое и яркое изображение. Светящиеся полосы создаются рефлексами от кристалликов сурьмы. Для того чтобы убедиться в этом, были засняты последовательные моменты перехода от темнопольного дифракционного изображения сурьмы к электронограмме. Такой переход можно было осуществить лишь на универсальном электронном микроскопе², который позволяет перемещать апертурную диафрагму вдоль и перпендикулярно к оптической оси, плавно изменять увеличение в широком диапазоне и без перерыва в наблюдении переходить от электронномикроскопического к электронографическому исследованию объектов. Для этой цели апертурная диафрагма поднималась к объекту и в проекционной линзе устанавливался полюсный наконечник с отверстием 30 мм. Темнопольное изображение получалось смещением апертурной диафрагмы в горизонтальной плоскости.

На рис. 4 показано темнопольное изображение слоя сурьмы. Вследствие малого увеличения ($\times 1000$) на микрофотографии, наряду с темнопольным изображением, видно также теневое изображение апертурной диафрагмы. Для того чтобы процесс перехода от изображения к электронограмме можно было наблюдать в пределах поля зрения, все последующие снимки были получены при малом увеличении ($\times 200$), при выключенной проекционной линзе. Картина

² Н. Г. Сушкин и др. Известия АН СССР, серия физическая, 15, 3, стр. 385 (1951).

перехода дана на рис. 5. При постепенном уменьшении тока в обмотке объективной линзы в микроскопическом изображении (рис. 5, а) обнаруживается некоторая перегруппировка рефлексов (рис. 5, б). Затем начинается обособление рефлексов (рис. 5, в, г), которое становится все более заметным при дальнейшем снижении тока (рис. 5, д), и изображение начинает напоминать скорее электронограмму сурьмы, чем изображение слоя сурьмы в темном поле (рис. 5, е). В дальнейшем уменьшение тока в объективной линзе постепенно приводит к получению электронограммы (рис. 5, м).

Опыт подтверждает, что светящиеся в темном поле полосы сурьмы обусловлены отражением от кристал-

лографических плоскостей. В этом смысле темнопольный метод позволяет по характеру изображения определить, к какому классу веществ (кристаллических или аморфных) относится исследуемый объект или его отдельные участки. Например, на микрофотографии слоя серебра на коллодиевой пленке (рис. 6) можно без затруднения отличить кристаллические частицы серебра (яркие, резко ограниченные кристаллики) от неоднородностей аморфной коллодиевой пленки (размытые белые пятна). Эта особенность темнопольного метода может оказаться полезной при изучении структуры сплавов; при этом можно получить представление также о взаимной ориентации отдельных деталей структуры.

А. П. ГУЛЯЕВ и А. И. ГАРДИН

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛИ С ПОМОЩЬЮ КВАРЦЕВЫХ СЛЕПКОВ

(Всесоюзный научно-исследовательский инструментальный институт)

Большая часть электронномикроскопических исследований структуры стали была проведена с использованием коллодиевых или формваровых слепков [1, 2, 3]. Эти исследования позволили получить много новых данных, но вследствие сравнительно пониженной разрешающей способности коллодиевых слепков сильно дифференцированные структуры были выявлены недостаточно отчетливо.

В настоящей работе описываются результаты электронномикроскопического исследования структуры стали У12, выполненного с применением кварцевых слепков, которые имеют большую разрешающую способность по сравнению с коллодиевыми слепками. Это дало возможность выявить новые подробности строения стали.

Кварцевые слепки приготавливались двухступенчатым методом [4]. Для удаления с поверхности шлифов слоя с измененной структурой, возникшего в процессе шлифования и полирования, применялось двукрат-

ное чередование травления и полирования. Шлифы травили электролитически в 10%-ном спиртовом растворе соляной кислоты, а также в растворе 0,5%-ного хлорного железа и 1%-ной соляной кислоты в метиловом спирте. Фотографирование производилось при электронном увеличении 5 000; при печатании снимки дополнительно увеличивались в 1,5 раза. На рис. 1 приведены оптическая ($\times 750$) и соответствующая электронная ($\times 7500$) микрофотографии структур стали У12.

Зернистый перлит

Сравнение фотографий приводит к выводу, что для общей оценки структуры зернистого перлита (форма и размер частиц карбида, их распределение и т. д.) удобнее пользоваться микрофотографиями, сделанными на световом микроскопе. Однако для изучения особенностей строения даже таких сравнительно сильно дифференцированных структур,

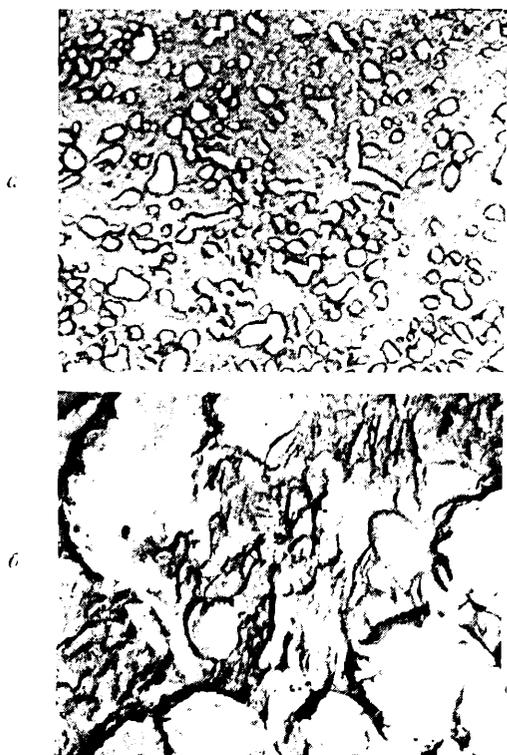


Рис. 1. Зернистый перлит:

а — оптическая микрофотография, $\times 70$
 б — электронная микрофотография, $\times 7500$

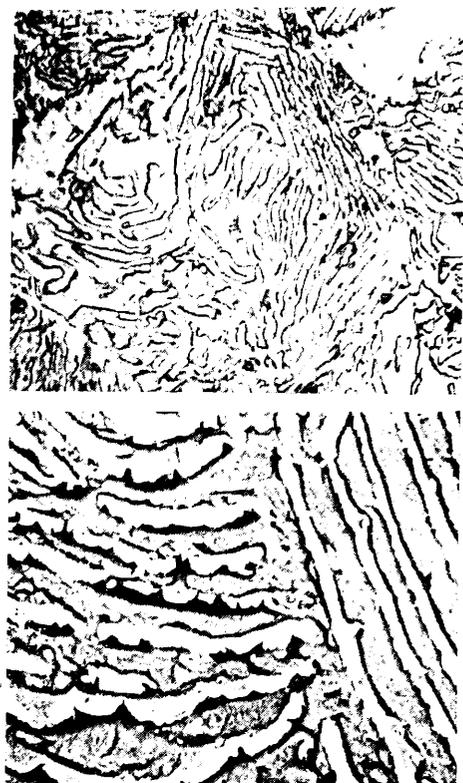


Рис. 3. Крупнопластинчатый перлит:

а — оптическая микрофотография, $\times 70$
 б — электронная микрофотография, $\times 7500$

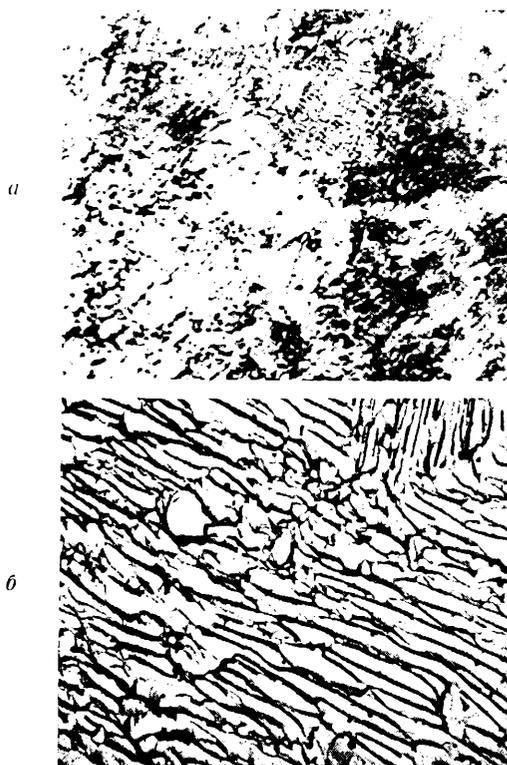


Рис. 4. Тонкопластинчатый перлит:

а — оптическая микрофотография, $\times 70$
 б — электронная микрофотография, $\times 7500$

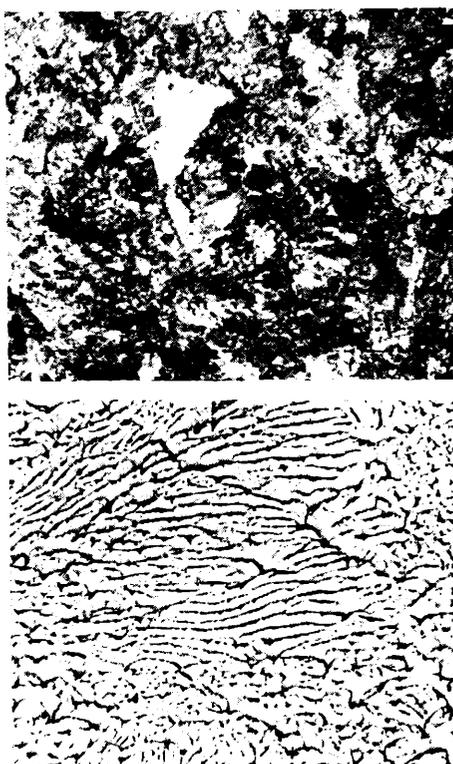


Рис. 5. Тонкопластинчатый перлит:

а — оптическая микрофотография, $\times 70$
 б — электронная микрофотография, $\times 7500$

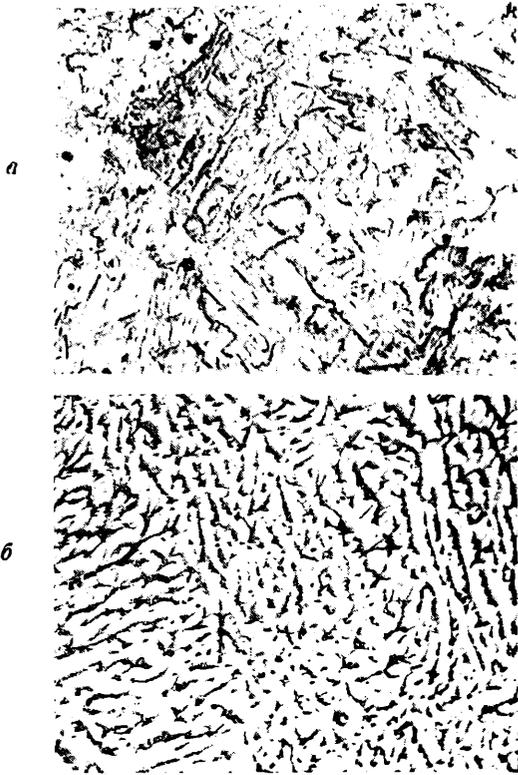


Рис. 6. Структура продуктов распада аустенита при 400°:

а — оптическая микрофотография, $\times 750$
 б — электронная микрофотография, $\times 7500$

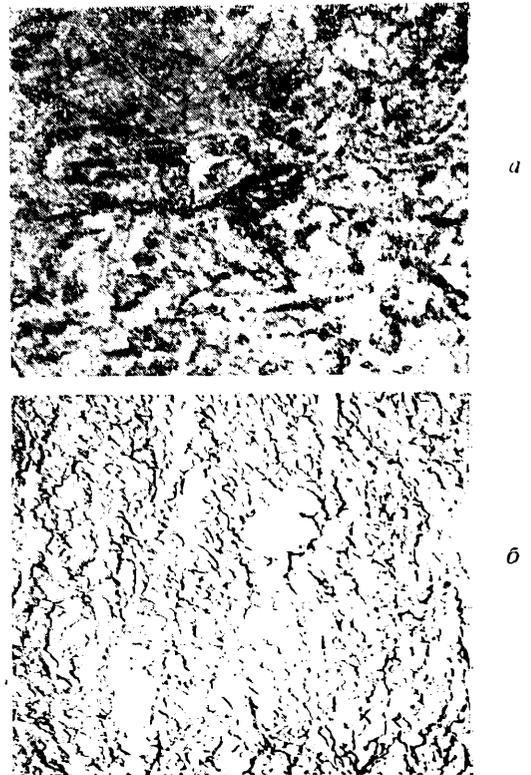


Рис. 7. Структура продуктов распада аустенита при 350°:

а — оптическая микрофотография, $\times 750$
 б — электронная микрофотография, $\times 7500$

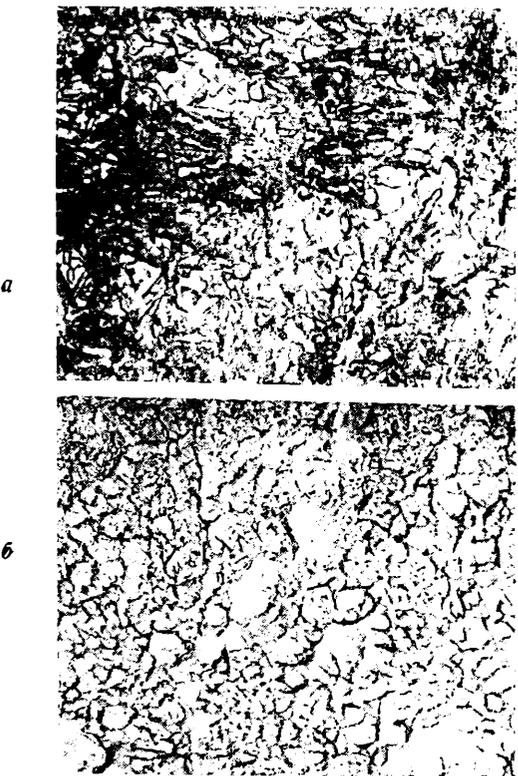


Рис. 8. Структура продуктов распада аустенита при 325°:

а — оптическая микрофотография, $\times 750$
 б — электронная микрофотография, $\times 7500$

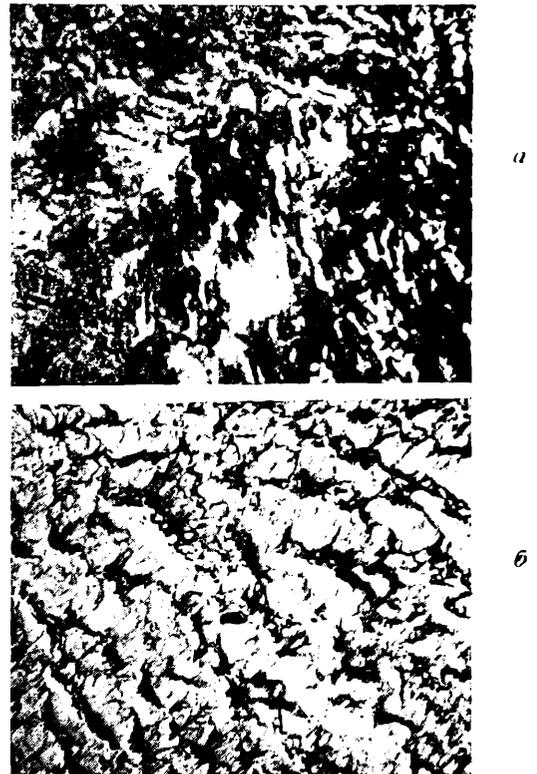


Рис. 9. Отпущенный при 400° мартенсит:

а — оптическая микрофотография, $\times 750$
 б — электронная микрофотография, $\times 7500$

как зернистый перлит, необходимо применять электронный микроскоп.

На рис. 1, б в верхнем левом и нижнем правом углах расположены выделения карбидов. Хотя примененный способ травления и не выявляет деталей их строения, но электронная микрофотография отчетливо по-



Рис. 2. Электронная микрофотография технического железа. $\times 8000$

казывает, что ферритная основа зернистого перлита не является однородной. Мы рассматриваем эту неоднородность как проявление мозаичной структуры кристаллов.

Измерение размера блоков мозаики на электронных микрофотографиях подтверждает значения, полученные по данным рентгеноструктурного анализа (порядка 10^{-6} , 10^{-5} см).

Наличие блоков в ферритной основе обнаруживается не только после отжига, но также и после других операций термической обработки. Аналогичное строение имеет феррит технического железа (рис. 2) и разных марок углеродистой и легированной стали [5, 6]. Повидимому, оно является общим для феррита в железных сплавах.

Крупнопластинчатый перлит

Оптическая и электронная микрофотографии крупнопластинчатого перлита, полученного в результате изотермического распада при 700° гомогенного аустенита стали У12,

приведены на рис. 3. Как видно на электронном снимке, кварцевый слепок позволяет выявить значительно больше подробностей, чем коллоидный слепок. Отчетливо виден наклон цементитных пластин, мелкие детали их строения, строение ферритной основы и т. д.

По общему виду электронная микрофотография близка к обычной, световой, хотя кварцевые слепки должны были бы воспроизводить структуру несколько иначе. Пластинки цементита кажутся значительно светлее ферритной основы, в то время как они должны были бы иметь примерно одинаковый тон. Наблюдающаяся особенность объясняется тем, что в углублениях, образованных в полистироловом негативном отпечатке выступающими пластинками цементита, отлагается кварцевая пленка меньшей толщины. Молекулы кварца попадают сюда за счет миграции с соседних участков отпечатка. Непосредственное осаждение во впадинах молекул кварца, вылетевших из испарителя, повидимому, невозможно вследствие экранирования.

На электронной микрофотографии, приведенной на рис. 3, хорошо выявляется неправильная форма краев цементитных пластинок, которая, возможно, образовалась в результате действия абразива при полировании. Электронные микрофотографии могут быть использованы для точных измерений межпластинчатых расстояний в перлите.

Тонкопластинчатый перлит

На рис. 4 приведены электронная и световая микрофотографии структуры стали У12, полученной в результате изотермического распада гомогенного аустенита при 650° , а на рис. 5 — при 600° . На электронных микрофотографиях (рис. 4, б и 5, б) отчетливо обнаруживается пластинчатое строение стали со структурами сорбита или троостита. В световом микроскопе строение этих структур не выявляется, так как толщина карбидных частиц и межпластинчатые расстояния меньше разрешающей способности прибора.

Как показывают электронномикроскопические исследования, продукты распада аустенита при температуре 600—650° по характеру строения в сущности не отличаются от пластинчатого перлита; различие заключается лишь в размере составляющих. С этой точки зрения существующее деление структур стали на перлит, сорбит и троостит является необоснованным. Эти структурные формы имеют одинаковое строение и поэтому не должны иметь различных названий.

Нам кажется целесообразным предложение Н. Т. Гудцова называть сорбит и троостит, получившиеся в результате непосредственного превращения аустенита, — тонкопластинчатым перлитом. Структурные формы, которые до сего времени назывались пластинчатым перлитом, именовать «крупнопластинчатый перлит».

Таким образом, пластинчатые продукты превращения аустенита в верхнем интервале температур (превращение A'_r) следует называть перлитом, различая, в необходимых случаях, «крупнопластинчатый», образовавшийся вблизи точки A_1 , разделяемый на составляющие под световым микроскопом, и «тонкопластинчатый» перлит, который получается при значительных переохлаждениях и по величине составляющих лежит за пределами разрешающей способности светового микроскопа.

Термины «троостит» и «сорбит» следует применять для обозначения структур стали, полученных в результате отпуска мартенсита.

Этими уточнениями устраняется некоторая неопределенность в терминологии, существующая в настоящее время.

Структура продуктов распада аустенита в промежуточной области

Структура стали, полученная после изотермического распада аустенита при 400°, близка к структуре тонкопластинчатого перлита (рис. 6). Карбидная фаза в этом случае также имеет форму пластинок; они имеют, однако, меньший размер и менее упорядоченную ориентацию.

С понижением температуры распада до 350° (рис. 7) и 325° (рис. 8) происходит дальнейшее изменение характера структуры продуктов распада, которое выражается в том, что пластинчатые выделения постепенно группируются в отдельные колонии и уменьшаются по величине. При этом возрастает беспорядочность их взаимной ориентации, но сохраняется пластинчатое строение.

Применение полистироло-кварцевого метода позволило выявить значительно больше подробностей строения продуктов распада аустенита в промежуточной области, чем было обнаружено на электронных микрофотографиях, снятых с формваровых слепков [3]. На последних отсутствовала большая часть мелких деталей; создавалось неправильное представление о том, что в продуктах распада аустенита в промежуточной области пластинчатые выделения имеют примерно такие же размеры, какие получаются после превращения в районе 650—600°. Неправильно оценивалось межпластинчатое расстояние, так как формваровые, коллодиевые и другие лаковые слепки, обладая ограниченной способностью воспроизведения тонких особенностей структуры, выявляют лишь отдельные карбидные колонии и вуалируют детали строения этих колоний.

Приведенные данные показывают, что существенное изменение строения продуктов распада аустенита в промежуточной области температур наступает ниже 450—400°. При температуре 550° и выше продукты распада по строению близки к тонкопластинчатому перлиту, что может служить указанием на одинаковый механизм их образования. Отметим, что полученные экспериментальные данные находятся в полном противоречии с теоретическими положениями Мела [7], который считает, что температурный район изменения механизма процесса распада аустенита совпадает с началом возрастания его устойчивости при понижении температуры. В. Д. Садовским [8] было показано, что это представление не может быть распространено на стали, имеющие осложненную диаграмму изотермического распада аустенита.

Результаты настоящего исследования дают возможность заключить, что представления Мела не применимы также и к углеродистой заэвтектоидной стали, изотермический распад аустенита которой характеризуется диаграммой с одним максимумом скорости распада.

В связи с описанными наблюдениями следует вспомнить представления Д. К. Чернова, изложенные им еще в 1885 и 1898 гг. [9], где он указывал на существование критической точки e , выше которой как при охлаждении (закалка), так и при нагреве (отпуск) не образуется структуры закалики. Надо полагать, что выше точки e образуется пластинчатый перлит различной степени дисперсности (превращение A_1'). Ниже точки e характер структур существенно изменяется.

В заключение следует отметить, что структуры продуктов изотермического распада аустенита при температурах ниже 550° , сильно отличаясь от перлита, близки к структуре отпущенного мартенсита (рис. 9).

Выводы

1. Показано, что электронномикроскопическое исследование структуры стали с помощью кварцевых слепков, приготовленных двухступенчатым методом, обеспечивает получение значительно более подробных сведений, чем распространенная, в особенности в американской практике, методика с использованием формваровых, коллодиевых и других лаковых слепков.
2. Установлено, что в области температур 500° и выше структура про-

дуктов изотермического распада аустенита имеет один и тот же характер, различаясь лишь по степени дисперсности.

3. Вновь поставлен вопрос о целесообразности именовать перлитом все пластинчатые структуры, полученные в результате распада аустенита в верхней области температур (превращение A_1'), называя грубой пластинчатой структуру, дифференцируемую под оптическим микроскопом, и тонкопластинчатой — дифференцируемую только с помощью электронного микроскопа.

4. Показано, что ниже 500° строение продуктов распада аустенита меняется.

5. Исследование подробностей строения продуктов распада аустенита подтверждает блестящее предположение Д. К. Чернова о том, что выше определенной температуры — точки e , в результате превращения при охлаждении не образуется структур закалики, а при нагреве закаленной стали ниже точки e не образуется структур отожженной стали. Таким образом, точка e характеризует границу перехода от одних структур к другим.

6. Применение кварцевых слепков, приготовленных двухступенчатым методом, следует широко рекомендовать при электронномикроскопических исследованиях не только дисперсных структур, изучение которых с помощью электронного микроскопа представляет наибольший интерес, но также для более детального изучения строения стали, представляющей сравнительно грубые механические смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Буйнов и Р. М. Леринман, Заводская лаборатория, XV, 2 (1949).
2. В. Д. Садовский, Р. М. Леринман и А. М. Полякова, Доклады АН СССР, XXI, 2 (1950).
3. Электрон микростракач стил, Просидингс АСТМ, 50 (1950).
4. А. И. Гардин, Заводская лаборатория, XVIII, 6 (1952).
5. Тиллш, Ламеллар энд мозанк стракач, Металс Текнолоджи, 12, 1931 (1946).
6. С. Баррет, Электрон микроскоп энд ите апликейшн ту металс, АСМ (1947).
7. Р. Мел, Джорнэл оф Айрон энд стил Инститьют, 159, Д (1948).
8. В. Д. Садовский, Труды института металлофизики и металлургии Уральского филиала АН СССР, 3 (1945).
9. Д. К. Чернов, Избранные труды, Металлургиздат (1950).

А. И. ГАРДИН

НОВЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМЫ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

(Всесоюзный научно-исследовательский инструментальный институт)

При исследовании структуры стали с помощью электронного микроскопа для получения более полного представления о форме и размерах структурных составляющих желательнее параллельно проводить изучение выделенных частиц отдельных фаз. Имеет также большое практическое значение изучение размеров и формы частиц порошков, идущих на приготовление металло- и минералокерамических изделий.

Однако применяющиеся в настоящее время методы приготовления объектов для такого рода исследований не позволяют использовать всех возможностей электронного микроскопа и не всегда приводят к надежным результатам.

Одним из методов приготовления объектов для исследования размера и формы частиц является метод суспензий на основе лаковых растворов, который заключается в следующем.

Исследуемые порошки или частицы выделенной фазы тщательно смешиваются в определенном соотношении с 1—2%-ным раствором коллодия в амилацетате до получения однородной взвеси. Затем несколько капель полученной суспензии помещают на поверхность дистиллированной воды. Капли суспензии растекаются по поверхности воды, и после улетучивания амилацетата образуется тонкая коллодиевая пленка с распределенными исследуемыми частицами, пригодная для исследования в электронном микроскопе.

При работе описанным способом практически не удается избежать образования больших скоплений частиц, в связи с чем значительно снижается ценность получаемых результатов, так как в таких условиях чрезвычайно трудно определить размеры и форму исследуемых частиц.

Помимо отмеченного способа приготовления объектов, в последнее время для диспергирования частиц применяют ультразвуковые колебания. Этот метод дает удовлетворительные результаты, но для его осуществления требуется специальная аппаратура.

Нами разработан новый способ приготовления объектов для исследования формы и размеров частиц с помощью электронного микроскопа, который позволяет получить достаточно большое число изолированных частиц. В этом случае исследуемые частицы наносятся на заранее приготовленную коллодиевую пленку путем распыления суспензии сжатым азотом или углекислым газом.

Коллодиевая пленка-подложка готовится обычным, хорошо известным способом¹. Для равномерного распределения исследуемых частиц на поверхности коллодиевой пленки применяется описанный ниже специальный распылитель, в который изучаемые частицы вводятся в виде суспензии.

Выбор жидкости для приготовления суспензии оказывает большое влияние на получаемые результаты. Мы установили, что удовлетворительные результаты получаются в случае использования метилового спирта. Применение более летучих веществ, например эфира или бромистого этила, не показало заметных преимуществ.

Для распыления суспензии можно применять сжатый воздух, но лучше применять сжатый азот или углекислый газ, так как в некоторых случаях использование сжатого воздуха может вызвать окисление исследуемых частиц в процессе распыления.

¹ Н. Г. Сушкин, Электронный микроскоп, Техгеоретиздат (1949).

Приспособление для распыления (рис. 1) состоит из корпуса 1 и крышки 2, изготовленных из органического стекла. Использование органического стекла позволяет наблюдать за чистотой внутри корпуса, не прибегая к его разборке. Герметизация корпуса достигается применением резиновой прокладки 3. В дно корпуса устанавливается стеклянная трубка 4 с отверстием диа-

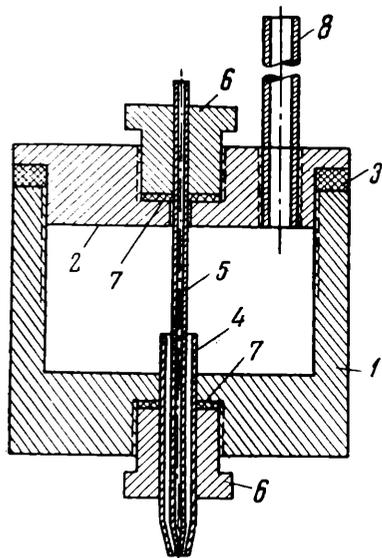


Рис. 1. Приспособление для распыления суспензии

метром 0,6—0,8 мм на ее конце. Внутри этой трубки вставляется вторая стеклянная трубка 5, имеющая отверстие диаметром 0,20—0,25 мм. Обе трубки укрепляются с помощью гаек 6 и резиновых прокладок 7. Такой способ крепления обеспечивает возможность быстрой смены трубок, необходимость которой может возникнуть вследствие засорения отверстия трубки 5 исследуемыми частицами в процессе распыления. В крышке укреплена на резьбе медная трубка 8, через которую подается сжатый газ.

Указанный выше размер отверстия трубки 5 относится к случаю, когда количество частиц исследуемой фазы составляет 150—200 мг. При меньших количествах исследуемого вещества диаметр отверстия необходимо уменьшить до 0,1 мм.

Для распыления суспензия с помощью пипетки вводится в трубку 5,

а к трубке 8 подводят сжатый газ, который, выходя из трубки 4, распыляет суспензию и направляет ее на коллодиевую пленку. При давлении газа 0,6—1,0 *ати* распылитель устанавливается над коллодиевой пленкой на расстоянии 40—60 см.

В процессе распыления на стенках трубки 5 происходит оседание исследуемых частиц. Поэтому перед каждым опытом, когда переходят к распылению новой суспензии, трубка должна быть тщательно промыта или заменена новой. При большом объеме работы желательно иметь запас чистых центральных трубок, чтобы не задерживать процесса распыления. При замене трубки 5 следует устанавливать так, чтобы ее конец находился на одном уровне с отверстием трубки 4 или выступал на 0,2—0,4 мм.

На рис. 2, 3 и 4 приводятся электронные микрофотографии карбид-



Рис. 2. Электронная микрофотография выделенных карбидных частиц; сталь У12 после отжига, структура — зернистый перлит, $\times 9000$

ных частиц стали У12. Объекты исследования были приготовлены по предлагаемому нами методу. Извлечение карбидной фазы производилось по способу, разработанному Н. М. Поповой². В качестве электролита использовался 1-н. раствор хлористого калия, в который добавлялось 5% лимонной кислоты;

² Н. М. Попова, Карбидный анализ, Машгиз (1949).

плотность тока была $0,03 \text{ а/см}^2$. Температура электролита при электролизе поддерживалась -2° .

Для контроля процесса электролиза и исследования структуры осадка был использован рентгеноструктурный анализ. Полученная интерференционная картина указывала на присутствие одной цементитной фазы.

Как показывают рис. 2, 3 и 4, описываемый метод приготовления объ-

Из сопоставления рассеивающей способности цементита и кварца нам удалось приблизительно оценить толщину цементитных пластинок в продуктах изотермического распада гомогенного аустенита стали У12 при 600° (200 \AA).

Сравнение микрофотографий рис. 3 и 4 указывает на резкое различие формы и размеров цементитных частиц, выделяющихся при 600 и 500° .



Рис. 3. Электронная микрофотография выделенных карбидных частиц; сталь У12 после изотермического превращения при 600° , $\times 9000$

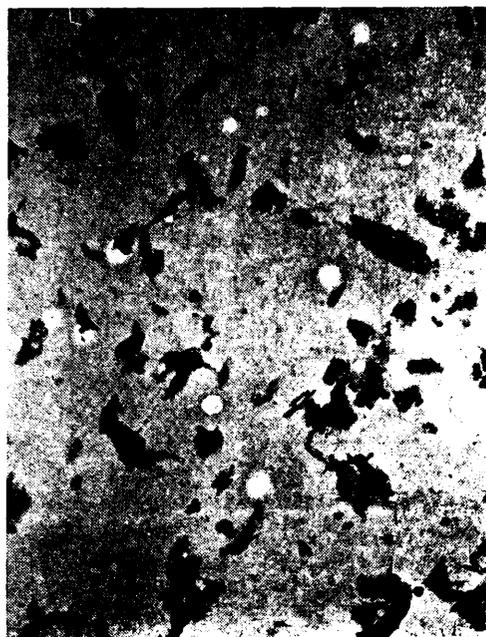


Рис. 4. Электронная микрофотография выделенных карбидных частиц; сталь У12 после изотермического превращения при 500° , $\times 9000$

ектов позволяет в значительной степени преодолеть слипание исследуемых частиц и получить правильное представление о размерах и форме исследуемых объектов.

Применение описываемого метода может значительно облегчить расшифровку изображений структуры стали, получаемых с помощью электронного микроскопа, если параллельно производить изучение выделенной карбидной фазы предлагаемым нами методом. Так, при исследовании структуры стали У12 после изотермического распада гомогенного аустенита было обнаружено пластинчатое строение продуктов распада аустенита как в перлитном, так и в промежуточном интервалах.

Это различие, повидимому, происходит вследствие изменения механизма превращения аустенита в интервале $600-500^\circ$.

Полученные результаты исследования цементитных частиц хорошо согласуются с данными Б. Г. Лившица и Б. Н. Орлова³ об искривлении пластинок цементита под влиянием неоднородной пластической деформации.

Толщина пластинок цементита порядка 200 \AA объясняет их высокую эластичность, обуславливающую возможность заметной пластической деформации без разрушения. При ис-

³ Б. Г. Лившиц и Б. Н. Орлов, Доклады АН СССР, 70, 2 (1950).

следовании формы цементитных пластинок в продуктах изотермического превращения гомогенного аустенита стали У12 нам неоднократно приходилось наблюдать загиб цементитных пластинок на 180° без их разрушения.

Предлагаемый способ приготовления объектов может также успешно применяться при работе на оптическом микроскопе. В этом случае нет

необходимости прибегать к приготовлению коллодиевой пленки и исследуемые частицы наносятся непосредственно на предметное стекло.

В заключение необходимо подчеркнуть, что электронномикроскопическое исследование формы и размеров цементитных частиц всегда следует дополнять рентгеноструктурным или электронографическим анализом.

В. Н. ВЕРЦНЕР

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКАЯ НАСАДКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Электронографические исследования дают важные дополнительные сведения о структуре электронномикроскопических объектов. Каждый электронный микроскоп может быть сравнительно легко приспособлен для электронографических исследований. Однако без специальных электронографических насадок на существующих приборах не удается получать четкие электронограммы с достаточно большим числом рефлексов, необходимым для определения структуры. Описываемая ниже насадка к микроскопу ЭМ-3 предназначена для получения на этом приборе полноценных электронограмм в проходящих электронных лучах.

Ширина дифракционных рефлексов, определяющая в конечном итоге разрешение электронографического снимка, зависит от размеров источника электронов и от того увеличения, с которым этот источник проектируется на конечном экране или фотопластинке электронной оптикой микроскопа.

При разработке описываемой насадки вначале были определены условия, при которых диаметр шейки пучка электронов, образующегося в электронной пушке, оказывается минимальным, затем исследовались возможные комбинации включения

оптики микроскопа ЭМ-3¹ для выбора наиболее благоприятной для целей дифракции электронов оптической схемы.

Ранее нами было показано, что в электронной пушке микроскопа ЭМ-3, работающей без отрицательного смещения на катодном цилиндре, для V-образно согнутой нити накала оптимальное удаление ее конца от диафрагмы катодного цилиндра оказывается порядка половины диаметра отверстия диафрагмы катодного цилиндра².

Фотографирование изображения пучка минимального сечения с помощью конденсорной линзы показало, что диаметр шейки пучка в этом случае составляет всего 0,05 мм, т. е. 0,1 диаметра диафрагмы катодного цилиндра.

Фотографии шейки пучка, полученные при разном удалении кончика нити от диафрагмы и при добавочном увеличении изображения проекционной линзой микроскопа, приведены на рис. 1.

Увеличение промежутка между кончиком нити и диафрагмой ка-

¹ В. Н. Верцнер, Оптико-механическая промышленность, 5—6 (1946). В. Н. Верцнер, Заводская лаборатория, XIII, 1364—1375 (1947).

² В. Н. Верцнер, Доклады АН СССР, 57, 459—461 (1947).

тодного цилиндра приводит к уменьшению диаметра шейки пучка и затем к запираанию пучка.

Расположение эквипотенциальных поверхностей в области нить — диафрагма, полученное с помощью

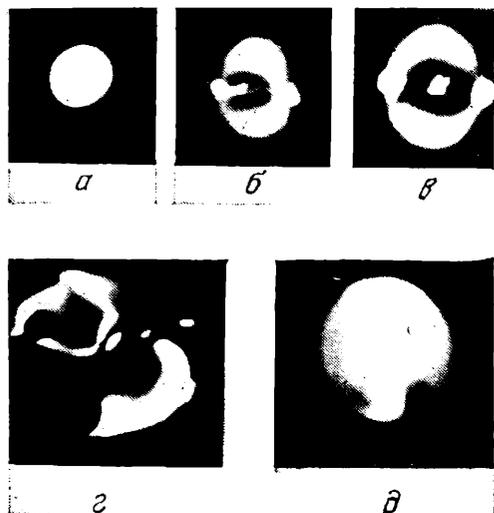


Рис. 1. Фотографии изображения шейки электронного пучка при разных условиях съемки:

а — диаметр диафрагмы катодного цилиндра 0,5 мм, нить в нижнем положении; б — диаметр диафрагмы катодного цилиндра 0,5 мм, нить поднята на 0,1 мм; в — диаметр диафрагмы катодного цилиндра 0,5 мм, нить в оптимальном положении; г — диаметр диафрагмы катодного цилиндра 1,5 мм, нить в нижнем положении; д — диаметр диафрагмы 1,5 мм, нить поднята на 2,5 мм

электролитической ванны, для разных положений нити показано на рис. 2. По виду этих поверхностей можно заключить, что когда объемный заряд не играет существенной роли, при низких положениях нити (т. е. малом зазоре между нитью и диафрагмой) эмиссия происходит с частей нити, удаленных от ее кончика, чем и объясняется несимметричное распределение плотности электронов на рис. 2.

То же наблюдается при установке катодных диафрагм большего диаметра. На рис. 1, г и д показаны изображения шейки пучка при диафрагме катодного цилиндра с диаметром отверстия 1,5 мм. Размеры шейки примерно в 2,5 раза больше, чем при диафрагме с отверстием 0,5 мм. Кроме того, как видно из рисунка, даже при удалении нити на 2,5 мм от плоскости диафрагмы в этом случае не удается получить

равномерную плотность электронного пучка.

Наиболее однородное распределение плотности соответствует установке нити в оптимальное положение, в котором через отверстие диа-

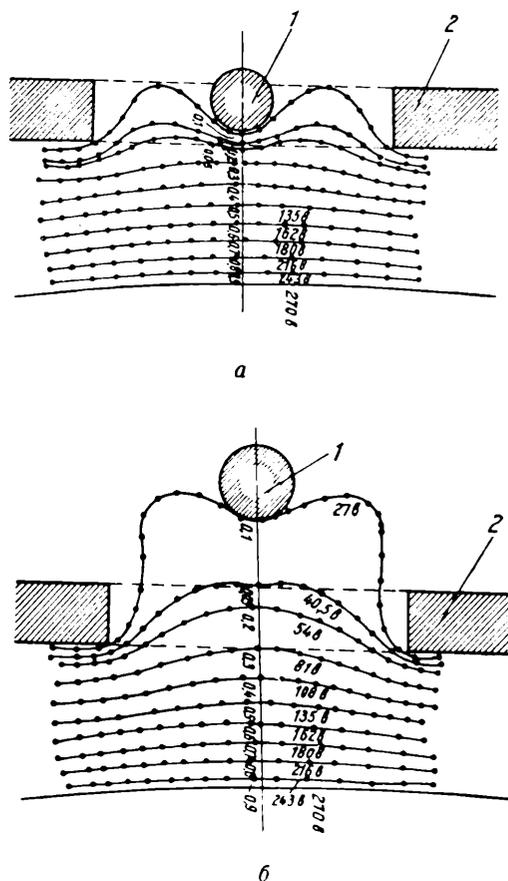


Рис. 2. Распределение потенциала в области между нитью и катодным цилиндром для нити данного сечения:

а — нить в нижнем положении; б — нить поднята и стабилирована в оптимальном положении; 1 — нить; 2 — диафрагма

фрагмы проходят, по видимому, только электроны, эмитируемые кончиком нити (рис. 1, в).

При выборе схемы включения оптики для электронографических исследований в электронном микроскопе ЭМ-3 возможны следующие варианты. Образцы для исследования методом дифракции электронов можно устанавливать либо в обычном месте (в камере для объектов), либо ниже по ходу пучка — перед проекционной линзой. В обоих случаях необходимо удалять плюсовые наконечники проекционной

линзы, а в первом случае — также апертурную диафрагму объективной линзы.

Установка объектов перед объективной линзой оказалась нецелесообразной, так как вследствие малого диаметра гнезда для полюсных наконечников проекционной линзы через нее проходит лишь часть электронного пучка. Внешние рефлексы, без которых расшифровка структуры практически не может быть произведена, не попадают на экран.

В случае установки образцов перед проекционной линзой оптика микроскопа может быть использована согласно схемам рис. 3.

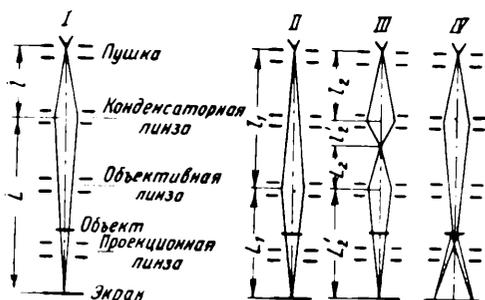


Рис. 3. Возможные схемы включения оптики микроскопа ЭМ-3 для электронографических исследований

В первом случае фокусирование изображения источника электронов на экране осуществляется конденсорной линзой микроскопа. Ширина дифракционных рефлексов Δ_I определяется из геометрического построения, как

$$\Delta_I = d_{\min} \frac{L}{l} \approx 0,15 \frac{745}{195} \approx 0,2 \text{ мм.}$$

Здесь d_{\min} — диаметр шейки пучка.

Более выгодным оказывается использование для фокусировки объективной линзы. В этом случае ширина дифракционных рефлексов Δ_{II} составит:

$$\Delta_{II} = d_{\min} \frac{L_1}{l_1} = 0,05 \cdot \frac{550}{390} \approx 0,07 \text{ мм.}$$

Еще более выгодно одновременное использование двух линз микроскопа: конденсорной и объективной (см. схему III). Ток в обмотке конденсорной линзы подбирается та-

ким, чтобы уменьшенное изображение пучка минимального сечения получалось непосредственно за этой линзой. Это уменьшенное изображение фокусируется на экране с помощью объективной линзы. Ширина дифракционных рефлексов при схеме III равна

$$\Delta_{III} = d_{\min} \frac{l_2' L_2'}{l_2 L_2} = 0,05 \cdot \frac{20 \cdot 550}{195 \cdot 175} \approx$$

$$\approx 0,02 \text{ мм; } l_2 = f_{\min \text{ конд}} \approx 20 \text{ мм.}$$

По этой схеме были получены электронограммы, изображенные на рис. 4 и 5.

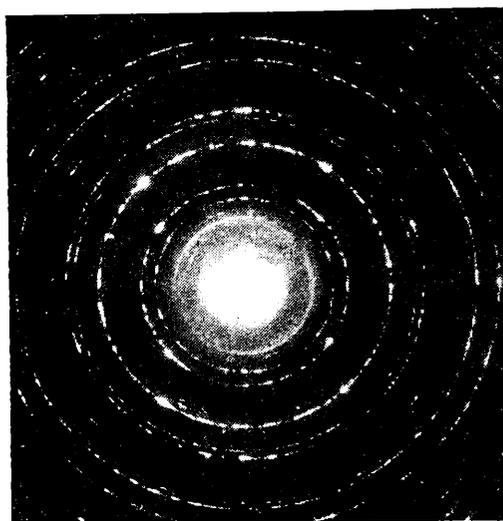


Рис. 4. Дифракционная картина при облучении NaCl



Рис. 5. Дифракционная картина при облучении PbJ₂

Наконец, была опробована схема (IV, рис. 3), в которой для изменения размера дифракционной картины используется проекционная линза микроскопа. Этот вариант может быть полезным при определении диаметров центральных рефлек-

сов. Однако вследствие дисторсии, возникающей в проекционной линзе, в случае работы по этой схеме получают искажения дифракционной картины.

Для исследования объектов методом дифракции электронов в проходящих электронных лучах была сконструирована и изготовлена дифракционная насадка ЭВ-3 для электронного микроскопа ЭМ-3*.

Насадка (рис. 6) устанавливается перед проекционной линзой на

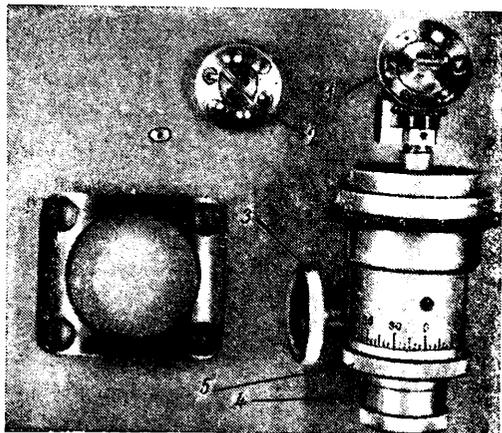


Рис. 6. Внешний вид насадки ЭВ-3 для проведения электрографических исследований в микроскопе ЭМ-3

месте зеркала, служашего для наблюдения промежуточного изображения.

Образцы того же типа, как и для электронномикроскопических исследований, приготовленные на сетках обычного размера, укладываются в гнезда столика³ насадки 1 и прижимаются накладкой 2, имеющей отверстия против каждого гнезда.

* Конструкция насадки ЭВ-3 была разработана автором совместно с Н. Г. Зандиным. Ценные указания по этой работе были даны акад. А. А. Лебедевым.

³ Столик имеет гнезда для шести образцов.

Рукоятки 3, 4 и 5 позволяют осуществлять перемещение образцов в плоскости, перпендикулярной пучку, производить смену образцов и наклонять образцы до 60° к горизонту. Рукоятки снабжены указателями для отсчитывания углов наклона и контролирования смены образцов.

При проведении электрографических исследований по схеме III проекционная линза выключается, конденсорная линза работает при максимальных ампервитках, объективная линза (в случае использования напряжения 50 000 в) — при пониженной силе тока (12 ма). Для питания обмотки объективной линзы можно применять добавочный

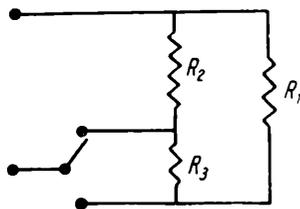


Рис. 7. Изменения в электросхеме питания микроскопа, необходимые для получения дифракции электронов

1 — электронномикроскопический вариант, 2 — дифракционный вариант

источник постоянного тока (сухая батарея) напряжением около 30 в или использовать собственную схему питания микроскопа, введя добавочные переключатель и два сопротивления (рис. 7). При выборе сопротивлений следует учесть, что на сопротивлениях R_2 должна рассеиваться мощность до 14 вт, а на сопротивлении R_3 около 2 вт ($R_2 = R_1$, а $R_3 = 7R_1$, где R_1 — сопротивление обмотки линзы).

Расстояние от изучаемого объекта до фотопластики при пользовании насадкой ЭВ-3 составляет примерно 350 мм.

ОТВЕТЫ НА АНКЕТУ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

XI*

1. При помощи электронного микроскопа нам удалось провести исследования структурных превращений на поверхности металла, вызванных бомбардировкой заряженными частицами. Наблюдение субмикроскопической картины поверхности после бомбардировки положительными ионами позволило с большой полнотой разяснить по-новому механизм этого вида травления металлов. Добыто много новых данных по геометрии и свойствам поршков вольфрама и других веществ.

2. Электронномикроскопические наблюдения в ряде случаев необходимо подкреплять электронографическими и рентгеноструктурными методами, что неоднократно имело место в нашей практике.

3. Слишком большая универсализация электронных микроскопов мне не представляется целесообразной, так как она ведет к значительному усложнению прибора и его удорожанию, а также не обеспечивает при наблюдениях отдельных объектов достаточно высокой разрешающей способности. Наличие широкого диапазона увеличений без нарушения вакуума несомненно целесообразно.

В универсальном электронном микроскопе должна быть прежде всего обеспечена возможность применения следующих методов: электронно-оптического наблюдения в проходящих лучах и дифракции электронов при проходящих и отраженных лучах (для изучения поверхностных структур). Эмиссионные электронные микроскопы должны строиться в виде специальных приборов, ибо они требуют более высокого вакуума (порядка 10^{-6} мм рт. ст.), специальных схем питания (для изучения импульсной эмис-

сии), легкого доступа к катоду, измерения его температуры, а также кино съемочного устройства для фиксации хода структурных превращений катода. Отражательные электронные микроскопы находятся вследствие искажения масштаба даваемого ими изображения в стадии научной разработки, и выпускать такие приборы пока преждевременно.

4. Помимо вакуумной установки, для препарирования объектов в лабораториях электронной микроскопии необходимы ультразвуковые установки для диспергирования исследуемых объектов; должен быть обеспечен выпуск электронных пластинок высокого качества и пленок, чувствительных к соответствующему диапазону скоростей электронов.

5. Целесообразен в дальнейшем промышленный выпуск универсальных магнитных электронных микроскопов с напряжением в 100 кВ, с совмещением указанных в п. 3 операций, но с повышенной разрешающей способностью (15—20 Å) и допускающих наблюдение дифракции в отраженных лучах. Желательно дальнейшее усовершенствование эмиссионного электронного микроскопа, повышение его разрешающей способности и повышение вакуума в приборе, чтобы чувствительные катоды не портились в колонне микроскопа. Необходимо более широкое внедрение микроскопов этого типа в практику металлургических лабораторий, что связано с такой конструкцией прибора, которая позволяла бы вести изучение структур в широком температурном интервале.

6. Основными недостатками микроскопа ЭМ-100 являются: 1) частая порча шлюза-объекта; 2) низкий вакуум, ведущий к частой смене катодов; 3) пользование лишь одной фотоластинкой; 4) малое перемещение объекта.

* Ответы I—X см. Заводская лаборатория, XVII, 7 и 8 (1952).

В новых моделях советских электронных микроскопов УЭМ-100, ЭЭМ-50, ЭЭМ-75 эти недостатки уже устранены.

Повышение разрешающей способности всех типов микроскопов, а также достижение более высокого

вакуума для микроскопов эмиссионного типа является неотложной задачей.

Проф.-доктор Г. В. СПИВАК
(Московский государственный университет)

ХИ

Электронный микроскоп был применен нами для исследования тонкодисперсных структур современных сложных сплавов. Примером весьма важных вопросов, имеющих непосредственное практическое значение и решенных с помощью электронного микроскопа, является определение размеров и формы субмикроскопических выделений из твердого раствора и исследование механизма образования этих выделений и др.

Много дал этот прибор и для уточнения теории строения металлов. Исследовалась дендритная форма строения чистейших металлов, связь параметров блочной структуры с условиями кристаллизации, структурные изменения при упругой и пластической деформации, неравномерность распределения деформации в пределах микрообъемов, различие воздействия травителей на поверхность металла и др.

Есть еще много вопросов, которые можно решить с помощью электронного микроскопа, например изучение процессов, протекающих у границ зерен, изучение тонкой структуры продуктов распада в сложных сплавах, мозаичности структуры, детальное исследование процессов деформации и разрушения и др. К сожалению, значительные методические трудности не позволяют пока использовать электронный микроскоп для решения большого числа актуальных вопросов. Необходимость применения косвенных методов заставляет с большой осторожностью подходить к вопросам приготовления препаратов. Любая стадия процесса препарирования может внести существенные искажения и привести к неправильным выводам.

Шлифовка, полировка, травление—должны быть в каждом случае выполнены при таких режимах, чтобы получился рельеф нужной глубины на неискаженной деформацией поверхности. Практически это означает, что режимы эти нужно подбирать отдельно почти для каждого сплава. Методика получения слепка (реплики) также должна быть выбрана с большой тщательностью. Следует помнить, что лаковые пленки, вследствие значительного поверхностного натяжения, склонны сглаживать действительный рельеф, что приводит к существенным искажениям.

Оттенивание лаковой пленки может несколько улучшить контрастность, но достоверность воспроизведения при этом не повышается. Кварцевые и оксидные пленки значительно лучше лаковых по качеству воспроизведения поверхности шлифа, однако применять их можно не для любого сплава. В сущности методика исследования структуры металлов в электронном микроскопе только создается и еще много предстоит сделать для ее развития.

Основным критерием для оценки методики должна быть достоверность наблюдаемой картины. Это определяется не только «бесструктурностью» пленки, но также способностью повторять очертания рельефа шлифа и не утрачивать их при отделении пленки. В этом отношении преимущества на стороне оксидных пленок, которые, в сущности, являются не слепком а тончайшим срезом ее шлифа. Хорошим методом подтверждения достоверности является сопоставление картин, наблюдаемых в оптическом и электронном микроскопах, при сравнимых увеличениях. Желательно это

сопоставление проводить на одном и том же участке шлифа. Это также осложняет методику (прицельный метод), но вполне оправдывается. При наличии возможности следует применять прямое наблюдение изолированных выделений, сравнивая их форму и размеры с выделениями, наблюдаемыми на препарате, снятом со шлифа.

Исследование в электронном микроскопе совершенно необходимо сочетать с оптической металлографией, а во многих случаях — с рентгеноструктурным анализом и другими методами физического исследования.

Опыт нашей работы показывает, что оптимальными напряжениями при исследовании структуры сплавов косвенными и прямыми методами являются напряжения порядка 60—100 кв. При этом весьма желательна возможность плавной регулировки напряжения (что нами и осуществлено). Исследование обычно производится при увеличениях порядка 15000 с последующим оптическим увеличением (если это нужно) в 2—3 раза. Возможность постепенного перехода от оптических увеличений к сверхоптическим без нарушения вакуума абсолютно необходима. Без этого иногда очень трудно расшифровать наблюдаемую картину, часто совершенно непривычную при значительном «скачке» увеличения.

Получение на экране изображений при увеличении более 15 000—20 000 вряд ли целесообразно. Просмотр при больших увеличениях можно вести с помощью высококачественной лупы.

Конструктивное выполнение микроскопа должно быть подчинено задачам, стоящим перед исследователем. Задачи эти многообразны и поэтому общее решение (в частности чрезмерная универсальность, превращающая микроскоп в сложный и дорогой «комбайн») вряд ли целесообразно.

Задачи могут быть весьма узкими, типа контрольных исследований, не требующих наблюдения предельно малых частиц, — очевидно, в этом случае может быть применен

микроскоп упрощенной конструкции, с невысоким разрешением — порядка 200 Å.

С другой стороны, возможны задачи и более сложные, требующие использования микроскопов с разрешением 30—50 Å (например, при работе наряду с косвенными, также и прямыми методами), с непрерывным диапазоном увеличений без нарушения вакуума, с многозарядной фотокамерой, позволяющей проявлять каждую пластинку немедленно после съемки с плавной регулировкой напряжений и т. д. И, наконец, в единичных случаях нужны универсальные микроскопы с предельным разрешением в 10—20 Å, приспособленные также для электронографии, для исследований в темном поле, в отраженных лучах, с объективом, с возможностью просмотра препарата, помещенного в заданные по температуре и давлению условия, с приспособлением для стереосъемки и киносъемки, с экспонометром и с рядом других приспособлений, потребность в которых может выявиться только в процессе работы. Очевидно, большую часть этих приспособлений целесообразно выполнять в виде съемных приставок, насадок и головок, придавая их, по мере надобности, к основному прибору. Вопрос об электростатических и магнитных линзах не является принципиальным — все определяется качеством работы этих линз.

Малогабаритные микроскопы на наш взгляд себя не оправдали, так как малогабаритной получается только колонна, а в целом установка не менее громоздка, чем обычная конструкция.

Лаборатория электронной микроскопии должна быть оснащена современным металлографическим оборудованием; обеспечивающим обычную шлифовку и шлифовку сплавов высокой твердости, полировку механическую, травящую и электролитическую, различные виды травления, запрессовку шлифов. В лаборатории должны быть биологический микроскоп, бинокулярный

микроскоп, приспособленные для разметки шлифов (алмазный метчик), установка для вакуумного травления, для травления в газовом разряде, для вакуумного напыления, фотооборудование и пр.

Желательна установка микроскопа на плавающем амортизирующем фундаменте.

К недостаткам существующих микроскопов типа ЭМ-100 следует отнести громоздкость, неудачную вакуумную систему (как правило ее приходится переделывать), практическую невозможность использовать

переход с одного диапазона увеличений к другому, неудобство работы с однозарядной камерой, непрактичность соединений на шлифах, неудачный измеритель вакуума, неудобство смены и юстировки катода и т. д.

Все эти недостатки микроскопа ЭМ-100 не являются принципиальными и безусловно могут быть устранены, что значительно улучшит его эксплуатационные качества.

Канд. техн. наук Д. С. ШРАЙБЕР

Инж. Н. С. ГЕРЧИКОВА

ХIII

1. С помощью электронного микроскопа нами в последнее время проведен ряд исследований белка, коллагена, каучуков, резиновых смесей и саж.

В частности, при изучении структуры резиновых смесей получены новые данные о распределении наполнителя, обусловленном как типом, так и концентрацией последнего. Эти данные имеют существенное значение для решения проблемы усиления. Электронно-микроскопическое исследование саж позволило дать дисперсионную характеристику разных типов отечественных углеродистых саж, а также некоторых сортов белой сажи. Выявились особенности их вторичных структур: резкое различие между ними по величине частиц, способности к агрегации и форме агрегатов в порошке и по характеру распределения в каучуке. Подсчет величины частиц дал возможность построить кривые распределения их по размерам. По этой характеристике можно судить о свойствах, сообщаемых резиновым смесям наполнителем данного вида.

2. Особое значение приобретает возможность исследовать область структур, не разрешаемых оптическим микроскопом, иначе говоря, изучать «электронно-микроскопическую» морфологию.

Более глубокое проникновение в субмикроструктуру клеток, тканей и неклеточного живого вещества должно облегчить понимание процессов развития, происходящих как в нор-

мальной, так и в патологической цитологии и гистологии.

Большой интерес представляет изучение тонких деталей структур протоплазмы, хромозом, хлоропласта, клеточных мембран, мышечно-нервных волокон и т. д. в изолированном виде, а также возможность наблюдать эти элементы во взаимодействии между собой, проследить динамику процессов такого взаимодействия на различных стадиях их развития и роста.

Использование электронно-микроскопического метода для изучения тонкой структуры, «бикристаллов», выявления наличия в них минеральных частей и белкового компонента и взаимного их распределения, а также динамики изменения их соотношений на разных стадиях роста может пролить свет на совершенно новую область, имеющую первостепенное значение для понимания биологических процессов развития и происхождения клеток.

3. Трудности, с которыми приходится встречаться экспериментатору при использовании электронного микроскопа для практических целей, обусловлены, главным образом, специфическими условиями работы этого прибора.

Эти трудности особенно возрастают при изучении мира органических веществ — высокомолекулярных соединений, сложных белков, биологических объектов.

Образцы для электронной микроскопии требуют в большинстве слу-

чаев особой обработки: диспергирования в коллоидных мельницах, с помощью звуковых колебаний, приготовления сверхтонких срезов, крайние пластичных отпечатков и т. д. Но, с другой стороны, тонкодиспергированные объекты органических соединений дают недостаточный контраст вследствие слабого рассеяния электронов. Отсюда возникает необходимость применения подчас искусных и сложных методов «электронного окрашивания»: обработка металлами и их солями, «оттенение» объекта металлом под косым углом и др.

Препарирование объектов, диспергированных в жидкой среде, связано с их высушиванием в вакууме. Это, как правило, приводит к агрегации частиц, вследствие чего маскируются реальные соотношения размеров, формы, степени диспергирования. Поэтому экспериментатор должен стремиться максимально снизить процесс слипания.

Большие затруднения возникают для использования электронного микроскопа при исследованиях в области гистологии. Для такого использования обычная техника микротомных срезов нуждается в радикальной модернизации. Срезы, удовлетворяющие требованиям электронномикроскопической техники, должны быть, по крайней мере, на один порядок тоньше обычно применяемых, что обуславливает необходимость в конструировании специальных микротомов.

4. Прямые методы исследования дают возможность получать изображение объекта с большим разрешением, чем косвенные. В то же время объект подвергается всем воздействиям электронного пучка и вакуума. Во многих случаях для биологических объектов и высокомолекулярных соединений, особо чувствительных к термическим влияниям, а также для прижизненного наблюдения клеточных и неклеточных форм живого вещества прямые методы должны быть вовсе исключены.

Попытки изучать в электронном микроскопе сравнительно толстые объекты (в частности, органической

или биологической природы), проследить структуру образца в естественно влажном или набухом состоянии, а также исследовать небольшой участок живого макрообъекта привели к неизбежности применения косвенных методов отпечатков, позволяющих отобразить лишь поверхностную структуру образца.

Способы приготовления отпечатков в настоящее время многочисленны и весьма разнообразны; при этом используются материалы как неорганической, так и органической природы в самых различных комбинациях между собой. Несмотря на то, что методы отпечатков разрабатываются более 10 лет, они еще по сей день сложны и трудоемки и, кроме того, лимитируют использование разрешающей способности электронного микроскопа. Косвенный метод препарирования может также вызвать ряд артефактов, так как в процессе высушивания в вакууме возможны смещения или нарушения в соотношениях деталей рельефа поверхности. Это особенно важно учесть, когда косвенный метод используют для исследования органических или биологических кристаллов; в этом случае отпечатки могут дать искажения в симметрии молекул или их комплексов.

Таким образом, требования, предъявляемые в настоящее время к электронномикроскопическому объекту, не являются серьезной проблемой при исследованиях неорганических веществ. Трудности возникают при переходе к органическим и особенно биологическим объектам. Причина таких трудностей лежит также в отсутствии независимого критерия для бесспорного решения вопроса о том, в какой степени указанные требования выполнены.

Отсюда вытекает необходимость в общих случаях проводить электронномикроскопические исследования параллельно как прямым, так и косвенным методом, используя разнообразный арсенал существующих методик препарирования. Только тщательная проверка может позволить критически подойти к оцен-

ке достоверности результатов и правильной их интерпретации.

5. В области исследования сложных белков, клеточных и неклеточных форм живой материи, «биокристаллов», органических кристаллов, электронномикроскопический метод должен быть дополнен другими методами структурного анализа—электронографией и особенно рентгенографией.

Не умаляя того важного вклада, который сделан в различных областях науки и техники с помощью электронномикроскопического метода, следует все же отметить, что выдающиеся успехи в применении этого метода будут достигнуты лишь тогда, когда для решения научно-технических проблем, как и проблем медико-биологического характера, будут мобилизованы различные методы как оптические, так и неоптические. Только комплексное использование современных методов анализа позволит изучить данное явление во всей его взаимосвязи и постигнуть законы его развития.

6. Исследование объектов с помощью отпечатков чаще всего вызывает необходимость работать при максимальных скоростях электронов, допускаемых конструкцией микроскопа ЭМ-100. Однако даже при этом режиме изучение прямым методом строения таких объектов, как пленки высокомолекулярных соединений, срезы тканей, слои протоплазмы и т. п., оказывается невозможным вследствие их непроницаемости. Попытка же проследить внутреннее строение таких объектов при скоростях электронов в 300—400 кв представляла бы большой интерес, несмотря на то, что в настоящее время нет ясности в вопросе о влиянии очень быстрых электронов на биологические объекты и что при этих условиях наблюдается снижение контрастности изображения.

Для биологии представляет также особый интерес возможность наблюдать в электронном микроскопе при таком же размере поля зрения и при таких же увеличениях, как в оптическом микроскопе (порядка $\times 1000$), а затем постепенный пере-

ход к большим электронооптическим увеличениям. при которых будут отображены отдельные, крайне малые детали первоначального изображения.

В дополнение следует еще добавить, что разрешающая способность порядка 20—30 Å для указанных целей является вполне удовлетворительной.

Однако возможность изучать в электронном микроскопе структуру молекулы белка или другого высокомолекулярного соединения потребовала бы уменьшения разрешаемого расстояния до 10 Å и ниже. Создание такой модели электронного микроскопа явилось бы большим успехом советского приборостроения.

7. Просвечивающие электронные микроскопы нашли наибольшее применение для научно-исследовательских и аналитических целей. Поэтому естественно, что микроскопы такого типа должны постоянно совершенствоваться как с физической, так и с конструктивной стороны.

8. Современный универсальный электронный микроскоп для исследования высокомолекулярных соединений и биологических объектов должен давать возможность в первую очередь исследовать объект в светлом и темном поле стереоскопически и с помощью электронной дифракции. Киносъемка в электронном микроскопе имела бы огромный смысл в том случае, если бы удалось исследовать в нем прижизненные процессы и наблюдать динамику их развития.

9. В электронномикроскопической лаборатории, ведущей в частности, исследования в области высокомолекулярных соединений и биологии, необходима следующая вспомогательная аппаратура: 1) вакуумная установка для препарирования объектов; 2) приспособление, позволяющее с помощью оптического микроскопа наблюдать в вакууме изменения, возникающие в объекте под действием дегидратации; 3) установка для высушивания объектов в вакууме при замораживании жидким азотом; 4) пульверизатор

для получения микрокапли при подготовке объектов из жидкой среды; 5) микротом, дающий срезы, порядка 0,1 м; 6) магнитострикционная звуковая установка на 8—10 кгц, обеспечивающая получение в течение 3—5 мин. точно диспергированных объектов; 7) ультрацентрифуга (в крайнем случае — центрифуга порядка 20 000 оборотов в минуту); 8) стереокомпаратор; 9) оптический микроскоп для предварительного просматривания всех объектов; 10) микрофотометр.

10. Электронный микроскоп ЭМ-100 обладает следующими основными недостатками: а) недостаточный вакуум в микроскопе обуславливает интенсивное распыление вольфрамовой нити катода, зарядку и окисление объекта, ползание изображения, неустойчивость электронного пучка и много других дефектов; б) наличие однозарядной фотокамеры чрезвычайно снижает производительность и эффективность ра-

боты; в) неплавное передвижение объекта и очень малый диапазон его перемещения; г) недостаточная разрешающая способность прибора; д) плохая центровка; е) питающее устройство обеспечивает получение ускоряющего напряжения значительно ниже 100 кВ; ж) малый диапазон увеличений; з) отсутствие возможности переключить микроскоп на электронограф без нарушения вакуума и разборки микроскопа; и) невозможность получения резких изображений при электроннооптических увеличениях выше 15 000; к) недостаточное качество деталей электронной пушки и апертурных диафрагм; л) отсутствие запасных частей: флюоресцирующих экранов, высококачественных диафрагм, высокочастотных сопротивлений и пр.

С. Л. ПУПКО

(Институт экспериментальной биологии Академии медицинских наук СССР)

XIV

Ответы на анкету о применении электронного микроскопа в исследовательских работах прислал еще ряд научных работников: чл.-корр. АН СССР Н. В. Агеев (Институт металлургии АН СССР), чл.-корр. АН СССР В. Д. Кузнецов (Сибирский физико-технический научно-исследовательский институт), полковник медицинской службы т. Стригин, В. Г. Воробьев, П. А. Теснер (ВНИИГАЗ), Н. С. Алферова и В. М. Яновский (Научно-исследовательский трубный институт), И. И. Корольков, С. В. Виноградов и др.

Из ответов следует, что электронный микроскоп используется для металлографических исследований в области технологии термообработки, для исследования вирусов и внутренней структуры микробов, для исследования саж, процессов сажеобразования при термическом разложении и горении углеводородов.

Однако в ряде случаев, в первую

очередь при исследовании структуры металлов, установленные электронные микроскопы используются недостаточно эффективно, а иногда не используются вовсе. Связано это с тем, что техника электронномикроскопического исследования весьма сложна и своеобразна, а возможности его эффективного использования не всегда достаточно выявляются.

Мало работали с электронным микроскопом ЭМ-100 в Сибирском физико-механическом научно-исследовательском институте; здесь занимались только освоением методики изготовления цельнометаллических сеток и кварцево-полистироловых реплик с металлических поверхностей.

Не имеют опыта работы с электронным микроскопом в Институте физических проблем Академии наук СССР и в Институте металлургии Академии наук СССР.

Общее мнение Н. В. Агеева, Н. С. Алферовой и В. М. Яновского, В. Г. Воробьева и С. В. Виноградова состоит в том, что при решении тех или иных задач в области исследования структуры металлов безусловно нельзя ограничиваться электронно-микроскопическим методом. Этот метод должен сочетаться с применением светового микроскопа, а иногда дополняться данными рентгеноструктурного анализа и других физических методов исследования.

Основные затруднения, возникающие при освоении и использовании электронной микроскопии, связаны с невозможностью непосредственного наблюдения поверхности шлифа, т. е. с необходимостью изготовления пленок-отпечатков (реплик). С одной стороны, это сильно усложняет работу, с другой, — нередко вносит элемент неуверенности, так как на пленках возможны искажения действительного рельефа шлифа. Поэтому общее пожелание работников научно-исследовательских учреждений, приславших ответы на анкету, заключается в том, чтобы наряду с усовершенствованием электронных микроскопов, действующих по принципу проходящего электронного пучка, была ускорена работа по созданию отражательного электронного микроскопа, допускающего прямое наблюдение непрозрачных объектов.

Н. В. Агеев, Н. С. Алферова, В. М. Яновский указывают на необходимость организации централизованного изготовления (возможно комплектно с микроскопом) необходимого дополнительного оборудования, прежде всего — вакуумных установок для напыления и оттенивания полистироло-кварцевых реплик. В настоящее время каждый потребитель электронных микроскопов вынужден самостоятельно проектировать, изготавливать и налаживать подобные устройства, на что, по полученным данным, обыкновенно затрачивается весьма значительное время.

Универсальность электронного микроскопа в отношении возможности использования этого прибора в качестве электронографа, по мнению

В. Н. Агеева и В. Г. Воробьева, не является обязательной. Зато весьма желательно обеспечить возможность просмотра объектов при повышенных температурах и температурах ниже нуля. П. А. Теснер указывает также на необходимость изучения объектов при переменном давлении (например, при исследовании сажи), отмечает интерес, который представляют стерео- и киносъемка с помощью электронного микроскопа.

С. В. Виноградовым, т. Стригиным, П. А. Теснером и В. Г. Воробьевым было указано на ряд существенных недостатков электронных микроскопов ЭМ-3 и ЭМ-100.

Так, в микроскопе ЭМ-3 механизм перемещения столика объектодержателя ненадежен и часто выходит из строя. Также часто сгорает угольное сопротивление (1 мгом) между блоком высоковольтных конденсаторов и высокочастотным трансформатором накала нити пушки. Неудобен и требует замены существующий способ приварки нити. Трансформатор бобины разрядной трубки для проверки вакуума должен быть заменен более мощным.

Отмечены также отдельные недостатки вакуумной системы: отсутствие встроенного в прибор вакуумметра, недостаточная мощность диффузионного насоса, отсутствие блокировки управления, благодаря чему возможен случайный выпуск воздуха в колонну при накаленной нити пушки или в нагретый диффузионный насос. В обеих моделях недостаточно число снимков, которое можно сделать без нарушения вакуума. Нуждается в изменении система вакуумного уплотнения колонны микроскопа ЭМ-100 (на шлифах). В этом приборе излишне сложно обслуживание, в особенности при смене катодов и диафрагм; часто дрожит электронный пучок. Последнее замечено также при работе на микроскопе ЭМ-3.

Помимо конструктивных недостатков, П. А. Теснер отмечает неудовлетворительное выполнение ряда деталей.

Потребители не считают особенно существенным вопрос о габаритно-

сти микроскопов; возможность широкого изменения диапазона увеличения без нарушения вакуума представляет определенный интерес, в особенности для плавного перехода от увеличений порядка оптических к сверхоптическим. Работники Сибирского физико-технического научно-исследовательского института указывают на необходимость организовать снабжение учреждений, располагающих электронными микроскопами, высококачественной нитроклетчаткой, а также наладить централизованное изготовление цельнометалли-

ческих объектных сеток взамен плетеных.

Необходимо подчеркнуть, как весьма существенные, пожелания Института металлургии АН СССР об улучшении службы монтажа и ремонта микроскопов заводом-изготовителем. С. В. Виноградов указывает на необходимость издания в ближайшее время монографии, подробно освещающей теоретические вопросы электронной микроскопии и обобщающей уже имеющийся опыт практической работы на электронных микроскопах.

П. П. БУДНИКОВ и А. С. БЕРКМАН

ПРОСТОЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОЙ, ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗ ВО ВЛАЖНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Применяемый для определения содержания сухого вещества и влажности суспензий пикнометрический способ основан на изменении веса суспензии, взятой в определенном объеме, в зависимости от соотношения в ней твердой и жидкой фаз. Получаемое по этому способу расчетным путем содержание сухого вещества и влаги всегда расходится с истинным значением этих величин. При этом расчетная влажность оказывается, как правило, завышенной, а содержание сухого вещества — заниженным; причем ошибка получается тем больше, чем плотнее суспензия. При проверке, проведенной на фарфоровой массе, находившейся в состоянии пластического теста, оказалось, что влажность, рассчитанная по известным формулам, превышала истинную на 20%, а содержание сухого вещества было занижено на такой же процент.

В результате специально поставленных исследований нами установлено, что отмеченные выше расхождения объясняются тем, что в применяемом пикнометрическом способе и

в связанных с ним расчетах не учитывается воздух, который в больших или меньших количествах всегда содержится во влажных материалах.

Правильная математическая связь между содержанием сухой, жидкой и газообразной составляющей материала, которая должна быть положена в основу соответствующих расчетов, выражается двумя следующими исходными уравнениями:

$$P = a + b, \quad (1)$$

$$V = V_{\text{ТВ}} + V_{\text{Ж}} + V_{\text{Г}} = \frac{a}{S} + \frac{b}{d} + V_{\text{Г}}, \quad (2)$$

где P — вес влажного материала, г; a и b — вес сухого вещества и вес жидкости, г; V , $V_{\text{ТВ}}$, $V_{\text{Ж}}$ и $V_{\text{Г}}$ — объемы влажного материала, сухого вещества (твердой фазы), жидкости и воздуха (газообразной фазы), см^3 ; S — истинный удельный вес сухого вещества, $\text{г}/\text{см}^3$; d — удельный вес жидкости, $\text{г}/\text{см}^3$.

Принимая d для воды равным единице и пренебрегая в целях упрощения расчетов поправкой на температуру, получим, решая уравнения (1)

и (2), следующие расчетные формулы для определения содержания сухого вещества:

$$\% a = \frac{S}{S-1} \cdot \frac{P-V+V_r}{P} \cdot 100, \quad (3)$$

$$\% b = \frac{(V-V_r)S-P}{S-1} \cdot \frac{100}{P}. \quad (4)$$

Решая исходные уравнения относительно V_r , получим:

$$V_r = V - \frac{P}{100 \cdot S} [100 + \% b (S-1)] \quad (5)$$

или

$$\% V_r = \frac{100 \cdot V_r}{V}. \quad (6)$$

Как видно из формулы (5), содержание воздуха в материале, которое необходимо учитывать в формулах (3) и (4), может быть установлено расчетным путем. При этом $\%b$ находят обычным методом высушивания.

Практическая проверка указанных формул, проведенная на одном из заводов, показала весьма близкое совпадение содержания сухого вещества и влажности, полученных расчетным путем и определенных способом высушивания (табл. 1).

Для массовых определений влажности и содержания сухого вещества целесообразно пользоваться готовыми таблицами, составленными для данного материала, имеющего известный удельный вес.

Для примера приводим выдержки из такой таблицы, составленной для фарфоровой массы, истинный удельный вес которой равен 2,6 (табл. 2).

Для проб материала, отбираемых в сосуд или обойму (в зависимости от консистенции) объемом 100 мл или более, взвешивание достаточно вести с точностью до 0,1 г. Соответственно этому таблицы следует составлять для таких же интервалов веса: 200,0; 199,9; 199,8 г и т. д.

Проведенные исследования показали, что содержание воздуха во влажном материале зависит от рода материала, его состава, а также от того, на какой установке происходит его обработка (массомялка, вакуум-пресс и т. д.). Для определенного материала, перерабатываемого на той или иной производственной установке, содержание воздуха практически является постоянной величиной (табл. 1). Поэтому определе-

Таблица 1

Результаты определения сухого вещества и влажности фарфоровой массы

Место отбора пробы	Содержание воздуха в массе %	Влажность массы, %		Расхождение	Содержание сухого вещества, %		Расхождение
		истинная	вычисленная		истинное	вычисленное	
Массомялка	2,42	22,90	23,03	+0,13	77,10	76,97	-0,13
»	2,31	23,00	23,03	+0,03	77,00	76,97	-0,03
»	2,06	22,20	22,03	-0,17	77,80	77,97	+0,17
Среднее	2,28			0,11			0,11
Вакуумная массомялка	0,56	23,14	23,16	+0,02	76,86	76,84	-0,02
То же	0,53	23,13	23,11	-0,02	76,87	76,89	+0,02
» »	0,49	23,15	23,10	-0,05	76,85	76,90	+0,05
» »	0,55	23,60	23,60	0,00	76,40	76,40	0,00
» »	0,56	23,70	23,70	0,00	76,30	76,30	0,00
» »	0,58	23,70	23,73	+0,03	76,30	76,27	-0,03
Среднее	0,54			0,02			0,02

Таблица 2

Таблица для расчета влажности и содержания сухого вещества

Вес 100 см ³ влажной массы, г	Уд. вес влажной массы г см ³	Влажность массы в %, при содер- жании в ней воздуха в количестве			Количество сухого вещества в % при содержании воздуха в массе, равном		
		0	1%	2%	0	1%	2%
200	2,000	18,75	17,94	17,12	81,25	82,06	82,88
199	1,990	19,16	18,34	17,52	80,86	81,66	82,48
198	1,980	19,57	18,75	17,93	80,43	81,25	82,07
197	1,970	19,99	19,16	18,34	80,01	80,86	81,66
196	1,960	20,41	19,58	18,75	79,59	80,42	81,25
195	1,950	20,83	20,00	19,17	79,17	80,00	80,83
194	1,940	21,26	20,42	19,59	78,74	79,58	80,41
193	1,930	21,70	20,85	20,01	78,30	79,15	79,99
192	1,920	22,13	21,29	20,44	77,87	78,71	79,56
191	1,910	22,58	21,73	20,88	77,42	78,27	79,12
190	1,900	23,03	22,17	21,32	76,97	77,83	78,68
150	1,500	45,83	44,75	43,67	54,17	55,25	56,33
149	1,490	46,56	45,47	44,38	53,44	54,53	55,62
148	1,480	47,30	46,20	45,10	52,70	53,80	54,90
147	1,470	48,04	46,94	45,83	51,95	53,06	54,17
146	1,460	48,80	47,69	46,57	51,20	52,31	53,43
145	1,450	49,57	48,45	47,33	50,43	51,55	52,67
144	1,440	50,35	49,22	48,09	49,65	50,78	51,91
143	1,430	51,14	50,00	48,86	48,86	50,00	51,14
142	1,420	51,94	50,79	49,65	48,06	49,21	50,35
141	1,410	52,75	51,60	50,44	47,25	48,40	49,56
140	1,400	53,57	52,41	51,25	46,43	47,59	48,75

ние V_r можно проводить один раз и в последующем эту величину лишь изредка проверять.

Предложенный способ определения содержащегося в материале воздуха представляет и самостоятельный интерес. Он позволяет весьма простым путем судить о степени обезвоздушивания массы и контролировать работу оборудования, используемого для вакуумизации различных материалов, находящихся как в пластичном состоянии, так и в суспендированном виде.

При проведении соответствующих определений для материалов, находя-

щихся в плотном пластичном состоянии, следует пользоваться жесткой обоймой, имеющей форму цилиндра с заостренными с одной стороны краями. При работе с суспензиями пробу следует наливать в стеклянный пикнометр или иной сосуд, имеющий известный объем.

В случае контроля влажности керамических или иных изделий, имеющих правильную форму, объем которых известен, или может быть легко замерен (например, в производстве кирпича), можно ограничиться взвешиванием свежизготовленного изделия без применения обоймы.

В. Н. СВЕЧНИКОВ и З. Д. ПАНЧЕНКО

ЩЕЛОЧНОЙ РАСТВОР ПИРОГАЛЛОЛА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ЦЕМЕНТИТА В СТРУКТУРЕ СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ

(Киевский политехнический институт)

При обычной обработке шлифов сталей и чугунов азотной и пикриновой кислотами (реактив Ижевского) феррит, цементит и фосфид не окрашиваются. Это затрудняет распознавание их при микроскопическом исследовании. Чтобы отличить эти составляющие друг от друга, применяются специальные реактивы, действие которых основано на образовании пленки окисла определенной толщины на поверхности разных структурных составляющих. Толщина пленки окисла определяет цвет окраски, который может изменяться от желтого до черного.

Хорошие результаты дает применение предложенного В. Н. Свечниковым щелочного раствора пирогаллола (1 часть 25%-ного раствора пирогалловой кислоты и 2 части 33%-ного раствора едкого натра). При травлении этим реактивом цементит окрашивается последовательно в оранжевый, красный и синий цвета, выявляясь с необходимой отчетливостью¹.

Нами была детально исследована возможность применения щелочного раствора пирогаллола для окрашивания цементита в структуре сталей, чугунов и фосфидной эвтектики. Составы изученных реактивов приведены в таблице.

№ состава	Состав реактива			Отношение пирогаллола к щелочи (по весу)
	пирогаллол, г	щелочь 30%-ная мл	вода мл	
1	1	5	30	1 : 1,87
2	1	5	20	1 : 1,87
3	1	8	8	1 : 3
4	1	10	60	1 : 3,75
5	1	10	40	1 : 3,75
6	1	10	10	1 : 3,75
7	1	15	9	1 : 5,62
8	1	20	40	1 : 7,5
9	1	20	20	1 : 7,5
10	1	20	—	1 : 7,5
11	1	30	30	1 : 11,25
12	1 часть 25%-ного раствора пирогаллола + 2 части 33%-ного раствора щелочи ¹			1 : 3,4

¹ Этот состав предложен В. Н. Свечниковым в 1930 г.

Исследование производилось на образцах сталей и чугуна, в которых содержалось повышенное количество марганца или фосфора. Действие каждого реактива исследовалось при различных температурах и разной продолжительности травления.

Проведенные опыты показали, что с повышением температуры резко уменьшается время, необходимое для получения определенного цвета окраски. Если при комнатной температуре для выявления цементита требуется 10 мин., то при температуре 60° — 1—2 мин., а при температуре кипения — 20—30 сек. Применяя последовательно травление пикриновой (или азотной) кислотой и щелочным раствором пирогаллола, можно различить все три структурные составляющие тройной фосфидной эвтектики, так как цементит окрашивается в темножелтый или коричневый цвет, продукты распада твердого раствора — в темносерый, а фосфид остается почти белым.

Оптимальными оказались составы № 6 и 12 (см. таблицу), т. е. те реактивы, в которых отношение веса пирогаллола к весу щелочи равно ~1 : 3,5.

Метод травления щелочным раствором пирогаллола очень прост. Чисто отполированный шлиф вносится в приготовленный раствор пирогаллола (в холодный, подогретый или кипящий), выдерживается в течение определенного времени, которое зависит от температуры и определяется по графику, затем быстро переносится под струю воды и промывается. После промывания шлиф быстро просушивается при помощи фильтровальной бумаги. Просушивание надо вести более осторожно, чем после обычного травления, так как окраска структурных составляющих легко снимается (шлиф несколько раз слегка прижимают к стопке фильтровальной бумаги, при этом он не должен скользить по ней).

При дифференцированном травлении отполированный шлиф сначала травится пикриновой или азотной кислотой, затем после промывания и просушки вторично травится щелочным раствором пирогаллола или сначала травится щелочным раствором пирогаллола, затем пикриновой кислотой.

В процессе исследований мы установили, что водные растворы соды всех концентраций от 3 до 30% включительно при кипячении в них шлифа за 1—2 мин. окрашивают фосфид в темнокоричневый цвет. Оптимальным для окрашивания фосфида при кипячении оказался 10%-ный раствор соды в воде².

¹ В. Н. Свечников, Вестник металлопромышленности, 5 (1930).

В. Н. Свечников, Труды центрального совета лабораторий металлопромышленности, вып. 1 (1930).

² При всех исследованиях мы пользовались дистиллированной водой.

Д. Г. КУРИЛЕХ и Д. Я. СИРОТЕНКО

К МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ
ПЕРВОГО РОДА В ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННЫХ
И ЗАКАЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЯХ

(Днепропетровский государственный университет)

Для определения остаточных напряжений первого рода существует два метода: механический [1, 2] и рентгенографический [3, 4].

Недостатком рентгенографического метода измерения остаточных напряжений первого рода в металлических изделиях и конструкциях является его невысокая точность в тех случаях, когда с исследуемой детали нельзя получить рентгенограмму с резкими интерференционными линиями. Так, при исследовании мелкозернистой отожженной малоуглеродистой стали этим методом можно определять остаточные напряжения с точностью $\pm 1,5$ — 2 кг/мм². В случае же испытания сталей, подвергнутых холодной пластической деформации или закалке, точность определений падает в 4—5 раз.

Настоящая работа имела целью найти условия проведения рентгеновского исследования, обеспечивающие получение повышенной точности измерения напряжений первого рода.

Для опытов были взяты две тонкостенные трубы из стали хромансиль диаметром 37,2 мм с толщиной стенки 1,7 мм. Одна из труб подвергалась холодной пластической деформации до 67% (протяжка давлением), другая — закалке с 890° в воде. Остаточные напряжения измерялись механическим и рентгенографическим методами.

Для измерения тангенциальных и осевых остаточных напряжений механическим методом от каждой трубы отрезали три кольца шириной $5 \pm 0,1$ мм и три полоски шириной 5 мм и длиной 100 мм (после замера кривизны стенки трубы).

Слой металла удалялись с внутренней стороны стенки трубы растворением образца в смеси соляной и азотной кислот.

Диаметры трубы и стрела прогиба полосок измерялись индикатором с точностью до 0,005 мм [5]. При такой точности измерения погрешность определения напряжений на внешней поверхности стенки трубы не превышала ± 2 — 3 кг/мм². В холоднодеформированной трубке напряжения оказались равными: осевые $+118$ кг/мм², тангенциальные $+37$ кг/мм²; в закаленной трубке: осевые— 29 кг/мм², тангенциальные— 24 кг/мм².

Рентгенографически напряжения определялись по изменению постоянной кристаллической решетки. Для этого снимались рентгенограммы с патрубков длиной 300 мм. Рентгенографирование производилось в кобальтовом излучении при напряжении на трубке 35 кВ и силе тока 10 ма методом обратной съемки с серебряным эталоном.

Чтобы определить отдельно осевые и тангенциальные напряжения, рентгенограммы снимались сначала с целого патрубка, затем с разрезанного по образующей и, наконец, с кольца, отрезанного от патрубка.

Данные, полученные рентгенографическим и механическим методами, сопоставлялись между собой.

Рентгенограммы снимались в обычных камерах для обратной съемки на плоскую и на изогнутую в виде цилиндра пленку. На рис. 1 приведены схемы получения рентгенограмм. Тубус был постоянной длины — 50 мм с щелями различных размеров (см. таблицу). Рентгенограммы снимались с фокусировкой и без нее. Расстояние от образца до пленки равнялось 80—85 мм.

Ввиду того что в результате холодной пластической деформации и закалки линия (310) была сильно размыта, ее смещение на рентгено-

грамме измерялось линейкой с ценой деления 0,5 мм и микрофотографированием.

Микрофотографирование производилось на микрофотометре МФ-1.

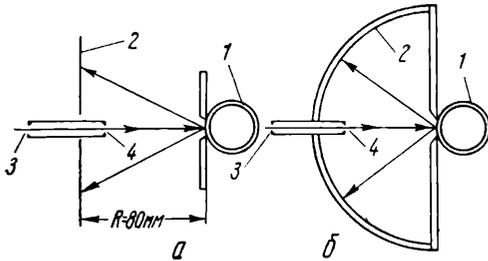


Рис. 1. Схемы методов обратной съемки: а — на плоскую пленку; б — на цилиндрическую пленку; 1 — образец трубы; 2 — пленка; 3 — первая щель; 4 — вторая щель

На рентгенограмме между симметричными линиями (310) наносились царапины ножками циркуля с постоянным раствором, равным А мм. Затем линии фотометрировались до нанесенных царапин.

Расстояние между интерференци-

онными кольцами L определялось по формуле:

$$L = \frac{a + b}{K} + A, \quad (1)$$

где а и б — расстояния от максимумов интенсивности до царапины

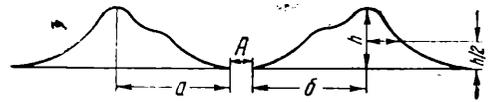


Рис. 2. Кривая микрофотометрирования рентгенограммы

(рис. 2); К — коэффициент увеличения микрофотометра.

Величина напряжений вычислялась из соотношения:

$$\sigma_1 + \sigma_0 = \frac{E}{\mu} \frac{\Delta L}{4L} \sin 4\vartheta \operatorname{ctg} \vartheta, \quad (2)$$

где E — модуль упругости стали (23 · 10³ кг/мм²); μ — коэффициент Пуассона (0,28); σ₀ и σ₁ — осевые и тангенциальные напряжения соответственно; ΔL = L₁ — L₂ (здесь L₁ и L₂ — расстояния между интерфе-

Остаточные напряжения, измеренные рентгенографическим методом
(первая строка^a — результаты, полученные при измерении линейкой, вторая — при измерении фотометром)

Условия съемки рентгенограммы						Напряжения, кг. мм ²	
пленка	форма щели и ее размеры*, мм					тангенциальные	осевые
	круглые		плоские				
	d ₁	d ₂	h	b	R		
Плоская	0,6	0,8	—	—	80	55 ± 1 22 ± 11	72 ± 15 85 ± 11
Плоская (съемка с фокусировкой)	0,8	0,8	—	—	80	29 ± 13 28 ± 11	81 ± 13 114 ± 10
Плоская	—	—	0,5 1,3	1,8 0,2	80	40 ± 13 35 ± 9	79 ± 13 98 ± 9
Цилиндрическая	0,6	0,8	—	—	85	24 ± 12 42 ± 9	125 ± 12 109 ± 9
Цилиндрическая	—	—	0,5 1,8	1,3 0,2	85	28 ± 11 47 ± 7	94 ± 11 111 ± 7

* d₁ и d₂ — диаметры первой и второй щелей соответственно.

ренционными линиями для напряженного образца и разрезанного, в котором напряжения сняты).

При излучении $Co \gamma_{K\alpha}$ для плоскости (310) Fe- α , угол $\theta = 80^\circ 37' 20''$. При $R = 80$ мм и $\Delta L = 1$ мм

$$\sigma_1 + \sigma_0 = 38,4 \text{ кг/мм}^2.$$

Если линии на рентгенограмме резкие, то расстояние между ними определяется с точностью $\pm 0,1$ мм и, следовательно, точность измерения остаточных напряжений будет $\pm 3,8$ кг/мм². Если же линии широкие и размытые, то расстояние между ними можно определить только с точностью до $\pm 0,3 \div 0,4$ мм и точность измерения остаточных напряжений значительно понижается до $\pm 11 \div 15$ кг/мм².

Известно, что при прочих равных условиях съемки ширина интерференционных максимумов на рентгенограмме зависит от размеров щелей. Если при съемке на цилиндрической и плоской пленках подобрать оптимальные размеры щели и измерение между интерференционными максимумами произвести по предложенному нами способу (по максимумам микрофотограмм), то точность измерения напряжений повысится. Так как погрешность измерения расстояний между линиями при микрофотографировании не превышает $\pm 0,15 \div 0,3$ мм, то мак-

симальная ошибка при измерении не будет больше $\pm 11,5$ кг/мм², т. е. в этом случае точность измерений повысится на 20—40%.

В таблице приведены величины остаточных напряжений в холоднодеформированной трубе, измеренные рентгенографическим методом, при разных условиях съемки и способах измерения расстояния между интерференционными максимумами. При механическом методе исследования тангенциальные напряжения оказались равными 37 ± 3 , а осевые 118 ± 3 кг/мм². Аналогичные результаты получены для трубы, подвергавшейся закалке.

Выводы

1. Путем фокусировки и подбора оптимальных размеров щели можно добиться некоторого повышения резкости линий на рентгенограмме. Наибольшая резкость линий достигается при съемке рентгенограммы на цилиндрическую пленку.

2. При использовании метода микрофотометрирования можно повысить точность измерения напряжений на 15—25% по сравнению со случаем измерения линейкой (компаратор не дает никаких преимуществ).

3. Применение предлагаемого метода повышает точность измерений напряжений на 20—40%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Калакуцкий, Исследование внутренних напряжений в чугуне и стали, С. Петербург (1888).
2. Н. Давиденков, Журнал технической физики, вып. 1, том. 1 (1931).
Н. Давиденков и Е. Шевандин, Журнал технической физики, 9 (1939).
3. Г. Аксенов, Журнал прикладной физики, 6, 3 (1929).
4. М. П. Желдак, Г. В. Курдюмов, А. Протопопов, Заводская лаборатория, III, 7 (1934).
5. Г. Аксенов и Д. Курилев, Журнал технической физики, сборник статей (1947).

П. С. СОКОЛОВ

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАГРАММ ИСТИННЫХ НАПРЯЖЕНИЙ¹

Определение истинных характеристик прочности и пластичности металлов, дающих при растяжении шейку, встречает трудности главным образом потому, что современные испытательные машины не позволяют получить нужных для этого данных. Между тем, знание именно этих характеристик позволило бы установить более тесную связь между механическими свойствами металлов и поведением в работе деталей машин и элементов конструкции [1].

Нами был предложен прибор² с неконтактным принципом измерения и фотоэлектрическим управлением для автоматической записи кривой растяжения в координатах «усилие — наименьший диаметр образца». По этому принципу построен упрощенный вариант такого прибора для полуавтоматической записи кривой «усилие — наименьший диаметр образца» ($P-d$). Прибор устанавливается на машине типа ИМ-4Р и не исключает возможности записывать также и диаграмму «усилие — абсолютное удлинение образца» ($P-\Delta l$).

Схема прибора и методика записи диаграмм $P-d$

Прибор (рис. 1) состоит из осветителя 1 с точечным источником света 2 и линзой, дающей параллельный пучок света, оптических систем 3 и 4, служащих объективом и оку-

ляром и шторок 5, установленных в фокальной плоскости объектива.

Одна из шторок кинематически связана с барабаном пишущего механизма испытательной машины и приводится в движение от махович-

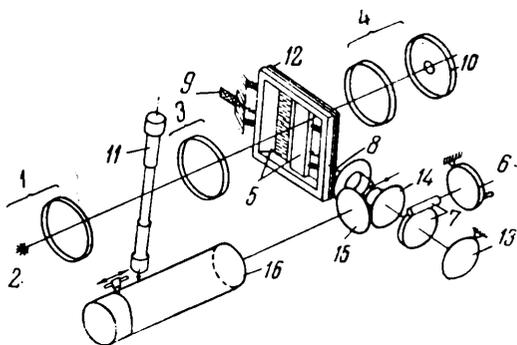


Рис. 1. Принципиальная схема прибора для непрерывной записи диаграммы «усилие — наименьший диаметр образца»

ка 6 через червячную пару 7 и винт 8. Кроме того, обе шторки могут одновременно перемещаться с помощью винта 9 без изменения расстояния между ними. Такое устройство необходимо для того, чтобы иметь возможность держать изображение образца между шторками, так как в начальный период деформации изображение несколько «блуждает» по экрану вследствие недостаточной центрировки образца в захватах машины. Для удобства наблюдения и лучшего совмещения глаза с оптической осью прибора, за окуляром помещена диафрагма 10 с узким отверстием.

Принцип действия прибора заключается в следующем. Испытуе-

¹ В порядке обсуждения.

² П. С. Соколов, Авторское свидетельство № 92502.

мый образец 11 освещается параллельным пучком света от осветителя; оптическая система 3 дает двухкратное увеличение изображения

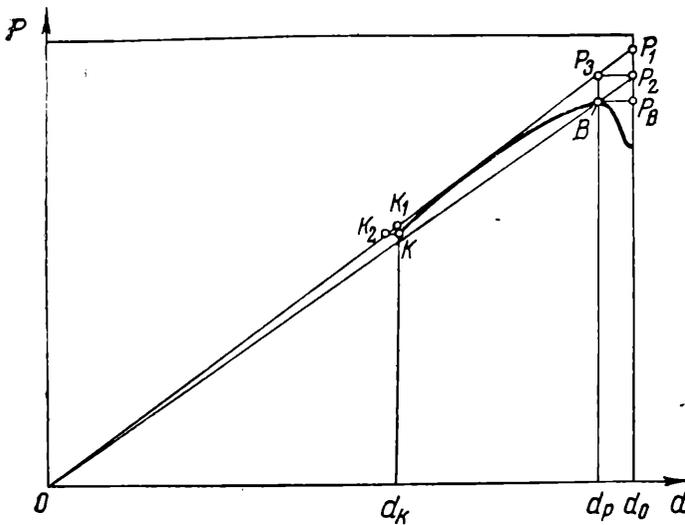


Рис. 2. Типичная индикаторная диаграмма растяжения в координатах «усилие — наименьший диаметр образца»

образца на матовом экране 12, находящемся в фокальной плоскости объектива. Изображение, в свою очередь, рассматривается через окуляр 4.

Если совмещать края шторок с контуром изображения образца, то ширина щели будет пропорциональна диаметру образца. И если сдвигать шторки соответственно уменьшению наименьшего диаметра образца в процессе его растяжения, то изменение ширины щели будет пропорционально изменению наименьшего диаметра образца.

Передавая это изменение на вращение барабана пишущего механизма, вдоль образующей которого движется перо силоизмерительного механизма машины, мы получаем запись кривой растяжения в координатах $P-d$.

Запись кривой осуществляется следующим образом. После установки образца в захваты машины и приложения небольшой нагрузки включается источник света. С помощью маховичка 6 и винта 9 сдвигаются шторки так, чтобы между ними и изображением образца на экране проникло наименьшее, заметное на глаз, количество света

в виде красной линии спектра. Таким образом, замерялся начальный диаметр образца d_0 , величину которого можно прочесть по шкалам прибора (грубой 13 и точной на маховичке 6). Затем включаются барабан пишущего механизма и нагружающий механизм машины (кинематическая цепь, идущая к барабану от привода машины, предварительно разрывается).

По мере изменения диаметра образца в процессе его нагружения между шторками и изображением образца на экране начнет проникать большее количество света. Поэтому необходимо, наблюдая в окуляр, непре-

рывно с помощью винта 9 и маховичка 6 держать изображение между шторками, не допуская образования зазора больше установленного при первоначальном замере образца (0,005—0,010 мм). Так как рамка с обеими шторками перемещается независимо от кинематической связи левой шторки с барабаном, то, следовательно, перемещение левой шторки от маховичка 6 будет пропорционально изменению диаметра образца. Это перемещение с помощью конических шестерен 14 и 15 передается на барабан 16, на котором записывается диаграмма растяжения. Процесс измерения диаметра образца происходит непрерывно вплоть до момента его разрыва.

Полученная диаграмма растяжения (рис. 2) легко может быть перестроена в диаграмму истинных напряжений. На рис. 3 показаны диаграммы истинных напряжений³ в координатах $S-\psi$ и $S-\varepsilon$ (где $\varepsilon = \ln \frac{1}{1-\psi}$), полученные перестроением диаграммы $P-d$. Масштаб диаграммы рис. 2 по оси деформа-

³ Геометрическое упрочнение не учитывалось.

ций (400 : 1) устанавливался по передаточному отношению кинематической цепи и увеличению оптической системы прибора.

При первоначальной настройке прибор наименьший диаметр образца замерялся микрометром с ножевыми губками, а соответствующий ему раствор шторок контролировался плоско-параллельными плитками. Точность измерения диаметра образца составляет 0,005—0,010 мм. Применяющийся образец показан на рис. 4 (его рабочая длина ограничивалась параметрами оптической системы).

Диаграмма $P - d$

На диаграмме растяжения $P - d$ (рис. 2) отмечаются все те характерные точки и участки, которые свойственны и диаграмме $P - \Delta l$. Физические процессы, про-

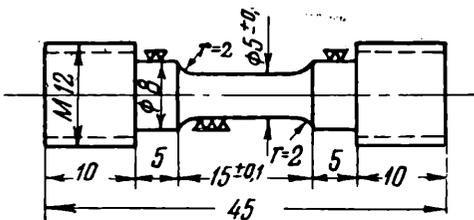


Рис. 4. Эскиз разрывного образца

ходящие в пределах каждого участка, были подробно описаны ранее [2, 3]. Мы остановимся лишь на геометрических свойствах диаграммы.

На рис. 5 в уменьшенном по оси деформаций масштабе представлены диаграммы растяжения некоторых материалов. Диаграммы $P - d$, в отличие от диаграммы $P - \Delta l$, имеют общее характерное свойство, заключающееся в том, что конечные участки их стремятся в общую точку с координатами $P = 0$ и $d = 0$.

Для анализа других свойств диаграммы рассмотрим рис. 2, на котором представлена типичная кривая растяжения в координатах $P - d$ для сталей, образующих при растяжении шейку. За начало координат здесь принята точка 0 ($P = 0, d = 0$).

Проведем из начала координат касательную к кривой до ее пересечения с перпендикуляром в точке d_0 , соответствующей начальному диаметру образца. Отсекаемая касательной ордината будет P_1 . Затем из начала координат проводим через точку $B (P_B, d_p)$ секущую, от-

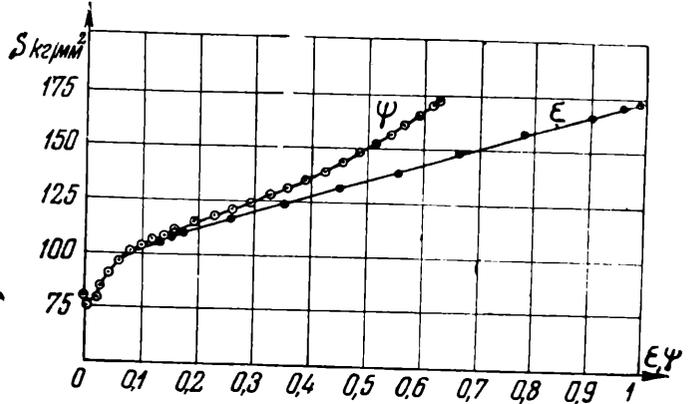


Рис. 3. Диаграммы истинных напряжений улучшенной стали марки 30ХГСА

секающую на том же перпендикуляре ординату P_2 . Из точки d_p на оси абсцисс восстанавливаем перпендикуляр до пересечения его с касательной в точке с ординатой P_3 . Тогда из построения следует:

$$P_2 = P_B \frac{d_0}{d_p} \tag{1}$$

и

$$P_3 = P_1 = \frac{d_p}{d_0} P_B \tag{2}$$

где d_0 — начальный диаметр образца; d_p — минимальный диаметр, соответствующий равномерной деформации; P_B — нагрузка, соответствующая d_p .

Установлено, что в пределах ошибки опыта $P_2 = P_3$, независимо от величины равномерной деформации. На основании этого из уравнений (1) и (2) получим:

$$\frac{P_1}{d_0^2} = \frac{P_B}{d_p^2}$$

или

$$\frac{P_1}{F_0} = \frac{P_B}{F_p} = S_B \tag{3}$$

где F_0, F_p — площади поперечного сечения образца (начальная и соответствующая равномерной деформации); S_B — истинный предел прочности.

Соотношение (3) выражает второе свойство кривой деформации $P-d$: касательная к кривой растяжения $P-d$, проведенная из начала координат, пересекает на перпендикуляре, восстановленном при начальном диаметре d_0 , отрезок соот-

колеблется от 16,0 до 19,6%. Эта разница объясняется трудностью определения ψ_B вследствие отсутствия на кривых деформации достаточно острого максимума.

Указанное свойство кривых $P-d$ позволяет с помощью простого приема (проведение из начала координат касательной к кривой растяжения) определить истинный предел прочности и величину равномерной деформации.

Точка на кривой растяжения, отвечающая равномерной деформации, найденная указанным выше методом, лежит всегда на восходящей ветви кривой, что хорошо согласуется с выводами других исследователей [3, 4].

Исходя из свойств кривых $P-d$, можно рекомендовать метод определения истинного предела прочности S_B по координатам точки разрыва (P_K, d_K). Так как диаметр образца, замерен-

ный после разрыва, всегда немного меньше диаметра в момент разрыва, то точка K (см. рис. 2) ложится несколько левее и, как правило, на касательную к кривой (точка K_2). Если теперь провести из начала координат прямую через точку K_2 (P_K, d_K) до пересечения ее с перпендикуляром к оси абсцисс при начальном диаметре d_0 , то она отсечет на этом перпендикуляре ординату P_1 . Но, согласно уравнению (3), $\frac{P_1}{F_0} = S_B$.

Как видно из рис. 5, концы кривых растяжения очень мало снижаются по отношению к касательным. Поэтому точку K , соответствующую моменту мгновенного разрыва, практически можно считать совпадающей с точкой K_1 на касательной. Тогда получим

$$P_1 = P_K \frac{d_0}{d_K}. \quad (4)$$

Подставив это выражение в уравнение (3) и сделав преобразо-

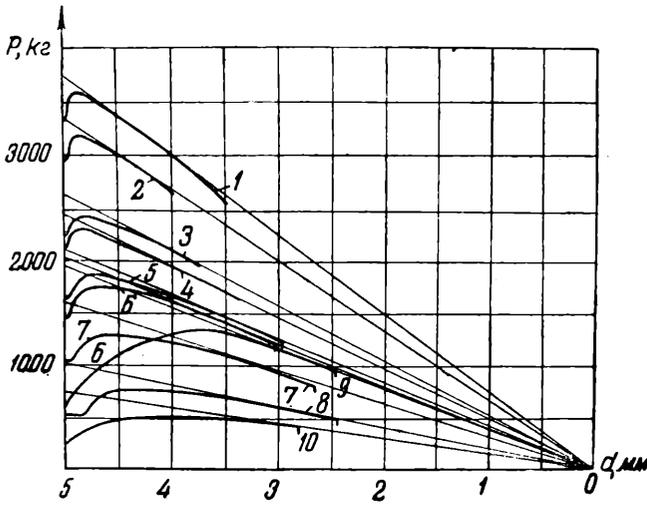


Рис. 5. Индикаторные диаграммы растяжения:

1 — закаленная сталь 18XНМА, 2 — закаленная Cr-Ni-сталь, 3 — улучшенная Cr-Ni-сталь, 4 и 5 — улучшенная сталь марки 18XНМА, 6 — улучшенная сталь марки 30Х1СА, 7 — улучшенная сталь марки Ст. 5, 8 — сталь марки Ст. 2 в отожженном состоянии, 9 — аустенитная сталь, 10 — отожженная медь

ветствующий такому усилию, отношение которого к начальной площади сечения образца дает истинный предел прочности.

В исследованных нами сталях начало образования шейки практически совпадает с максимумом нагрузки; исключение составляет лишь аустенитная сталь, у которой на грузка, соответствующая началу образования шейки, оказалась на 3% ниже максимальной. Следует заметить, что если разница между максимальной нагрузкой и нагрузкой, соответствующей равномерной деформации, для исследованных материалов близка к нулю, то разница между деформацией, соответствующей максимальной нагрузке, и равномерной деформацией может достигать до нескольких процентов. Например, для стали Ст. 5, закаленной и отпущенной при 700° , равномерная деформация $\psi_p = 17,5\%$, а ψ_B , отвечающая максимальной нагрузке, определенной по диаграмме,

вание, получим формулу для определения истинного сопротивления разрыву⁴:

$$S_K = S_B \frac{d_0}{d_K}$$

или

$$S_K = \frac{S_B}{\sqrt{1 - \psi_K}} \quad (5)$$

Из формулы (5) следует, что когда $\psi_K = 0$, истинное сопротивление разрыву $S_K = S_B = \sigma_B$, где σ_B —

В таблице приведены результаты вычислений значений S_K по формуле (5) для ряда материалов и сопоставлены ошибки, получаемые при расчете по формуле (5) и по формулам, предложенным ранее [1, 6, 7].

Из таблицы видно, что расчеты по формуле М. П. Марковца дают одинаковые отклонения как от наших экспериментальных данных, так и от данных других авторов. Это свидетельствует о справедливости результатов, полученных описанным

Сравнение опытных и вычисленных значений истинного сопротивления разрыву по данным Н. Н. Давиденкова, М. П. Марковца, И. И. Тарасенко и автора

Материал и его состояние	ψ_p , %	ψ_K , %	S_B , кг/мм ²	S_K из опыта, кг/мм ²	S_K по формуле (5), кг/мм ²	Ошибка в % по формуле				Источник
						автора	Марковца	Чиппенко	Тарасенко	
Сталь 18ХНМА. Закалка и отпуск 400°	3,6	52,3	142,0	203,5	205,5	+1,0	+14,7	+41,7	+18,9	По данным автора
Ст. 5. Закалка и отпуск 600°	16,0	68,3	92,0	162,0	163,0	+0,6	+5,6	+19,1	+10,9	То же
Сталь 18ХНВА. Закалка и отпуск 500°	5,1	62,2	122,2	197,5	198,5	+0,5	+8,1	+44,0	+19,0	»
Сталь 30ХГСА. Закалка и отпуск 650°	12,7	64,4	104,2	173,0	174,5	+0,9	-1,4	+24,8	+14,2	»
Медь отожженная	25,3	68,1	34,0	60,0	60,0	0	-6,7	-1,0	+1,8	[1]
Сталь 18ХНВА. Закалка и отпуск 170°	3,7	57,2	139,2	210,0	213,0	+1,4	+11,9	+12,8	+20,0	[1]
Сталь ЭИ69, отожженная при 820°	14,3	41,8	75,9	98,0	99,3	+1,3	+3,1	+6,6	+7,1	[1]
Дюралюминий	13,0	33,0	49,0	60,5	60,0	-0,8	+0,8	+1,5	+2,5	[8]
Латунь С59	23,9	41,0	60,2	75,3	78,9	+4,1	+1,7	-2,9	+1,1	
Бронза БАЗ	4,6	24,4	82,4	97,3	94,8	-2,6	+7,4	+5,3	+1,3	
Конструкционная сталь. Закалка и отпуск 600°	6,5	69,4	78,1	144,6	141,2	-2,3	-2,3	+45,5	+14,3	[6]
Алюминий	2,7	72,7	14,0	26,9	26,8	-0,4	+0,4	+73,5	+14,9	
Среднее отклонение						+0,3	+3,7	+25,0	+11,0	
Максимальные отклонения						+4,1	+14,7	+73,5		
						-2,6	-6,7	-2,9	+20,0	

условный предел прочности. Этот предельный случай соответствует разрушению материалов в хрупком состоянии. Формула (5), в отличие от формул других авторов [1, 5], более универсальна и не содержит эмпирических коэффициентов.

⁴ Строго говоря, S_K не является истинным сопротивлением разрыву при одноосном растяжении вследствие наличия после образования шейки трехосного растяжения.

выше методом. Данные таблицы говорят также о том, что истинные сопротивления разрыву S_K , вычисленные по формуле (5), лучше согласуются с опытами, чем значения S_K , полученные по другим формулам.

Выводы

1. Разработана принципиальная схема прибора для записи диаграм-

мы растяжения в координатах «усулие — наименьший диаметр образца».

2. Найденны некоторые свойства диаграммы $P-d$, позволившие дать метод определения истинного предела прочности и равномерной

деформации по координатам точки разрыва образца (P_K, d_K).

3. Предложена формула для определения истинного сопротивления разрыву металлов, справедливая для любой степени равномерной деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Марковец, Диаграммы истинных напряжений и расчет на прочность, Оборонгиз (1947).
2. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. II, гл. IX, стр. 490 (1941).
3. Г. Н. Колесников, В. А. Павлов, Э. С. Яковлева и М. В. Якутович, Журнал технической физики, XIX, вып. 1, 62 (1949).
4. К. К. Лихарев, Заводская лаборатория, XV, 11, 1343 (1949).
5. С. Л. Жуков, Заводская лаборатория, XIII, 10, 1245 (1947).
6. И. И. Тарасенко, Заводская лаборатория, XVII, 7, 865 (1951).
7. А. И. Чипиженко, Заводская лаборатория, XIV, 12, 1469 (1948).
8. Н. Н. Давиденков, Некоторые проблемы механики материалов, Лениздат (1943).

Б. Н. УГОЛЕВ

О МЕТОДЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ДРЕВЕСИНЕ¹

(Центральный научно-исследовательский институт механической обработки древесины)

В связи с повышением требований к древесине как конструкционному и поделочному материалу возникает необходимость изучения остаточных напряжений, образующихся в результате сушки и сохраняющихся после выравнивания влажности по сечению доски. В то время как остаточные напряжения в металлах изучены в достаточной мере, количественное определение напряжений в древесине, насколько нам известно, до сих пор не производилось.

В основу исследования положен метод определения осевых напряжений в телах вращения цилиндрической формы, предложенный Н. Н. Давиденковым [1].

Наибольший интерес представляет установить величину остаточных напряжений, действующих в доске по оси Y (рис. 1). Эти напряжения определяются по изменениям

длины отдельных слоев² секции D после ее раскрытия.

Для перехода от замеренных деформаций к напряжениям нельзя пользоваться имеющимися в литературе усредненными данными о величине модуля упругости E . Боль-

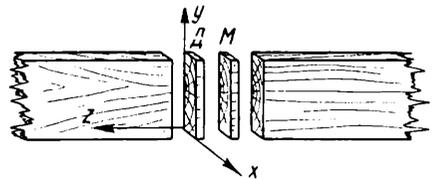


Рис. 1. Схема отбора образцов для исследования

шой диапазон изменения модуля упругости даже в пределах одной древесной породы, а также анизотропия древесины заставляет устанавливать величину модуля для каждого слоя данной секции. На-

¹ Настоящая работа выполнена автором под руководством Н. Н. Чулицкого.

² Не следует смешивать с понятием «годовой» слой.

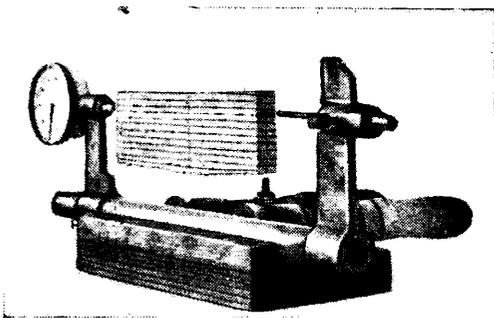
пряженное состояние секции в первом приближении принимается как линейное, и искомые напряжения вычисляются по формуле:

$$\sigma = E \varepsilon, \quad (1)$$

где E — модуль упругости данного слоя; ε — относительная деформация слоя.

Остаточные напряжения определяются в досках из древесины хвойных пород толщиной от 30 мм и шириной 120—200 мм, высушенных до любой влажности. Из доски выпиливаются две средние секции (см. рис. 1), одна из которых (D) служит для определения деформаций, вторая (M) — для определения модуля упругости. Вырезанные секции для выравнивания влажности по сечению и приобретения равновесной (устойчивой) влажности в течение 1—2 суток выдерживаются в помещении, в котором предполагается проведение дальнейших испытаний.

После выравнивания влажности производится разметка секции D . Для этого в поперечное сечение сек-



ции вписывается прямоугольник, который делится на ряд полосок — слоев толщиной 4 мм. Каждый слой маркируется порядковым номером (рис. 2). На торцах секции для каждого слоя делаются наколы диаметром 1,0 мм и глубиной 1,5—2,0 мм.

Начальная длина слоев (до раскроя секции) измеряется индикаторной скобой. Наконечник штифта индикатора, как и второй контакт скобы, представляет собой острие длиной 1,0 мм с диаметром основания 0,8 мм и заплечиками диаметром 3,0 мм. При измерении в углубле-

ния наколов вводятся осгрия (заплечики препятствуют их внедрению в древесину) и секция принимает положение, показанное на рис. 2. Наколы обеспечивают постоянство мест измерения при повторных замерах длины слоев.

При измерении фиксируется разница между действительной длиной слоя и установочным размером

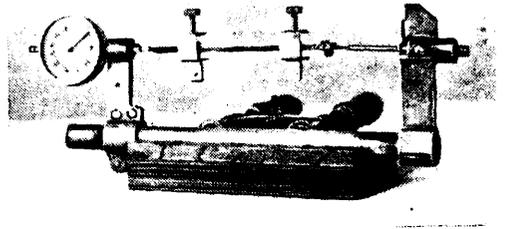


Рис. 3. Измерение конечной длины выпрямленного слоя

(установочный размер равен расстоянию между заплечиками контактов при положении стрелки индикатора на нулевом делении шкалы). Установочный размер выбирается с таким расчетом, чтобы он оставался постоянным при всех промерах слоев данной секции. Точность производимых отсчетов по индикатору составляет $\pm 0,005$ мм. После промера начальной длины всех слоев секция раскраивается раскалыванием вдоль волокон. Сначала отделяется первый и последний (по нумерации) слой, затем второй и предпоследний и т. д.

В результате раскроя секции слои оказываются заметно изогнутыми. Выпрямление слоев легко осуществляется в специальной струбине (рис. 3), после чего измеряется их окончательная длина. Относительная деформация ε определяется с точностью до 10^{-5} по разнице отсчетов при первом и втором измерении каждого слоя. Затем измеряется их фактическая толщина. Продолжительность всех операций по измерению деформаций слоев одной секции не превышает 30—40 мин.

Модуль упругости E определяется при испытании на изгиб. Образцы для испытания выпиливаются из

секции M и имеют высоту (в направлении оси X) 8—10 мм. Остальные размеры образца определяются размерами секции.

Схема установки для испытания показана на рис. 4. Испытуемый об-

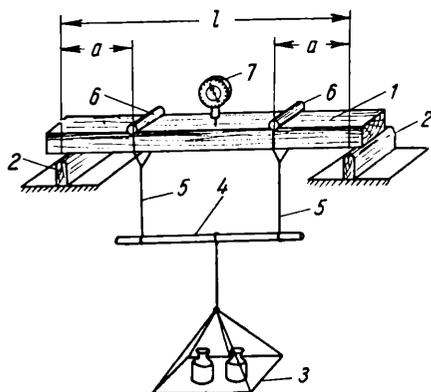


Рис. 4. Схема установки для определения модуля упругости

разец 1 помещается на опоры 2. Нагрузка, находящаяся на площадке 3, передается на образец посредством траверсы 4, тяг 5 и полых валиков 6. Расстояние между опорой и нажимным валиком принимается равным четверти пролета.

Размеры образца не позволяют осуществлять измерение прогибов по нейтральной линии прибором, укрепленным на самом образце. Поэтому стрела прогиба измеряется индикатором 7, штифт которого соприкасается с верхней плоскостью образца. При таком способе измерения прогибов возможны искажения, обусловленные деформацией смятия древесины у опор. Возможность появления таких деформаций предотвращается помещением металлических прокладок между опорой и образцом. Образец нагружается ступенчато; нагрузка меняется через 0,25 кг [2].

После приложения очередной нагрузки по индикатору производится отсчет с точностью до 0,01 мм. Образец нагружают до момента явного нарушения пропорциональной зависимости между напряжениями и деформациями (обычно используют 7—8 ступеней нагрузки). Наименьшая прилагаемая нагрузка (первая ступень) вместе с весом площадки,

валиков и пр., включая усилие пружины индикатора, принимается за начальное нагружение (обжим).

Для каждой четной ступени нагрузки вычисляют модуль упругости с точностью до 100 кг/см² по известной формуле³

$$E = \frac{Pa(3l^2 - 4a^2)}{2bh^3f}, \quad (2)$$

где P — половина нагрузки, соответствующей данной ступени без нагрузки на обжим; b — ширина образца; h — высота образца; f — прогиб, соответствующий данной ступени нагружения, без прогиба при обжиме.

По полученным значениям E для отдельных ступеней нагрузки вычисляется среднее значение модуля упругости каждого образца секции.

Эпюра напряжений строится следующим образом. На отрезке, соответствующем толщине доски, откладываются значения фактической толщины слоев. На ординатах диаграммы, абсциссами которой служат средние линии слоев, откладываются относительные деформации. По полученным точкам строится кривая $\epsilon = f(x)$ — пунктирная линия на эпюрах рис. 5 и 6.

В нижней (вспомогательной) части диаграммы на отрезке, также соответствующем толщине доски, откладываются высоты образцов, служивших для определения E . На ординатах, соответствующих средним линиям образцов, откладываются значения E . По полученным точкам линейным интерполированием находят значения E , соответствующие абсциссам средних линий всех слоев секции D .

На основании данных о величине ϵ и E для каждого слоя по формуле (1) определяются напряжения. Величины напряжений откладываются на ординатах верхней части диаграммы. Полученные точки соединяются плавной кривой (сплошная кривая на эпюрах рис. 5 и 6).

³ Расчеты показывают, что использование формул прямого бруса для вычисления модуля упругости в изогнутых образцах не вызывает существенных погрешностей.

Однако полученная таким образом эпюра напряжений не удовлетворяет условиям равновесия. Нулевая линия эпюры оказывается смещенной вследствие того, что при

линии (см. рис. 5 и 6, на которых квадратными точками для слоев 6 и 7 показана величина поправок). Это позволяет не определять поправки экспериментально и сразу

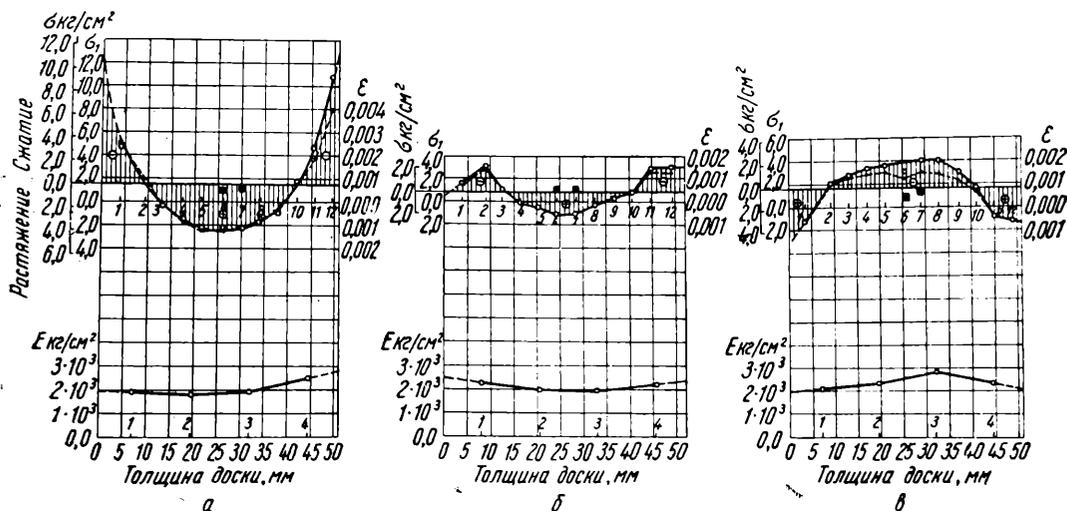


Рис. 5. Изменение остаточных напряжений на разных этапах обработки доски тангенциальной распиловки:

а — до обработки, б — после 8-час. обработки, в — после 23-час. обработки

выпрямлении слоев под действием сравнительно небольших прижимных усилий возникает дополнительная деформация⁴, увеличивающая истинную длину слоев.

Величину поправки, на которую смещена нулевая линия, можно определить экспериментальным путем. Конечную длину срединных слоев секции измеряют дважды: без струбцины и со струбциной. Практически срединные слои не изогнуты, и обнаруживаемая разница в их длине обуславливается только действием прижимных усилий. Выразив эту разницу в относительных величинах и умножив ее на соответствующее значение E , находят величину поправки.

Опыты показали, что величина поправки практически постоянна для всех слоев секции. В построенных эпюрах (около 150) величина экспериментально найденных поправок достаточно точно отвечала необходимому для соблюдения условий равновесия перемещению нулевой

переносить нулевую линию в положение, соответствующее условиям

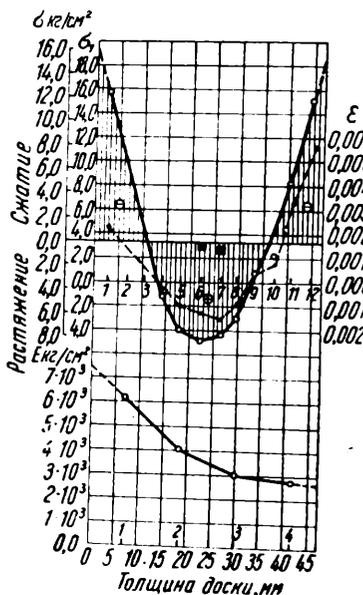


Рис. 6. Эпюры остаточных напряжений для доски радиальной распиловки

равновесия, как рекомендует Н. Н. Давиденков [1, 4, 5].

Соответственно новому положению нулевой линии переносится и

⁴ Коэффициент поперечной деформации и при сжатии поперек волокон в радиальном направлении составляет для сосны 0,8 [3].

шкала напряжений. Искомые напряжения определяются по второй (левой) шкале.

Описанным способом можно определять остаточные напряжения в досках как тангенциальной, так и радиальной (или близкой к ней) распиловки. Если в первых величина модуля упругости сравнительно мало изменяется по толщине доски (рис. 5), то для вторых характерно резкое изменение модуля (рис. 6). Точность определения напряжений составляет 9--10%.

Остаточные напряжения в древесине можно полностью снять, обработав ее воздухом при повышенной температуре и влажности. Эпюры,

представленные на рис. 5^{*}, отражают напряженное состояние древесины на разных этапах обработки. Эпюра *в* свидетельствует о появлении напряжений обратного знака при излишней продолжительности обработки.

Проведенное исследование показало, что для определения остаточных напряжений в древесине может быть использован метод Н. Н. Давиденкова [1] с некоторыми дополнениями, необходимость которых обусловливается специфическими свойствами этого материала.

* Эпюры построены для одной и той же доски сечением 50 × 150 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Давиденков, Заводская лаборатория, VI, 8, 987 (1937).
2. — ОСТ НКЛес 250. Методы физико-механических испытаний древесины, стр. 32, Стандартгиз, (1949).
3. Н. Л. Леонтьев, Информационный листок ЦНИИМОД № 27, 172 (1949).
4. Н. Н. Давиденков, Заводская лаборатория, IV, 6, 688 (1935).
5. Н. Н. Давиденков, Заводская лаборатория, XVI, 2, 188 (1950).

М. П. ЖЕЛДАК и З. О. КНЯЖИНСКИЙ

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЯ ПРОЧНОСТИ ШВА СВАРНЫХ ТРУБ

(Научно-исследовательский трубный институт)

Существующие в настоящее время методы испытания прочности сварного шва труб, в основном, дают лишь качественные характеристики.

Способ развертки кольцевых образцов труб в полосу не позволяет установить прочность шва по всей трубе, так как при развертке колец в полоски они разрушаются по месту шва (особенно это относится к трубам печной сварки малого диаметра).

Для качественной оценки прочности шва сварных труб можно применить испытания на разрыв кольцевых образцов¹, используя для этой цели любой винтовой пресс со специальными захватами (рис. 1) или прибор Саломатина². Применен-

ные кольцевые образцы, вырезанные из различных мест по длине трубы, является простым и надежным методом исследования, позволяющим установить любое минимальное значение прочности сварного шва.

Кольцевой образец устанавливается так, чтобы шов располагался на линии раздела между нижней и верхней половинами захвата. Ширина колец для всех размеров труб принята постоянной и равной 12 мм.

Прочность сварного шва характеризуется формой кольцевого образца после разрыва и местом, по которому произошло разрушение кольца. В зависимости от прочности сварного шва разрыв кольца может произойти или по шву, в зоне тер-

¹ М. П. Желдак, Заводская лаборатория, XVI, 10 (1950).

² П. Л. Кацнельсон, А. А. Королева и Н. Н. Некрасов, Заводская лаборатория, V, 7 (1936).

мического влияния (для электросварных труб), или в случае высокого качества шва, по сечению, на-

Предел прочности определяется как отношение наибольшего усилия к удвоенной площади диаметральной

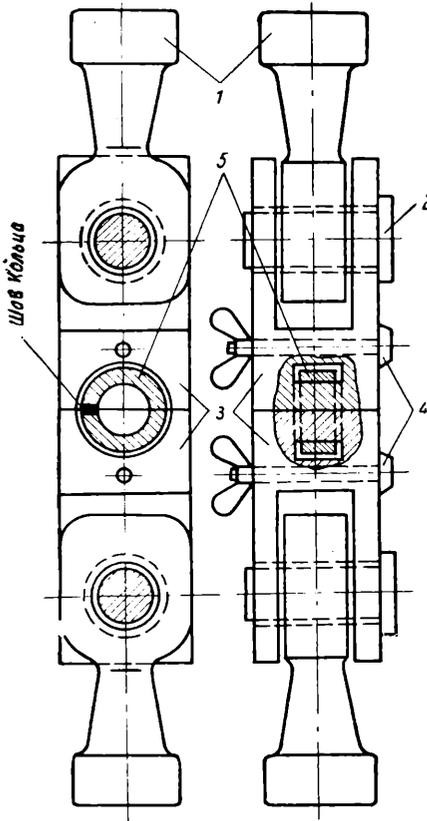


Рис. 1. Общий вид захватов для испытания на разрыв кольцевых образцов:

1 — цапги; 2 — болты для соединения захвата с цапгой; 3 — захват; 4 — болты для скрепления захвата (в собранном виде) 5 — кольцевой образец

ходящемуся вне зоны сварки. со стороны, противоположной месту расположения шва.

После испытания кольцевой образец имеет эллиптическую форму. Чем больше значение отношения большей оси эллипса к меньшей, тем прочнее сварной шов и тем выше пластические свойства металла трубы (рис. 2).

Наряду с качественной характеристикой прочности шва, метод испытания на разрыв кольцевых образцов позволяет получить также и количественные данные. В последнем случае фиксируются изменения размеров образцов в результате испытания, а также величина приложенной нагрузки.

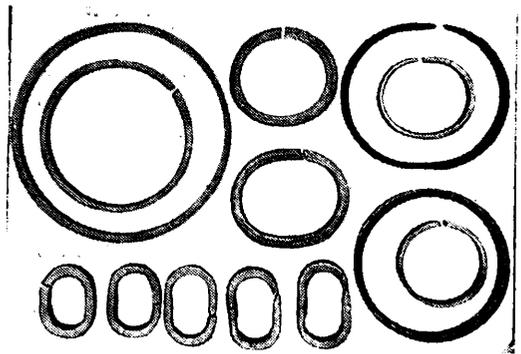


Рис. 2. Вид испытанных колец из труб различного диаметра с различной прочностью шва

ного сечения кольца, а относительное удлинение δ_k — по формуле

$$\delta_k = \frac{D_1 - D}{D} \cdot 100\%,$$

где D_1 — величина большей оси кольца после разрыва при сведенных до соприкосновения концов в месте разрыва; D — первоначальный диаметр кольца.

Результаты испытаний труб печной сварки

Для оценки описываемого метода нами произведены сравнительные испытания: а) кольцевых образцов, б) плоских образцов, развернутых из колец и разрезанных по стенке трубы со стороны, диаметрально противоположной сварному шву, и в) плоских образцов, развернутых из колец, разрезанных по шву. Образцы для испытания были вырезаны из труб поточного производства, изготовленных из штрипса одной и той же плавки. Для первых двух вариантов сравнительных испытаний нами было взято по 40 образцов, для третьего варианта (т. е. для определения прочности основного металла трубы) было взято по 10 образцов. Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице.

Результаты сравнительных испытаний
прочности сварного шва

Характеристика образцов	Диаметр трубы, мм	Количество образцов шт.	Среднее арифметическое, кг/мм ²	Показатель вариации Δ _{ср} , %
Кольцевые образцы	60	40	31,8	13,0
	48	30*	31,6	16,0
	42	33	29,7	27,3
	34	38	26,8	26,1
Плоские образцы из развернутых колец, разрезанных против шва	60	30	36,4	7,9
	48	30	33,2	7,5
	42	9	36,1	6,1
	34	8	33,4	10,4
Плоские образцы из развернутых колец, разрезанных по шву	60	10	37,5	9,0
	48	10	37,5	4,0
	42	10	41,4	6,7
	34	10	38,1	6,3

* При испытании кольцевых образцов часть из них была забракована по внешним дефектам.

Рассматривая данные таблицы, можно видеть, что прочность шва труб печной сварки значительно ниже прочности основного металла. Кроме того, с уменьшением диаметра труб печной сварки предел прочности шва уменьшается, а показатель вариации увеличивается. Для труб диам. 42 и 34 мм показатель вариации увеличивается в два раза по сравнению с трубами диам. 60 и 48 мм.

Как уже отмечалось выше, предел прочности шва, полученный при испытании кольцевых образцов, оказывается несколько ниже, по сравнению с пределом прочности, полученным на плоских образцах. Это объясняется тем, что при развертке колец в полоске удалось развернуть только кольца с большим пределом прочности шва; кроме того, на пределе прочности сказались также влияние изгибающего момента, возникающего в процессе растяжения кольца.

Если при испытании кольцевых образцов, вырезанных из труб, не имеющих шва, изгибающий момент, возникающий при испытании кольца, не оказывал существенного влияния

на величину предела прочности, то для сварных труб, у которых прочность сварного шва ниже прочности основного металла, влияние изгибающего момента сказывается в значительной степени. Специально поставленные опыты показали, что влияние изгибающего момента на предел прочности тем больше, чем меньше диаметр опорных плашек захватов по сравнению с внутренним диаметром трубы. При уменьшении отношения диаметра опорных плашек к внутреннему диаметру трубы от 1 до 0,5 измераемый предел прочности уменьшается в 2 раза, а показатель вариации, характеризующий разброс отдельных испытаний, увеличивается с 25 до 72%, т. е. почти в три раза. Следовательно, для того, чтобы свести влияние изгибающего момента до минимума, при испытании кольцевых образцов из труб печной сварки диаметр опорных плашек должен быть равным внутреннему диаметру трубы.

Данные таблицы также подтверждают сделанный нами ранее вывод о непригодности метода развертки колец в полоски для испытания прочности сварного шва труб. Из 40 колец, взятых для испытания от труб диаметром 60 и 48 мм, удалось развернуть по 30 колец, а от труб диаметром 42 и 34 мм — соответственно 9 и 8. Остальные кольца разрушились по шву при развертке.

Критерием пригодности любого метода испытания металлов является его чувствительность к изменениям, происходящим в металле под воздействием технологических факторов. При печной сварке труб на качество сварного шва влияет химический состав штрипса, температура нагрева по длине штрипса, обдувка кромок горячего штрипса воздухом для удаления окалины и др.

Для установления чувствительности предложенного метода нами произведены сравнительные испытания кольцевых образцов и испытание на раздачу патрубков из тех же труб. Испытанию были подвергнуты трубы из штрипса, отличающегося по химическому составу и состоянию

кромки, с обдувкой и без обдувки воздухом горячей кромки штрипса, а также переднего и заднего концов трубы, свариваемых при разной температуре.

Результаты испытаний показали, что на изменение химического состава штрипса и его температуры при сварке в большей степени реагирует относительное удлинение, чем предел прочности. Относительное удлинение, полученное на кольцевых образцах, и технологическая проба на раздачу практически показывают одинаковые результаты.

На основании изложенного можно сделать вывод о том, что метод испытания труб печной сварки путем разрыва кольцевых образцов является достаточно чувствительным и позволяет установить влияние на качество сварного шва различных технологических факторов. Для получения надежных результатов вполне достаточно испытать 30—40 образцов.

Испытание прочности электросварных труб

Несколько иные результаты получаются при испытании описанным методом прочности сварного шва электросварных труб. Так как при электросварке происходит значительное утолщение стенки трубы в месте сварного шва, то, как правило, прочность шва оказывается большей, чем прочность основного металла в зоне термического влияния. Только при неудовлетворительной сварке кольцо при испытании разрывается по шву. Таким образом, при испытании кольцевых образцов место разрыва однозначно характеризует качество сварного шва электросварной трубы.

Электросварные трубы изготавливаются из холоднокатаного и горячекатаного штрипса. В процессе формовки трубы из штрипса металл получает упрочнение. Поэтому при испытании кольцевых образцов из электросварных труб на них распространяются все выводы, которые были сделаны относительно испыта-

ния бесшовных труб методом кольцевых образцов.

Наличие зоны термического влияния несколько увеличивает показатель вариации для предела прочности электросварных труб при испытании кольцевых образцов по сравнению с бесшовными. Для кольцевых образцов из электросварных труб, разорвавшихся при испытании в зоне термического влияния, показатель вариации имеет значение 4—6%, а для бесшовных труб — около 2%. Для кольцевых образцов, вырезанных из электросварных труб и разорвавшихся при испытании по шву, показатель вариации равен 19—21%, т. е. при неудовлетворительной сварке он одного порядка с показателем вариации для труб печной сварки малого диаметра серийного производства (20—25%).

Выводы

1. Разработана методика испытания прочности шва сварных труб путем испытания на разрыв кольцевых образцов. Испытание прочности шва сварных труб на кольцевых образцах является простым и чувствительным методом, применение которого дает возможность определить прочность сварного шва, а также исследовать влияние различных технологических факторов на его прочность.

2. При качественном определении прочности сварного шва испытание кольцевых образцов можно производить на любом винтовом прессе в захватах, сконструированных для этой цели специально или на приборе Саломатина.

3. Для исключения искажающего влияния на результаты измерений изгибающего момента, возникающего в процессе растяжения кольца, диаметр опорных плашек захватов должен быть равен внутреннему диаметру трубы.

4. Для количественного определения прочности сварного шва испытание кольцевых образцов производится на разрывной машине (при этом замеряются усилия и деформация образца).

ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

М. М. ПОТАШНИКОВ и П. Н. ГОРЕЛОВ

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ РЕКТИФИКАЦИИ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Восточный углехимический институт)

При исследовании жидких продуктов пирогенетической переработки топлив разделение их на узкокипящие фракции или индивидуальные соединения осуществляется обычно путем ректификации. Технике лабораторной ректификации посвящено большое количество работ¹, однако почти все они относятся к разделению главным образом смесей, выкипающих до 180—200°.

Разделение четкой ректификацией с отбором дистиллятов — продуктов переработки каменноугольной смолы, выкипающих при температурах от 200 до 360° и выше, представляет более сложную задачу.

Нами разработана и испытана конструкция лабораторной установки для эффективной ректификации высококипящих соединений. Установка имеет приспособление для измерения флегмовых отношений. Конструкция ректификационной установки и ее эксплуатация отличаются простотой, что делает ее доступной для изготовления и использования в условиях заводских лабораторий.

Схема установки приведена на рис. 1. Корпус колонны 1 изготовлен из железной цельнотянутой трубы

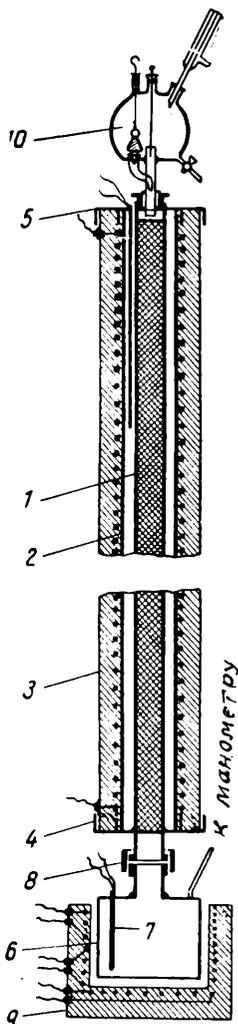


Рис. 1. Схема лабораторной установки для ректификации высококипящих соединений

длиной 2100 мм, внутренним диаметром 32 мм и толщиной стенки 1 мм. Колонна заполнена насадкой, представляющей собой одновитковые спирали диаметром 3 мм, изготовленные из проволоки диаметром 0,3 мм. Высота заполнения составляет 2000 мм, а объем всей насадки — 1600 мм. Насадка имеет удельную поверхность 16 см²/см³; свободный объем 70%, насыпной вес 2,3 г/см³.

Нагревательный кожух 2 представляет собой тонкостенную железную трубу длиной 2040 мм, внутренним диаметром 60 мм, изготовленную из кровельного железа. Вся наружная поверхность кожуха изолирована тонким слоем асбестовой бумаги, по которой намотана электроннагревательная спираль. Корпус колонны устанавливается внутри нагревательного кожуха, между ними создается теплоизолирующий воздушный слой.

Наружный кожух 3 представляет собой трубу длиной 2040 мм, диаметром 120 мм, также изготовленную из кровельного железа.

Концентрическое положение нагревательного кожуха и корпуса колонны внутри наружного кожуха фиксируется дном 4 и крышкой 5. На наружном кожухе закреплены клеммы, к которым присоединяются концы электроннагревательной обмотки. Пространство между наружным и нагревательным кожухами заполнено теплоизоляционной массой-асбестом со слюдой.

Дистилляционный куб 6 изготовлен из железа толщиной 2 мм. Внутри куба вмонтирована глухая гильза 7 для замера температуры жидкости в кубе. В крышку куба вмонтирована также железная трубка диаметром 5 мм, к которой присоединяется жидкостной U-образный манометр для наблюдения за сопротивлением колонны во время ее работы. На корпус колонны надета соединительная гайка 8, навинчивающаяся на горловину куба. Для ректификации различных количеств продукта целесообразно изготовлять набор кубов емкостью от 0,5 до 10 л.

Куб нагревается специальным электроннагревателем 9, представляющим собой шамотный цилиндр с дном, по наружной поверхности которого расположены три электроннагревательные секции. Одна из

Выход и характеристика продуктов ректификации тяжелых основний каменноугольной смолы

№ фракций	Температурный интервал отбора (корректированные)	Температура тупа кипения в кубе, °С	Флегмовое отложение	Выход фракции в весовых процентах	Температура выпинация фракций, °С (корректированная)										интервал выпинация в градусах	
					10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%			
1	До 235,5	—	—	5,0	236,5	236,8	236,9	237,1	237,3	236,0	237,4	237,5	237,7	237,9	237,9	1,8
2	235,5—237,0	258	11,2	5,1	237,2	237,6	237,7	237,8	237,9	237,9	237,9	238,1	238,2	238,2	238,3	1,1
3	237,0—237,4	258	13,5	5,1	237,4	237,9	238,0	238,1	238,1	238,2	238,2	238,3	238,3	238,3	238,5	0,8
4	237,4—238,0	262	9,0	5,3	237,7	238,1	238,3	238,4	238,4	238,4	238,5	238,7	238,8	239,0	239,0	1,1
5	238,0—238,6	265	13,5	5,0	237,9	238,6	238,9	239,0	239,1	239,2	239,2	239,3	239,4	239,7	239,7	1,3
6	238,6—239,5	265	13,5	5,1	238,4	238,8	238,9	239,0	239,1	239,2	240,7	240,9	241,2	241,6	241,6	1,7
7	239,5—242,6	273	13,5	5,1	239,9	240,4	240,5	240,6	240,7	240,8	240,8	240,9	241,2	241,6	241,6	1,6
8	242,6—245,1	275	14,0	5,3	242,3	242,7	242,8	242,9	243,1	243,2	243,2	243,3	243,5	243,9	243,9	1,6
9	245,1—249,1	280	14,0	5,0	244,9	245,3	245,4	245,5	245,5	245,6	245,6	245,7	246,0	246,5	246,5	1,6
10	249,1—255,1	288	14,0	5,0	248,9	249,2	249,4	249,7	250,1	250,3	250,3	250,6	251,1	252,1	252,1	3,2
11	255,1—259,6	288	11,4	5,0	255,2	255,8	256,0	256,4	256,5	256,8	256,8	257,1	257,6	258,3	258,3	3,1
12	259,6—261,7	290	13,5	5,0	261,2	261,4	261,5	261,6	261,8	261,9	262,0	262,0	262,3	262,7	262,7	1,7
13	261,7—263,4	—	—	5,4	262,7	263,1	263,3	263,4	263,5	263,7	263,9	264,1	264,3	264,3	264,3	1,6
Остаток				32,2												
Потери				1,4												
Всего				100,0												

них расположена под шамотным цилиндром и обогревает его дно, вторая и третья секции расположены вокруг стенки цилиндра и обогревают его по высоте. Шамотный корпус с электронагревательными секциями вставлен в железный кожух большего диаметра и высоты, а пространство между ними заполнено той же теплоизоляционной массой. На боковой поверхности железного кожуха закреплены три пары клемм, к которым присоединены концы электронагревательных секций. Куб вставлен в шамотный цилиндр электронагревателя и может обогреваться не только снизу, но и с боков.

Верх колонны соединен с головкой 10, изготовленной из жаростойкого стекла. К нижней части головки (рис. 2) припаяна горловина длиной 120 мм и диаметром 20 мм, выступающая внутрь на 30 мм, через которую поступают в головку пары из колонны. К верхней части головки припаяны три трубки; в одну из них вставлен термометр для измерения температуры выходящих из колонны паров; другая трубка служит для соединения головки с конденсатором; о назначении третьей трубки сказано ниже. К нижней части головки припаяна трубка, через которую дестиллят отводится в приемник. Скорость поступления дестиллята регулируется краном, соединенным с отводом. К нижней части головки припаян также отвод для перетока флегмы в колонну, который имеет небольшой выступ внутрь головки и может закрываться притертой пробкой для прекращения подачи флегмы в колонну. Для подъема и опускания пробки в нее впаивают металлический стержень толщиной 1—1,5 мм, проходящий внутри одной из указанных выше трубок, закрытой корковой пробкой, и выходящий наружу головки. Головка до уровня выступающей части горловины проградуирована по высоте, что позволяет определять объем собирающейся в ней жидкости при закрытии прохода для флегмы.

Горловина головки плотно закреплена пробкой из асбеста с мастикой (жидкое стекло с тальком).

Методика проведения ректификации

После загрузки куба его соединяют с колонной, которая

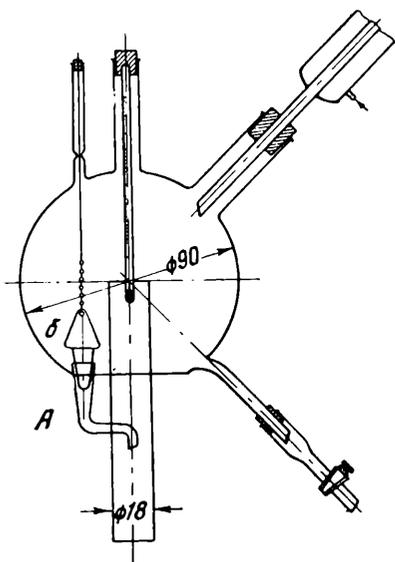


Рис. 2. Головка колонки

должна быть установлена строго вертикально. К кубу присоединяют манометр, а в гильзу вставляют термометр или термометр для измерения температуры жидкости в кубе. Для измерения температуры воздушной прослойки, окружающей корпус колонны, вставляют термометр, спай которой должен находиться на середине высоты колонны.

Степень нагрева куба регулируют числом включенных электронагревательных секций и реостатами. Одновременно с электронагревом куба включают электронагрев колонны.

Для хорошего смачивания насадки и создания лучших условий контакта паровой и жидкой фаз колонна на протяжении 20—30 мин. с момента появления дистиллята работает с полным возвратом флегмы. С этого же периода электронагрев колонны регулируют таким образом, чтобы температура воздушной прослойки была равна температуре выходящих из колонны паров.

Для отбора дистиллята открывают кран, соединенный с отводной трубкой головки. Скорость отбора дистиллята регулируют положением крана.

По мере увеличения нагрузки колонны парами и флегмой в кубе создается давление, измеряемое жидкостным манометром. Давление в кубе выше установленного для оптимальных гидродинамических условий работы колонны свидетельствует о заполнении колонны флегмой и опасности захлебывания.

Определение флегмового отношения головкой описанной конструкции возможно благодаря тому, что при установившемся режиме количество тепла, сообщаемого кубу и колонне, зависящее от числа включенных электронагревательных секций и положения реостатов при постоянном напряжении тока в электросети, сохраняется

неизменным. При этих условиях количество испаряемой жидкости, а соответственно и количество поступающих в единицу времени из колонны паров можно также рассматривать как постоянное.

Таким образом, непосредственно определив количества отбираемого дистиллята и поступающих из колонны паров, можно рассчитать флегмовое отношение из следующего выражения:

$$R = \frac{V - V_1}{V_1}.$$

Здесь R —флегмовое отношение; V —объем жидкости, полученной после конденсации паров, выходящих из колонны в единицу времени; V_1 —объем дистиллята, отбираемого в приемник в единицу времени.

Для определения объема жидкости после конденсации паров одновременно пускают секундомер, прекращают отбор дистиллята и поступление флегмы в колонну, для чего закрывают кран на трубке, отводящей дистиллят, и опускают пробку, закрывающую отверстие для стока флегмы.

Объем жидкости, заполнившей нижнюю часть головки, определяют по градуировочной шкале, нанесенной на наружную поверхность головки. Объем дистиллята, поступающего в единицу времени, определяют при установившемся процессе ректификации до или после определения флегмового отношения, для чего этот дистиллят собирают в мерный цилиндр или другую градуированную емкость.

После определения флегмового отношения открывают сток флегмы в колонну. Отбор дистиллята прекращают на 15—20 мин., пока в колонне восстанавливается равновесие, нарушенное временным прекращением возврата флегмы.

Испытание эффективности описанной колонны ректификацией смеси бензол-дихлорэтан показало, что она соответствует 36 теоретическим тарелкам.

В качестве примера, характеризующего работу колонны по разделению высококипящей многокомпонентной смеси, образованной близки кипящими компонентами, приводятся данные исследования, связанного с ректификацией тяжелых оснований каменноугольной смолы.

Отбор фракций производился по заданному количеству дистиллята таким образом, что каждая из фракций составляла около 5% от загрузки. Условия проведения ректификации и характеристика полученных продуктов представлены в таблице. Как видно из полученных данных, основные фракции № 2—8 выкипают в достаточно узких температурных интервалах—от 0,8 до 1,0 и содержат в основном хинолин и изохинолин. Отдельные фракции (№ 3, 4 и 5) содержат от 85 до 92% хинолина. Остальные фракции, представляющие смеси из нескольких компонентов, также выкипают в достаточно узких температурных интервалах.

Е. А. БОЖЕВОЛЬНОВ и В. В. ТРУСОВ

ЛАМПОВЫЙ УСИЛИТЕЛЬ ДЛЯ РАБОТЫ СО СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

(Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов)

Потенциометры нашли широкое применение при работе с водородными или хингидронными электродами¹. В связи с этим целесообразно воспользоваться ламповым усилителем, как дополнением к обычному потенциометру для определения рН стеклянным электродом.

Нами сконструирован ламповый усилитель (рис. 1) с применением двойного триода 1-Н-3С или 2-Н-1М (СО-243).

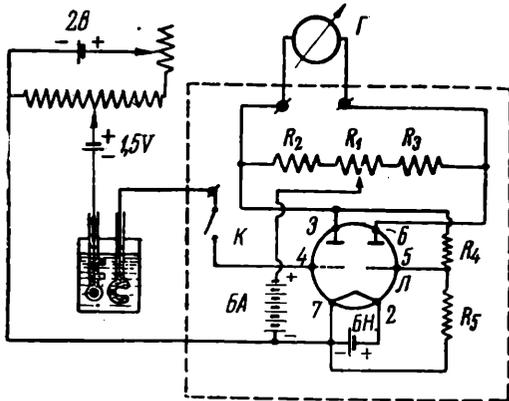


Рис. 1. Схема усилителя:

Л — лампа 1-Н-3С или 2-Н-1М (СО-243); БН — батарея накала (1,25 в при лампе 1-Н-3С или 2 в при лампе 2-Н-1М); БА — батарея анода 80 в (БАС-80); R₁ — потенциометр 10 тыс. ом типа ПСК; R₂ — постоянное сопротивление 20 тыс. ом; R₃ — постоянное сопротивление 10 тыс. ом; R₄ — постоянное сопротивление 3,5 мгом; R₅ — постоянное сопротивление 1 мгом; К — ключ; Г — гальванометр 10⁻⁷ — 10⁻⁶ амм

Особенность приведенной равновесной схемы состоит в том, что анод лампы 3 соединен через сопротивление R₄ со второй сеткой 5, что приводит при наложении напряжения на сетку 3 к увеличенному смещению равновесия. В момент компенсации используется середина прямолинейного участка характеристики лампы, поэтому включение высокого сопротивления в контур сетки, а также старение лампы не сказывается на результатах измерений.

Все детали лампового усилителя доступны, и его осуществление не представляет каких-либо затруднений². Питание

накала лампы и анодное напряжение подается от сухих элементов. Расход тока на указанных лампах мал, и батареи служат не меньше года.

Монтажная схема усилителя приведена на рис. 2. Монтаж прибора выполнен на эбонитовой панели (размером 10 × 15 см), пайка проводников выполнена с примене-

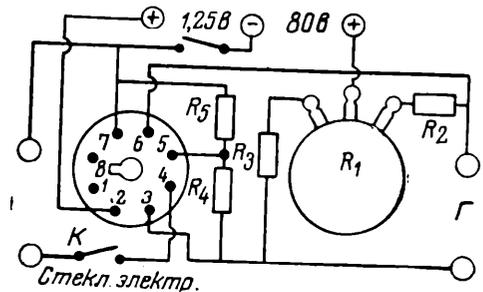


Рис. 2. Монтажная схема (обозначения те же, что на рис. 1)

нием канифоли; изоляция проверена мегомметром.

Следует обратить особое внимание на надежность контактов при включении источников тока. Не допускается соединение двух проводников путем их скручивания без пайки. Все соединения следует осуществить по возможности короткими проводниками и вести их либо в воздухе, либо на эбонитовых или фарфоровых изоляторах.

Описанный усилитель был испытан в сочетании с мостиком, изготовленным мастерскими сельскохозяйственной академии им. Тимирязева и с потенциометром системы Рапса, типа ППТВ-1 завода измерительных приборов.

При работе со стеклянным электродом с применением усилителя первой операцией является юстировка потенциометра по нормальному элементу. После юстировки прибора стеклянный электрод присоединяется к клемме, соединенной с сеткой лампы 3 через ключ К, каломельный электрод — к минусу сухого элемента (1,5 в), положительный полюс которого присоединяется к подвижному контакту потенциометра. Минус с мостика подводится к клемме усилителя, связанной с минусом батарей анода и накала.

При работе с потенциометром типа ППТВ-1 следует замкнуть кнопку гальванометра и кнопку короткого замыкания, клемму усилителя, связанную с минусом батарей, соединить с минусом х, а плюс х соединить с плюсом сухого элемента.

После приключения источников питания и гальванометра к усилителю потенцио-

¹ Л. И. Беленький, Заводская лаборатория, XVI, 1283 (1950).

С. Б. Подберезин, Заводская лаборатория, XV, 859 (1949).

А. А. Титов и В. В. Трусков, Авторское свидетельство, 85477.

² Усилитель может быть изготовлен мастерской контрольно-измерительных приборов Министерства кинематографии и мастерской Института химических реактивов.

метром R , добиваются примерно нулевого положения стрелки гальванометра.

Поместив стеклянный и каломельный электроды в буфер (например, ацетатный со значением $pH=4,63$), добиваются компенсации при коротком нажатии ключа K .

После снятия значения потенциала, соответствующего поставленному буферу ($E_{буф}$), подобным же способом находят потенциал, отвечающий исследуемой жид-

кости ($E_{иссл}$), значение pH для которой вычислится для 20° по уравнению:

$$pH_{иссл} = pH_{буф} + \frac{E_{иссл} - E_{буф}}{0,0581}.$$

Описанный усилитель дает возможность измерять pH с точностью порядка $\pm 0,02$ pH .

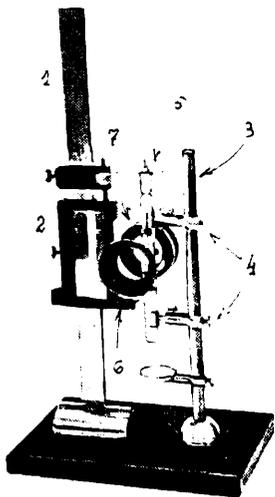
Предлагаемая схема усилителя позволяет работать со стеклянными электродами, имеющими сопротивление до 1000 $г\Omega$.

Д. Д. СЕСИШВИЛИ

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОТЫ СТОЛБИКА ЖИДКОСТИ В СТЕКЛЯННОЙ ТРУБКЕ

(Институт химии Академии наук Грузинской ССР им. П. Г. Меликишвили)

При различных физико-химических работах, в частности, во время магнетохимических исследований растворов и отдельных жидких тел, большое значение имеет точное установление высоты столбика исследуемой жидкости. Для этой цели нами сконструирован описываемый ниже прибор.



Прибор для измерения высоты столбика жидкости в стеклянной трубке

Прибор (рис. 1) состоит из вертикальной шкалы 1, рамки с нониусом 2 и маленького штатива 3 с лапками 4 для подержания трубочки 5 с исследуемой

жидкостью. К рамке укреплены два кольца; переднее кольцо 6 несет горизонтально натянутую нить (на рисунке не видна) из проволоки диаметром 0,15 мм с черной эмалевой изоляцией; в заднее кольцо 7 вставлено круглое зеркало. Шкала и штатив укреплены на общем основании.

В качестве шкалы нами использован штангенциркуль с делениями на длине 20 см и нониусом с точностью измерения 0,02 мм.

Высота столбика жидкости определяется следующим образом. Стеклянная трубочка с жидкостью помещается между зеркалом и кольцом с натянутой нитью. Рамка передвигается вверх и вниз, так чтобы нить стала касательной относительно нижней точки мениска жидкости (если жидкость смачивает стекло). При этом используется вспомогательный винт рамки, а постоянство луча зрения обеспечивают тем, что совмещают нить и ее изображение в зеркале. После этого записывают точное положение рамки на шкале. Повторив отсчет у дна трубки, по разности отсчетов находят высоту столбика жидкости.

Если требуется измерить высоту столбика жидкости с большой точностью, нужно принять во внимание мениск¹.

Для облегчения наблюдения между глазом наблюдателя и нитью можно поместить слабое увеличительное стекло.

Очевидно, что принцип прибора может быть использован при точном измерении длины и в других случаях.

¹ Справочник физических, химических и технологических величин. Техническая энциклопедия, т. 1, Москва (1931).

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ И ОБМЕН МНЕНИЯМИ

О МЕТОДЕ ОЦЕНКИ МАССОВЫХ ИСПЫТАНИЙ ЛИСТОВ НА ГЛУБИНУ ВЫДАВЛИВАНИЯ

(О статье Д. М. Слонима, Заводская лаборатория, № 12, 1951 г.)

I

В статье Д. М. Слонима «Методика оценки массовых испытаний листов на глубину выдавливания» предлагается метод оценки результатов испытания на выдавливание, позволяющий сделать эти результаты сопоставимыми независимо от толщины листа. При этом указывается, что в остальном показания прибора отображают только свойства листа и само испытание на выдавливание рассматривается как важное средство в деле совершенствования технологии производства листа.

Многолетняя практика работы с прибором Эриксона убедила нас, что этот метод контроля является плохим и не может служить руководством для технолога. Чрезвычайно трудно, особенно в массовом производстве, поддерживать условия, при которых результаты испытания могут быть воспроизводимыми.

Накопившиеся материалы по испытанию холоднокатаной штамповальной низкоуглеродистой стальной ленты показывают, что на одном и том же листе, на одном и том же приборе контролер, в течение 8 час. может получить разную глубину выдавливания, относящую лист к разным группам по твердости (допуская идеальное постоянство свойств листа). Этот вид испытаний таков, что не может гарантировать постоянства показаний прибора и тем более — совпадения показаний приборов разных заводов. Приборы, выпускаемые Московским экспериментальным заводом испытательных

машин и весов, сделаны очень плохо и не отвечают высокой чувствительности метода. Количество выпускаемых приборов и особенно пуансонов и матриц ничтожно мало. Государственной поверке прибор не подлежит, так как для этого нет надежной методики. Создать же такую методику не представляется возможным, так как она может быть построена только на эталонном образце, а изготовление эталонного образца, очевидно, задача практически не осуществимая.

Исходя из сказанного, нам кажется нецелесообразным строить какие-либо технологические расчеты на методе выдавливания. Более того, пора поставить вопрос об исключении этого метода из числа обязательных испытаний, требуемых ГОСТ, как метода неэталонированного и ненадежного.

Изложенное мнение основано на ряде опытов и измерений, проведенных при попытке создать методику поверки прибора, и подтверждено числовыми данными.

Н. А. КУКЛО
(Завод «Красная Этна»)

II

Следует отдельно рассматривать возможность использования прибора Эриксона для прямо-сдаточных испытаний листов в соответствии с ГОСТ и возможность использования результатов массовых испытаний листов на этом приборе для изучения и совершенствования технологии производства листов.

Моя статья «Методика оценки массовых испытаний листов на глу-

бину выдавливания» касалась только второго вопроса.

Безусловно, в отношении приемосдаточных испытаний можно согласиться с Н. А. Кукло в том, что в настоящее время, ввиду несопадения показаний приборов на разных заводах и отсутствия надежной методики их поверки, этот вид испытания листов не должен считаться обязательным. Вместе с тем необходимо добиваться улучшения качества приборов, увеличения количества запасных пуансонов, матриц и пр.

На заводе «Запорожсталь» широко практикуется сопоставление глубины выдавливания с технологическими факторами производства листа. Проведенными исследованиями установлены зависимости глубины выдавливания от содержания FeO в шлаке перед раскислением стали; химического состава стали (марганец, сера); микроструктуры листа (размер зерна феррита, балл структурно свободного цементита); режима термической обработки листов; положения испытуемого образца по высоте слитка и по ширине полесья; от толщины листов и длительности хранения после дрессировки (старение).

Исследование старения листов удалось провести только благодаря использованию прибора Эриксона. При этом установлено, например, что раскисление кипящей стали алюминием (100—200 г/т) существенно снижает степень старения листов. Я мог бы продолжить перечисление¹, но мне кажется, что и сказанного достаточно для того, чтобы окончательно отвести возра-

жения т. Кукло, как не согласующиеся с фактами.

Высказываемые т. Кукло сомнения в отношении воспроизводимости результатов испытаний мне кажутся преувеличенными, особенно если прибор не изношен и испытания производятся, как пишет т. Кукло, на протяжении небольшого периода времени. Нами проведена специальная проверка степени разброса результатов испытаний в пределах одного листа. Испытано 200 листов (по 4 отпечатка на каждом листе). Среднее квадратическое отклонение от среднего значения для каждого листа составило всего 0,73%. При аналогичных условиях испытания разброс результатов резко возрастает при оценке различных рулонов в пределах слитка, слитков в пределах плавки и плавков в пределах группы плавков. Несомненно, что в некоторых случаях чувствительность прибора к изменениям качества металла ошибочно относится к его недостаткам.

Необходимо, конечно, учитывать действительные недостатки прибора. Например, при оценке качества небольшого числа листов, изготовленных по двум вариантам технологии, следует испытания производить на одном приборе в пределах небольшого промежутка времени. При массовом одновременном изготовлении листов по обоим вариантам в этой предосторожности нет необходимости.

Недостатки прибора в значительной степени компенсируются возможностью постановки массовых испытаний и применением статистических методов оценки.

Д. М. СЛОНИМ
(«Запорожсталь»)

¹ Сталь, № 10 (1950).

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

Э. М. БОНШТЕДТ-КУПЛЕТСКАЯ, «*Определение удельного веса минералов*», Изд. АН СССР, 128 стр., 1951 г.

Диагностическое значение удельного веса при исследовании минералов совершенно несомненно, и решение многих вопросов минералогии прямо или косвенно упирается в определение величины удельного веса. В комбинации с оптикой удельный вес может помочь в расшифровке сложных изоморфных соотношений в целом ряде минеральных групп; знание этой константы может также помочь расшифровке природы многих включений в минералы и, наконец, удельный вес может быть использован для контроля представлений о структуре вещества.

Задаче изложения возможностей различных методов определения удельного веса и посвящена рецензируемая книга.

В книге Э. М. Бонштедт-Куплетской рассматриваются пикнометрический метод, метод гидростатического взвешивания и метод определения удельного веса в тяжелых жидкостях, причем подробно описываются методы определения удельного веса минералов, имеющих больший удельный вес, нежели жидкость. Эти методы описываются весьма подробно, даются указания по вопросам подготовки исследуемого материала, техники работы, точности метода и особенностей каждого из них. Кроме того, указываются случаи наиболее выгодного применения того или иного метода и приводятся примеры определения и запись результатов наблюдений.

Кроме этих основных методов автор коротко излагает еще ряд методов определения удельного веса: рентгеновский метод, определение при помощи объеметров, метод взвешивания, определение удельного веса жидкостей, а также приводит общий обзор методов.

В виле приложении в книге даются формулы определения удельного веса и весьма удобные в работе вспомогательные таблицы.

Появление книги Э. М. Бонштедт-Куплетской значительно облегчит ознакомление с методами определения удельного веса и позволит специалисту правильно выбрать методику исследования.

Замечаний, которые можно было бы сделать по содержанию книги, сравнительно немного; важнейшие из них следующие.

Автор нигде не приводит различия между удельным и объемным весом. Между тем, последняя константа, характеризующая пористость вещества, часто используется во многих практически важных случаях, в особенности в технических вопросах (инженерная геология, оценка запасов руды и т. д.). Некоторые из приводимых в книге методов относятся именно к методам определения объемного веса (например, способ 1 на стр. 8). Определение при помощи волюмометров (объеметров) и

некоторые другие методы, в ряде случаев, дадут также объемный вес.

Главным источником ошибок в определении удельного веса является недостаточная предварительная подготовка материала. Наличие в порошке минералов примесей, зерен с включениями и т. д. сильно искажает получаемый результат. Учет ошибок, связанных с недостаточной предварительной подготовкой материалов, гораздо более труден, чем учет ошибок самого метода; и что самое главное — эти ошибки индивидуальны для каждого опыта. От опытного минералога Э. М. Бонштедт-Куплетской, много работавшей над изучением удельного веса, мы вправе были ожидать конкретных практических указаний, о необходимой проверке качества материала, его мономинеральности, величины минеральных зерен в тех случаях, когда определение ведется в порошке и пр.

При определении удельного веса в жидкостях (на минеральных обломках, непосредственно или с поплавками) особо важным для получения удовлетворительного результата является выбор обломка, на котором производят определение. Монокристалльность, и даже хорошее внешнее ограничение не могут служить гарантией его монолитности и отсутствия включений и пустот; достаточно вспомнить прекрасные кристаллы гроссуляров Виллюя, содержащие в центральных частях многочисленные пустоты и минеральные включения, чтобы убедиться в справедливости сказанного. Особенное значение имеет это замечание для непрозрачных минералов, в которых трудно обнаружить не только включения, но и мелкие пустоты.

Ранее Э. М. Бонштедт-Куплетской была опубликована работа по определению удельного веса в тяжелых жидкостях¹; рецензируемая же работа освещает все методы определения удельного веса; хотя и здесь симпатии автора явно принадлежат этому методу, но он изложен весьма кратко. Многие данные, приводившиеся ранее, в рецензируемой книге опущены, например, излишне сокращены описания тяжелых жидкостей и методы их приготовления.

Издание книги Э. М. Бонштедт-Куплетской следует всячески приветствовать. Книга во многом поможет освоению методов определения удельного веса и будет действовать более широкой популяризации этой важнейшей константы.

Обзор, приведенный в рецензируемой книге, свидетельствует о большой сложности определения удельного веса, и о необходимости дальнейшей разработки более простых и точных методов. Большое значение в этом смысле имело бы открытие новых, более удобных, и может быть, более тяжелых жидкостей.

Доктор геолого-минералог. наук
В. П. ПЕТРОВ

¹ Э. М. Бонштедт-Куплетская. Определение удельного веса минералов в тяжелых жидкостях, Изд. АН СССР. (1939).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ,
ПОМЕЩЕННЫХ В ЖУРНАЛЕ «ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ»

в 1952 г. (т. XVIII)

А

Абрамов В. В., 1, 62
Абрамян С. А., 3, 374; 8,
1003
Авакян С. В., 2, 241
Августинник А. И., 3, 1002
Авербух А. Я., 3, 367, 6, 760
Авербух Е. Д., 6, 725
Авилос А. А., 9, 1090
Аврунина А. М., 2, 164
Аганин Б. М., 6, 724
Агафонов И. Л., 4, 503
Адамович Л. П., 4, 416; 5,
539
Азрельян О. Н., 10, 1189
Акимов Г. В., 8, 1008
Акопян А. Е., 6, 687
Аксенова, 8, 981
Александров С. Н., 9, 1109
Алексеева П. А., 9, 1090
Алексеев И. С., 2, 178; 6,
671
Алехина И. А., 5, 559
Алимарин И. П., 11, 1300
Андреев А. С., 9, 1079; 10,
1189
Андронов Г. Г., 1, 111; 10,
1249
Аносов А. С., 9, 1123
Апасв Б. А., 1, 105
Артемов П. Я., 6, 755
Архаров В. И., 10, 1155
Атласов А. Г., 4, 505; 10,
1162

Б

Бабаев М. В., 3, 299; 12,
1455
Бабичков В. А., 4, 460
Бабко А. К., 5, 518; 12, 1417
Багдыкьянц Г. О., 8, 975
Балабанов Н. П., 11, 1398
Балабанова П. Н., 11, 1398
Барышников Н. Н., 4, 445
Басов А. А., 8, 1006; 9,
1146; 11, 1400
Баталин А. Х., 7, 809
Баталин Г. И., 10, 1203
Бацилев А. Г., 1, 15
Башков И. П., 11, 1385
Башун З. С., 10, 1201
Бегункова А. Ф., 10, 1260
Безингер Н. Н., 5, 563
Безуглый В. Д., 6, 685
Бейли Р. И., 8, 956
Беленький Л. И., 3, 278
Белодворцев Н. П., 6, 674
Беляева А. П., 8, 946
Бендришев О. Л., 7, 382

Беркман А. С., 12, 1493
Беркович Е. С., 7, 889; 10,
1248
Беркович М. Т., 2, 179; 7,
805; 10, 1203
Берлеев Г. И., 5, 628
Беруль С. И., 4, 455
Бирюк Е. А., 12, 1425
Блантер М. Е., 1, 125
Блувштейн М. Н., 5, 593
Бобришев А. А., 11, 1338
Богданович Л. Б., 6, 749
Богомолов К. В., 6, 765
Богословский Ю. В., 7, 846
Божевольнов Е. А., 12, 1516
Болдырев В. В., 8, 1004
Борбат А. М., 3, 329; 9,
1114
Борисевич Е. С., 7, 883
Бояршинов В. А., 8, 962
Бродская Т. И., 5, 523
Бронштейн А. Н., 11, 1358
Брумберг Е. М., 5, 565
Будаев С. В., 8, 949
Будников П. П., 12, 1493
Буйнов Н. Н., 7, 822
Булахова П. А., 8, 947
Булычева А. И., 11, 1328
Бутенко Г. А., 3, 275; 11,
1330
Бухтияров В. Е., 1, 47
Буше Н. А., 6, 742
Бушмакин И. Н., 9, 1148
Буянов Н. В., 3, 299
Быков В. А., 2, 228
Быков Л. И., 8, 949
Быкова Т. В., 9, 1113
Бытко С. Н., 9, 1143

В

Вайль Е. И., 1, 121
Вайнбаум С. Я., 4, 502
Василенко В. Д., 2, 172
Васильев Д. М., 5, 596
Васильев Е. И., 8, 1002
Васильева Л. П., 2, 179
Васкевич Д. Н., 11, 1325
Вассерберг В. Э., 5, 563
Вейлер С. Я., 7, 875
Венгеров А. Я., 5, 634
Венцель С. В., 7, 872
Верцнер В. Н., 7, 818; 10,
1255; 12, 1481
Ветчинкин А. Р., 2, 181
Виноградов В. В., 5, 639
Виткина М. А., 12, 1452
Вишневский Н. Е., 5, 635
Власова А. А., 5, 543
Воинов С. Г., 8, 962

Волков Б. В., 12, 1448
Володарская Р. С., 7, 793
Воробьева М. Т., 9, 1050
Вольнова В. А., 10, 1253
Воронина А. И., 1, 122; 5,
634
Воронов Б. Г., 5, 617
Воскобойник Ц. В., 7, 830
Воскресенский В. А., 5, 614
Ворогушин Т. И., 2, 245
Войлошникова А. П., 4, 390
Вячеславов П. М., 7, 867

Г

Гаврилов Д. В., 8, 1005
Галингер В. С., 5, 503
Гамзков С. М., 10, 1245
Ганзбург Г. М., 11, 1330
Гардин А. И., 6, 699; 7,
828; 12, 1474; 12, 1478
Гаркунов Д. Н., 9, 1118
Генерозов Б. А., 2, 161
Генис М. Я., 2, 174
Геншафт С. А., 2, 175, 8,
12, 1442
Герасимова Н. Г., 11, 1395
Герчикова Н. С., 12, 1486
Гинзбург Я. С., 3, 337
Гинкулова Н. С., 9, 1105
Гитис Г. М., 11, 1330
Глазер Р. И., 2, 149
Глезина Г. Е., 9, 1081
Глушкина Р. Б., 8, 950
Голдовский М. Л., 6, 757
Голубцова Р. Б., 2, 167; 4,
412
Гольдвассер Л. М., 4, 398
Гольдина Ц. А., 11, 1325
Гомелин Н. В., 10, 1232
Гончаров С. П., 3, 381
Гончарский Л. А., 3, 357; 9,
1137
Горелов П. Н., 12, 1513
Горн Л. Э., 2, 152
Горных Т. И., 7, 795
Горюнов И. И., 11, 1385
Гранжан А. В., 12, 1448
Грановская В. Л., 5, 539
Грановский И. В., 1, 15
Гренберг Е. И., 2, 174; 9,
1063
Григорова Л. П., 7, 805
Грицота С. Д., 6, 667
Груздева Н. А., 2, 253
Губанова М. Р., 7, 846
Гуляев А. П., 1, 53; 4, 433;
7, 828; 12, 1474

Гуревич А. Б., 2, 143
Гуреев А. А., 4, 507

Д

Давиденков Н. Н., 1, 68; 5, 596
Давидюк В. Н., 2, 200
Дадашев Б. Б., 1, 97
Дарховский Ш. А., 3, 381
Десяткин В. П., 6, 742
Дегтяренко Я. А. 1, 49; 4, 414; 10, 1187
Делле В. А., 8, 989
Дементьев Х. Н., 6, 745; 10, 1264
Демьяников И. Г., 10, 1223
Демянчук А. С., 3, 329
Деревянченко В. Т., 1, 109
Дер-Шварц Г. В., 8, 980
Длугач Р. Е., 9, 1056
Дмитриев А. К., 5, 552
Довгич И. А., 4, 490
Долженко Т. С., 1, 46
Донат Е. В., 10, 1256
Донской А. В., 4, 480
Дорогунцев Г. М., 5, 634
Дорошенко Е. В., 1, 83; 10, 1266
Дрозд Л. Н., 10, 1267
Дубинкер Ю. Б., 10, 1262
Дубова М. И., 1, 22; 2, 171
Дудкинский В. П., 5, 565
Дьяконов В. П., 10, 1262

Е

Егоров А. С., 1, 118; 1, 122; 5, 634
Егорова К. Н., 10, 1199
Елисеев В. В., 1, 91; 7, 890
Енгальчев И. М., 9, 1089
Ершова А. П., 4, 441
Ефанова М. Д., 9, 1089

Ж

Жаровский Ф. Г., 3, 263
Жданов А. К., 5, 529
Жданов П. А., 11, 1379
Жедек И. С., 5, 633
Желдак М. П., 4, 467; 6, 754; 9, 1135; 12, 1509
Живописцев В. П., 6, 649; 12, 1428
Жирновский-Жирнаускас И. Г., 5, 561
Житкова А. С., 11, 1328
Жмудский А. З., 6, 726

З

Заболотный И. И., 4, 495
Заваров Г. В., 8, 951
Завьялова Н. Н., 6, 690
Зайцев Г. З., 9, 1143; 11, 1405
Зайцева Л. П., 8, 968
Залуговский И. Я., 10, 1265
Занько А. А., 1, 49
Зарвин Е. Я., 10, 1250
Зарецкий Е. М., 2, 188
Зароченцев Г. В., 1, 91
Зарубин Н. М., 4, 426

Заславская Л. В., 7, 778
Захаров А. Д., 5, 636
Захарова Л. А., 12, 1446
Зданович И. Д., 1, 46
Землянова Л. И., 8, 972
Земскова Е. И., 7, 800
Зильберштейн Ж. И., 11, 1393
Зимнев П. И., 10, 1263
Зиновьев А. И., 5, 564
Золотухин В. К., 5, 549

И

Ибрагимов Ш. Ш., 5, 614
Ивагин П. Н., 1, 123; 11, 1398
Иванников Д. Г., 1, 112
Иванов П. А., 1, 117
Иванова Т. А., 9, 1112
Иванцов Л. М., 11, 1358; 11, 1371
Иевлев А. П., 4, 483
Ионова К. И., 3, 301; 6, 720; 9, 1111; 11, 1354
Ипатов Н. К., 1, 65; 5, 586; 9, 1133

К

Кавецкий Н. С., 1, 39
Казанская М. Е., 3, 278
Казначей Б. Я., 8, 948
Калашникова Т. А., 9, 1090
Калинова М. Л., 11, 1367
Калманович И. З., 11, 1369
Камбулатов Н. И., 11, 1354
Каменев Н. Е., 5, 635
Каменекая Д. С., 7, 888
Капышев А. Г., 6, 703
Карякин А. В., 2, 192
Кастерина Т. Н., 12, 1439
Кац Е. Б., 2, 188
Кацнельсон О. Г., 1, 99
Каширина Ф. Д., 1, 37; 9, 1060
Кельдюшев В. А., 2, 243
Кельман Ф. Н., 11, 1316
Кильтер А. Я., 5, 552
Кинккладзе К. А., 9, 1146
Клейнер К. Е., 11, 1313
Клемешов Г. А., 1, 7
Климова А. П., 11, 1371
Клячко Ю. А., 9, 1027; 10, 1162; 10, 1269
Княжинский З. О., 12, 1509
Коваль Ф. Я., 11, 1401
Ковтун М. С., 10, 1174; 12, 1452
Ковалевский П. Н., 3, 365
Коган И. Б., 8, 954
Кожевникова Н. В., 5, 529
Козловский М. Т., 4, 390
Колесников Н. А., 6, 765
Колесников Н. Н., 11, 1399
Комиссаренко В. С., 9, 1110
Кондаков В. Г., 10, 1240
Коновалов В. Д., 9, 1119
Коновалов Г. С., 7, 892
Конторовский А. З., 6, 752
Концевой Ю. А., 10, 1219
Копелиович В. М., 9, 1063
Копылев Б. А., 6, 760

Коренман И. М., 2, 233
Корж П. Д., 4, 441
Корженко О. Т., 5, 599
Корицкий В. Г., 3, 382; 8, 1019
Корнилов И. И., 4, 437; 5, 571
Корнишин Н. И., 9, 1116
Корсакевич Н. И., 11, 1404
Коршунов И. А., 9, 1075
Кот А. А., 4, 500
Коханенко П. Н., 3, 289
Кошелева Г. Н., 12, 1459
Краснолуцкая Н. К., 4, 423
Красоткин Е. Н., 6, 752
Кроммер Ф. Ф., 4, 425
Кротков Д. В., 2, 205
Крохина А. И., 7, 830
Крупкин А. И., 7, 786
Крушевский А. И., 3, 378
Крюков В. Г., 5, 632
Кубышкина Т. Д., 6, 715
Куделя Е. С., 3, 320
Кудряшов П. М., 5, 565
Кузнецов Г. К., 8, 958
Кузнецова З. Б., 9, 1075
Кузьмищева Н. В., 11, 1342
Кукло Н. А., 12, 1518
Кукуевичкий В. А., 3, 362
Кулагина Е. И., 7, 830
Кулебина В. П., 6, 767; 8, 1017
Куликов О. О., 4, 489
Кульберг Л. М., 10, 1273; 11, 1319
Кураков А. Т., 8, 1007
Курганов Г. В., 5, 559
Курилех Д. Г., 12, 1506
Кутателадзе К. С., 9, 1146
Кушнир Ю. М., 8, 972

Л

Лазарев А. И., 1, 51; 6, 666
Лазарев В. П., 8, 997
Лайнер Д. И., 2, 215
Лампси А. И., 3, 332
Ландра Э. К., 2, 223
Лангер Н. А., 1, 58
Лагидзе Р. М., 3, 375
Латушкина В. Б., 4, 498
Лебедев Л. А., 6, 703
Лебедева Г. Н., 12, 1442
Леве Н. Ф., 1, 7; 2, 143
Левин А. М., 8, 985; 9, 1101
Левин Е. Е., 5, 565
Левина А. И., 4, 498
Левитан С. М., 3, 324
Левитина А. Л., 11, 1374
Левитский Б. М., 4, 509
Леонова К. П., 6, 660; 7, 778
Лесохин И. Г., 6, 760
Либер М. И., 10, 1229
Лившиц Л. Г., 5, 595
Липатов С. И., 2, 239
Липлавк И. Л., 7, 795
Липсон М. А., 5, 638
Лиц Н. Б., 6, 668
Лопатто А. Э., 1, 89
Лулова Н. И., 7, 800
Лурье Ю. Ю., 1, 30
Лускина Б. М., 9, 1087

Лутченко Н. Н., 6, 663
 Луцкий А. Е., 6, 685
 Любарский Г. Д., 8, 982
 Ляликов Ю. С., 2, 149; 8, 909; 9, 1070

М

Магула В. Э., 10, 1265
 Майтак Г. П., 3, 375
 Макаров Л. П., 11, 1393
 Маклаков Н. Н., 8, 1006; 11, 1400
 Малиновский В. В., 11, 1397
 Малкина Е. Л., 7, 830
 Малкова О. П., 11, 1373
 Мальков Г. М., 5, 532
 Маравев М. В., 5, 639
 Марголин И. З., 8, 942
 Марголин Ю. М., 4, 447
 Маркачева Т. М., 6, 676
 Маркова Л. В., 11, 1313
 Марунина А. Т., 4, 394
 Масляев Н. А., 6, 672
 Маталин А. А., 6, 756
 Матвеев А. С., 5, 623; 7, 846
 Машуков Б. А., 2, 243
 Медовар Б. И., 1, 58
 Мейснер Б. А., 9, 1141
 Мелентьев Б. Н., 11, 1399
 Мелешко В. П., 6, 693
 Мельникова П. А., 11, 1328
 Мещанинов И. А., 9, 1092
 Милютин В. И., 8, 978
 Милиц Р. С., 5, 571
 Мишурин К. А., 7, 830
 Могуцкий Л. И., 2, 225
 Молдавер Т. И., 2, 252; 8, 1018
 Монсеев А. А., 8, 969
 Моисеева К. А., 11, 1363
 Молот Л. А., 3, 271
 Морачевский Ю. В., 10, 1201
 Морозов А. Н., 10, 1168
 Мурашова В. И., 7, 790
 Мустафин И. С., 10, 1273
 Мухин Г. А., 11, 1398
 Мухина З. С., 7, 783; 9, 1084
 Мхикян Р. М., 9, 1145
 Мылко С. Н., 11, 1388
 Мышкин С. Н., 8, 935

Н

Надсждина А. А., 6, 722
 Назаренко В. А., 12, 1425
 Назаренко В. Ф., 3, 299
 Налимов В. В., 3, 301; 3, 305; 6, 720; 9, 1111; 11, 1354
 Нейман Р. С., 8, 959
 Немчинский А. Л., 11, 1381
 Непорент Б. С., 10, 1258
 Нестеров Д. Ф., 2, 248
 Нехендзи Е. Ю., 1, 77; 8, 994
 Нечаева Е. А., 8, 946
 Нечипоренко Н. Н., 6, 685
 Никитин В. А., 2, 192
 Никитина Е. И., 4, 412; 5, 553

Никитина О. И., 3, 313
 Николаев А. Г., 2, 237
 Николаев Р. С., 7, 878
 Новоселова А. А., 2, 180
 Носкин А. В., 8, 989
 Носков Ф. Н., 2, 176
 Нуждина А. И., 3, 317

О

Обжиров, 7, 887
 Облак А. Д., 4, 482
 Овсепян Е. Н., 9, 1066
 Ожигов Е. П., 2, 177; 9, 1083
 Ольшанский Я. И., 5, 591
 Оносова С. П., 4, 398
 Оранский Л. М., 10, 1258
 Ормонт Б. Ф., 3, 263; 3, 372
 Островский А. Е., 4, 494
 Ошерович Р. Е., 3, 273; 7, 771

П

Пакшвер А. Б., 6, 690
 Палатник Л. С., 8, 979
 Панченко З. Д., 12, 1495
 Парфенова К. Г., 4, 416
 Певзнер С. М., 7, 771
 Певцов Г. А., 11, 1370, 12, 1459
 Пенькова Е. Ф., 5, 547; 6, 655
 Перельман Я. М., 8, 957
 Песочинская Э. М., 11, 1375
 Петров А. И., 6, 653
 Петров В. П., 12, 1520
 Петунина Е. В., 1, 53; 4, 433; 7, 828
 Петько В. В., 7, 882
 Пивник Е. М., 5, 565
 Пивоваров Е. Г., 3, 365
 Пикуш Н. В., 3, 359
 Пинес В. Г., 2, 175; 8, 933
 Писарев В. Д., 9, 1112
 Платонов А. А., 3, 360
 Платонова А. Ф., 6, 660; 7, 778
 Платонова З. С., 11, 1363
 Платонова М. Н., 2, 152
 Плисов Б. В., 8, 989
 Плотников Д. С., 6, 758
 Погодин-Алексеев Г. И., 9, 1119; 10, 1232
 Погорелова Л. А., 3, 273
 Подбельский Г. Н., 12, 1435
 Подчайнова В. Н., 4, 400; 10, 1196
 Поздеева А. Г., 6, 683
 Половников В. В., 4, 452
 Поляк Э. В., 7, 858
 Поляков А. С., 3, 268
 Полякова В. В., 11, 1371
 Поляшов В. А., 5, 559
 Пономарева Н. А., 8, 959
 Попель А. А., 4, 394
 Попильский М. Я., 6, 762
 Попов А. А., 11, 1377
 Попов К. В., 4, 492
 Попов Л. В., 11, 1338
 Попов К. М., 12, 1430

Попова Н. М., 6, 660; 7, 778
 Попова Т. А., 3, 299
 Порохова Т. Г., 8, 968
 Поташников М. М., 12, 1513
 Прейсс, 6, 735
 Премыслер Ю. С., 4, 493
 Пресняков А. А., 4, 465
 Пригоровский Н. И., 6, 735
 Провинтеев И. В., 6, 763
 Прохоров Н. Н., 10, 1236
 Пряхина Л. И., 4, 437
 Пупко С. Л., 12, 1488
 Пуркина Р. С., 9, 1109
 Пятунин Б. Н., 6, 761

Р

Рабовский С. М., 9, 1079
 Рафиков С. Р., 6, 764; 7, 891
 Рахманов В. В., 9, 1092
 Резник Б. Э., 4, 421; 9, 1056
 Рейборт Н. М., 6, 763
 Рейнгольд И. А., 6, 715
 Рипп Е. К., 5, 623
 Ритсо А. Е., 2, 223
 Ровинский А. Е., 5, 543
 Розенгарт М. И., 2, 237
 Розенфельд И. Л., 10, 1230
 Розина М. С., 4, 416
 Романов Д. В., 10, 1184
 Романовский В. П., 3, 346
 Ромашук О. И., 9, 1128
 Роскин Е. С., 9, 1150
 Рослякова Е. Н., 8, 267
 Рось И. Л., 10, 1196
 Рубинштейн Б. Л., 2, 245
 Руднев Н. А., 7, 895
 Рудневский Н. К., 11, 1373
 Рудницкий Н. М., 7, 862
 Рутовский Б. Н., 6, 735
 Рыбина М. Ф., 7, 778
 Рысцова В. С., 6, 756
 Рябчиков Д. И., 1, 47
 Рязанов И. П., 3, 271

С

Саверина Н. А., 8, 925
 Сазанова Г. И., 1, 123
 Салли И. В., 4, 436
 Салтыков С. А., 5, 575
 Сальман Б. М., 3, 361
 Самойлович И. А., 5, 589
 Сандлер Н. И., 4, 486; 6, 712
 Сапир А. Д., 1, 23
 Сафиулин Н. Ш., 7, 807
 Саюн М. Г., 2, 136
 Саядян А. Г., 6, 687
 Свентицкий Н. С., 11, 1331
 Свечников В. Н., 12, 1495
 Свиридов А. Г., 11, 1390
 Святухин В. И., 3, 366
 Севастьянов Н. Г., 8, 982
 Семенова Т. Ф., 6, 752
 Семенюк И. М., 4, 490
 Серебрянников М. М., 10, 1265
 Сердюк Л. С., 6, 668
 Сесиашили Д. Д., 12, 1517
 Силакова И. Р., 12, 1450

Сильченко О. Т., 2, 249; 6, 709
 Симаккина И. Ф., 1, 52
 Сиротенко Д. Я., 12, 1506
 Скаков А. И., 1, 91
 Скаков Ю. А., 8, 976
 Скаре О. К., 11, 1330
 Скобец Е. М., 1, 39
 Скорняков Г. П., 11, 1367
 Скрабеллинский Н. В., 8, 1001
 Слоним Д. М., 12, 1518
 Смирнов Ф. С., 1, 108
 Смирнова В. И., 3, 263; 3, 372
 Смышляев С. И., 5, 636; 10, 1200
 Снесарев К. А., 9, 1050
 Соболев Д. С., 4, 453
 Соколов Н. Н., 7, 893
 Соколов П. С., 12, 1497
 Соколов С. Я., 10, 1207
 Соколова В. М., 2, 176
 Солодянкина Г. А., 7, 792
 Сонгина О. А., 4, 390; 5, 523; 6, 646; 11, 1287
 Соскин М. С., 9, 1114
 Спивак Г. В., 7, 830; 12, 1485
 Станевич В. В., 11, 1374
 Степенко Е. Г., 1, 110; 7, 890
 Стоянова И. Г., 12, 1472
 Строганова В. В., 8, 949
 Стромберг А. Г., 6, 676; 6, 683
 Суворов Б. В., 6, 764; 7, 891
 Сухарев С. С., 6, 759
 Сухарева З. Е., 1, 117
 Сухенко К. А., 3, 383; 11, 1363
 Сухомел Е. Г., 10, 1243
 Сухоруков Д. С., 10, 1266
 Сухотин А. М., 5, 559
 Сушкин Н. Г., 7, 820
 Сыроватко А. Д., 4, 504
 Сычев В. Т., 3, 289
 Сявилло С. В., 4, 407; 9, 1087

Т

Таганов К. И., 11, 1395
 Талаквадзе Г. И., 8, 999
 Тананаев Н. А., 4, 398
 Тананаев Н. В., 1, 22; 2, 171; 9, 1097; 9, 1098
 Тараян В. М., 9, 1066
 Телятников И. П., 1, 99
 Теодорович И. Л., 3, 379; 5, 532
 Терминасов Ю. С., 10, 1213
 Терсков И. А., 3, 352
 Тимошук Л. Т., 5, 611
 Тисенко Н. Т., 10, 1268
 Титов В. И., 1, 114; 5, 640; 9, 1151
 Ткаченко Н. С., 2, 256
 Томашов Н. Д., 8, 1013
 Томина Е. И., 11, 1392

Травянский Н. Г., 10, 1193
 Трасков И. И., 8, 949
 Третьяков В. И., 10, 1226
 Трусов В. В., 8, 961; 12, 1516
 Туманова А. А., 2, 233
 Тулуевский Ю. Н., 11, 1397
 Турхан Э. Я., 10, 1256
 Турубинер Л. М., 2, 143
 Тэшт В. П., 2, 196

У

Уголев Б. Н., 12, 1502
 Улановский И. Б., 6, 724
 Уманский М. М., 10, 1219
 Усатенко Ю. И., 2, 155; 8, 947; 9, 1063
 Успенская В. Н., 2, 188
 Устиненко В. Л., 1, 81
 Утевский Л. М., 6, 695
 Ушакова Н. Н., 8, 936

Ф

Файнберг С. Ю., 6, 663
 Фастовский В. Г., 5, 543
 Фезе А. Н., 5, 557
 Фрид Б. И., 11, 1300
 Фример А. И., 7, 825; 12, 1472
 Фройман А. И., 8, 1006
 Фролов В. И., 1, 124
 Фрумкин А. А., 4, 480
 Федорова Е. И., 9, 1105
 Федорова К. М., 8, 959
 Федорова Н. Н., 10, 1240
 Федоровская Н. П., 12, 1446
 Федотова Е. Н., 12, 1439
 Федотьев Н. П., 7, 867
 Фельдман Г. И., 2, 216
 Феоктистова А. Д., 10, 1189
 Фигуровский Н. А., 8, 936
 Филимонов Л. Н., 9, 1108
 Филиппов Н. В., 5, 579
 Филиппова Н. А., 1, 30
 Финкель М. Я., 7, 808
 Фишман И. С., 3, 292
 Фрейман Л. С., 5, 623
 Фукс Г. И., 2, 183
 Фурер С. В., 3, 324

Х

Хайкин М. С., 4, 496
 Халпахчян Г. Х., 2, 250
 Харитонов Л. Г., 4, 432
 Харитоновна Л. Д., 2, 215
 Харламов И. П., 5, 559; 10, 1179; 10, 1184
 Химченко Н. В., 9, 1095
 Хорин Я. Д., 4, 492
 Хорошая Е. С., 9, 1090
 Христофорова А. М., 5, 637

Ц

Цапив И. И., 7, 894
 Цуринов Г. Г., 10, 1253
 Цыб П. П., 2, 136

Ч

Чапорова И. Н., 10, 1226
 Челноков В. П., 3, 360
 Челнокова М. Н., 12, 1428
 Чепелевецкий М. Л., 7, 771
 Черепанова М. Н., 8, 975
 Черкесов А. И., 11, 1319
 Чернова А. К., 4, 421
 Чернышева К. Б., 11, 1392
 Чипиженко А. И., 3, 341; 11, 1402
 Чуйко В. Т., 4, 403
 Чуприн А. А., 9, 1146

Ш

Шаевич А. Е., 11, 1349
 Шайкинд С. П., 9, 1081
 Шановская С. С., 12, 1417
 Шапиро В. Д., 10, 1189
 Шапиро М. М., 10, 1176
 Шапкин И. Ф., 4, 477
 Шаранюк В. М., 2, 251; 6, 674
 Шарова Т. А., 3, 382
 Шацман, У. К., 10, 1203
 Шашин М. Я., 2, 207; 6, 728
 Шашкин М. А., 3, 288; 10, 1198
 Шейнберг Г. И., 1, 7
 Шерман М. Я., 10, 1277
 Шехтер В. Я., 5, 605
 Широков В. И., 9, 1113
 Шифман М. Е., 1, 96
 Шихваргер Ф. Д., 2, 199
 Школьник Л. М., 2, 211
 Шлыгина И. А., 7, 830
 Шмуленсон И. С., 3, 365
 Шмуляковский Я. Э., 3, 360
 Шполянский М. А., 2, 254
 Шрайбер Д. С., 7, 834; 12, 1486
 Шрейдер Е. Я., 3, 326
 Шрейнер Л. А., 7, 875
 Штейнберг М. М., 11, 1377
 Штремер Ю. Н., 7, 855
 Шульман М. С., 2, 239

Щ

Щеголевская Н. А., 6, 735
 Щербов Д. П., 1, 24; 7, 899; 11, 1310

Э

Эдельман А. Е., 6, 765
 Эдельштейн З. В., 3, 317
 Эпимахов Н. К., 6, 751

Ю

Юдилевич И. Г., 11, 1374
 Юшкевич И. Н., 1, 91
 Юшко С. А., 1, 56

Я

Якимович Г. Н., 2, 248
 Яковлев Б. М., 9, 1113
 Яковлев П. Я., 3, 273; 6, 655
 Якубович С. В., 2, 245
 Яцимирский К. Б., 1, 37; 3, 267; 9, 1060
 Яцкевич С. И., 11, 1405

**ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ,
ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ «ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ»
В 1952 г. (т. XVIII)**

(по каждой статье указаны номер журнала и страница)

А

- Азотолы.** Спектрофотометрический и колориметрический анализ растворов А. и ароматического диазосоединений, 3, 278.
- Алюминий.** Определение А.: колориметрическое экстрагированием оксихинолята А., 3, 268; колориметрическое в природных водах, 4, 421; амперометрическое титрованием А. оксихинолином, 5, 529; фторидные методы определения А. в сплавах на никелевой и железной основе, 5, 547; прямое определение в силикатах, 5, 549; в ферросплавах фторидным методом, 6, 655; в цинковых сплавах с применением коллектора, 8, 950; фотоколориметрическое в сталях с реагентом стильбазо без предварительного отделения железа, 9, 1063.
- Об источниках ошибок при определении содержания А. в оловянистых бронзах, 4, 425. Хроматографическое разделение смесей бериллий — А, 10, 1184.
- Амперометрия.** Развитие амперометрического метода анализа 11, 1287. Расчетный метод определения эквивалентной точки при амперометрическом титровании, 11, 1310.
- Определение: малых количеств хрома в черных металлах, 2, 174; кремнекислых солей в питьевой и промышленной воде, 2, 179; калия анодным ферроцианидным методом, 4, 390; цинка в бронзах, 4, 394; цинка и кадмия с помощью оксихинолина, 5, 523; алюминия с оксихинолином, 5, 529; марганца анодным ферроцианидным методом, 6, 646; тиофена, 6, 683; микроопределение железа, хрома и ванадия в минералах, рудах и горных породах, 11, 1300.
- Аналитическая химия.** Работы М. В. Ломоносова в области А. Х., 7, 809. Развитие А. Х. в СССР в 1951 г., 9, 1027. К вопросу о закономерностях аналитических свойств элементов, 10, 1269.
- Анизотропия.** О необходимости учитывать А. при испытании механических свойств листов и лент, 2, 215.
- Ацетилен.** Количественный метод определения А. и моновинилацетилена, 6, 687.

Б

- Баббит.** Экспрессный метод определения меди в Б., 8, 949; спектральный анализ натриево-кальциевого Б., 9, 1112; свинцового Б., 9, 1113.

- Бензол.** Полярографическое определение малых количеств тиофена в Б., 6, 685. Непрерывный и автоматический метод определения бензолных углеводов в обратном коксовом газе, 7, 795. Применение фотоколориметра для определения степени очистки бензолных углеводов, 7, 803. Полярографическое определение нитропроизводных Б. в воздухе, 8, 954.
- Бериллий.** Хроматографическое разделение смесей Б. — алюминий и Б. — медь, 10, 1184.
- Бесстружковый анализ.** Определение: бесстружково-полярографическим методом меди в стали, 2, 171; марганца в чугунах и углеродистых сталях, 2, 172; анализ алюминиевых сплавов, 4, 398; меди в цинковых сплавах, 10, 1196.
- Бор.** Определение Б.: в ферроборе с помощью катионитов, 6, 666; в свинцовом борофтористоводородном электролите с применением катионитов, 10, 1187.
- Бронзы.** Количественное определение цинка в Б. с помощью дитизона, 2, 164; амперометрическое определение цинка в Б., 4, 394.
- Об источниках ошибок при определении содержания алюминия в оловянистых Б., 4, 425.
- В**
- Ванадий.** Условия колориметрического определения титана и В. в виде перекисных комплексов, 5, 518; амперометрическое микроопределение В. в минералах, рудах и горных породах, 11, 1300.
- Весовой анализ.** Гидростатический метод В. А., 5, 557. Изменение дисперсности и характера распределения частиц сернокислого бария в зависимости от концентрации реагирующих компонентов, 8, 936.
- Весы.** Электромагнитные аналитические регистрирующие В., 1, 99. Изготовление кварцевых нитей для микровесов в пламени дуги Петрова, 8, 1004.
- Вискоза.** Определение ксантогената целлюлозы, едкого натра и сернистых соединений в В., 6, 690.
- Висмут.** Спектральное определение примесей серебра и свинца в металлическом В., 11, 1370. Количественное определение В. с помощью диантипирилметана, 12, 1425.

Вода. Определение в В.: амперометрическое кремнекислых солей в питьевой и промышленной В., 2, 179; магния в природных В. с помощью паранитробензоазорезорцина, 4, 416; фотоэлектрическое алюминия и магния в природных В., 4, 421; меркурометрическое хлоридов в котловых и сырых В., 4, 423.

Таблетки хромовокислого серебра для определения хлоридов в В., 5, 565.

Водородный показатель. Зеркальные сурьмяные электроды для измерения рН, 1, 122. Метод измерения рН, 5, 561. Стекланный электрод для определения рН в одной капле, 5, 632. Контроль кислотности электролитных ванн с помощью иономера, 5, 634.

Воздух. Определение в В.: смолистых веществ люминесцентным методом, 2, 199; нитропроизводных бензола полярографическим методом, 8, 954; сернистого ангидрида в В. промышленных предприятий, 8, 956; ртутноорганических соединений, сулемы и ртути, 11, 1328; мышьяка, 11, 1330.

Сравнительная оценка работы приборов для определения запыленности В., 4, 498. Фотонейлометрическое определение запыленности В. при мокром бурении, 10, 1203.

Вольфрам. Определение В. в ферровольфраме, 4, 412.

Выносливость. См. Усталость.

Вязкость. Вискозиметр сифонного типа, 6, 758. Вискозиметр с висющим уровнем, 6, 759.

Г

Газовый анализ. Количественный спектральный анализ газовых смесей, 3, 326. Полумикроанализ сложной газовой смеси, 5, 543. Непрерывный и автоматический метод определения бензольных углеводородов в обратном коксовом газе, 7, 795. Анализ газа по методу фракционной конденсации в вакууме, 7, 800.

Определение: сернистого ангидрида в присутствии окислов азота, 7, 805; карбонатной углекислоты манометрическим методом, 12, 1450; серы в газообразных углеводородах, 12, 1448.

Об аппарате ГИАП для общего анализа газов, 2, 253, 254. Новая конструкция газоанализатора, 3, 367. Промывалка для количественного поглощения газов, 3, 372. См. также Воздух.

Газы в стали. О макроскопическом определении водорода в стали, 4, 505. О типовой аппаратуре для определения газов в твердой стали, 10, 1162. Определение водорода в стали методом нагрева в вакууме при 600—700°, 10, 1168. Об определении азота в стали, 10, 1174. Определение газонасыщенности сварных швов, предназначенных под эмалирование, 10, 1229. Установка для определения водорода в металле, шлаке и ферросплавах, 10, 1250.

Галогены. Упрощенный метод потенциометрического титрования ионов Г. с автоматической записью результатов, 5, 559.

Гидравлические испытания. Новый способ герметизации образцов-труб при гидравлических испытаниях на высокие давления, 3, 360.

Гипс. Применение хроматного метода для определения сульфат-иона в Г. и гипсовых породах, 10, 1201.

Д

Дефектоскопия.

Д. ультразвуковая. Применение импульсного ультразвукового метода для контроля поковок, 4, 445. Промышленное применение ультразвуковой Д. для контроля серийной продукции ответственного назначения, 7, 834. Ультразвуковой дефектоскоп УЗД-7 и некоторые результаты его применения, 7, 846. Применение ультразвука для обнаружения дефектов в стыковой части рельс, 7, 855. Ультразвуковой контроль котельных барабанов, 9, 1092. Ультразвуковая Д. деталей сложной конфигурации, 9, 1095. Ультразвуковой микроскоп, 10, 1207.

Д. магнитная. О надежности магнитного контроля структуры поршневых колец, 1, 65. Дефектоскоп с постоянным магнитом, 2, 249.

Д. рентгеновская. Рентгенографическое определение глубины залегания дефектов при помощи двух ориентиров, 6, 709. Способ рентгеновского контроля образцов и деталей трубчатой формы, 6, 712.

Д. люминесцентная. Определение глубины поверхностных трещин флуоресцентным методом, 2, 192. Цветной метод выявления дефектов, 2, 196. Люминесцентный метод контроля деталей, 7, 858.

Деформация. Исследование истечения при прессовании методом координатной сетки, 2, 225. О коэффициенте поперечной Д., 5, 596. Определение показателей степени пластической Д. при кручении, 5, 599. Метод термополировки для исследования Д. при резании, 8, 999.

Диазосоединения. Спектрофотометрический и колориметрический анализ растворов азотолов и ароматических Д., 3, 278.

Диффузия. Применение количественного микроструктурного анализа для исследования Д. карбида вольфрама в карбиде титана, 10, 1226.

Древесина. О методе измерения остаточных напряжений в Д., 12, 1502. Прибор для испытания Д. при различных температурах, 6, 755.

Ж

Жаропрочность. Новый метод исследования жаростойкости сплавов в условиях быстрого вращения образцов, 4, 437. О методе определения длительной твердости, 3, 337.

Желатина. Полярографический метод оценки фотографической активности Ж., 8, 961.

Железо. Определение Ж.: в медно-железных керамических сплавах с применением

катионитов, 1, 47; в мартеновском шлаке свободного закисного Ж., 2, 155; колориметрическое с применением бензгидраксамовой кислоты, 3, 271; в рудах, 5, 639; амперометрическое микроопределение в минералах, рудах и горных породах, 11, 1300.

3

Золото. Новая цветная реакция на ион З., 3, 288. Меркурометрическое определение З., 9, 1066.

Зольность. Экспресс-метод определения З. различных материалов, 9, 1090.

И

Износ. Методика испытания на И. при периодическом разобшении трущихся поверхностей, 6, 742. Построение линий И. двигателей, имеющих фильтр тонкой очистки, 7, 872. Метод определения И. и оценки смазочной способности масел, 8, 997.

Машина для исследования трения и И. металлов при возвратно-поступательном движении, 2, 243. Машина для испытания металлов на И., 4, 490.

Индикаторы. Заменитель лакмуса, 2, 181. И. в химическом анализе, 12, 1459.

К

Кадмий. Разделение цинка и К. электролизом с ртутным электродом, 2, 136. Новый метод иодометрического определения К., 3, 267. Дробное открытие К. в присутствии меди, 4, 400. Амперометрическое определение цинка и К. при помощи оксихинолина, 5, 523. Определение малых количеств таллия в металлургическом К., 9, 1079; 1081.

Калий. Амперометрическое определение К. анодным ферроцианидным методом, 4, 390. Колориметрическое определение следов К. при помощи гексанитрогидразобензола, 11, 1319.

Кальций. Спектрографическое определение К. в лигатуре на свинцовой основе, 11, 1374; колориметрическое с помощью хлорантата натрия, 12, 1425.

Карбиды. Определение К. в хромистых и хромоникелевых высоколегированных сталях, 6, 660. Дифференцированное определение К. в стали, 7, 778. Метод выделения К. и нитридов из нержавеющей сталей, 8, 925. Применение количественного микроструктурного анализа для исследования диффузии К. вольфрама в К. титана, 10, 1226.

Катализаторы. Рентгеновское исследование структуры скелетных К, 8, 982.

Катиониты. См. Хроматографический анализ.

Кислота борная. Ускоренное определение в никелевых электролитах с применением ионитов, 1, 49; 51.

Кислота параминосалициловая. Определение при контроле производства ПАСК-натрия, 8, 951.

Кислота соляная. Фотоколориметрический метод определения мышьяка в ингибированной С. К. и в травильной ванне, 3, 275.

Кислота фосфорная. Экспресс-метод определения ортофосфорной К. в метафосфорной и метафосфатах, 3, 273. Новый ионитный метод определения усвояемой Ф. К. в суперфосфатах, 7, 771.

Клей. Проверка клеящей способности К. на прессе Бринеля, 2, 252.

Кобальт. Определение: колориметрическое с помощью диантипирилметана, 6, 649; ускоренное, 6, 667; фотоколориметрические методы определения К., 9, 1056, колориметрическое в виде рубаната, 9, 1060.

Колориметрия и фотоколориметрия. Колориметрическое титрование при медленно протекающих реакциях, 1, 24. Колориметрический и спектрофотометрический анализ растворов азотолов и ароматических диазосоединений, 3, 278. Условия колориметрического определения титана и ванадия в виде перекисных комплексов, 5, 518. О реакции хромата с дифенилкарбазидом, 5, 539. Фотоколориметрический анализ в заводской лаборатории машиностроительного завода, 8, 1017. О точности фотоэлектроколориметрического метода оптической компенсации, 9, 1050. Применение фосфорномолибденового и кремнемолибденового комплексов для К. определения фосфора и кремния, 12, 1417.

К. определение: экспрессное кремнекислоты в мартеновских шлаках, 1, 22; сурьмы в олове, 1, 30; свинца в виде рубаната, 1, 37; титана в стали и чугуна с применением хромотроповой кислоты, 2, 161; фосфора и марганца в ферросплавах, 2, 175; кремния в алюминиевых сплавах, 2, 176; алюминия экстрагированием его оксихинолята, 3, 268; железа с бензгидраксамовой кислотой, 3, 271; мышьяка в ингибированной соляной кислоте и в травильной ванне, 3, 275; алюминия и магния в природных водах, 4, 441; кобальта с применением диантипирилметана, 6, 649; кремнекислоты в шлаках медной, никелевой и свинцовой плавки, 6, 663; фосфора в ферромарганце и чугуна, 6, 671; калия в стеклах и силикатах, 7, 786; фосфора в титаномагнетите, 7, 792; степени очистки бензолных углеводородов, 7, 808; кобальта, 9, 1056; кобальта в виде рубаната, 9, 1060; алюминия в сталях с реагентом стильбазо без предварительного отделения железа, 9, 1063, малых количеств таллия в металлургическом кадмии, 9, 1079; титана в ферротитане, 9, 1097; связанного углерода в литейном чугуне 9, 1098; молибдена в сплавах на никелевой, железной и кобальтовой основах, 10, 1199; экспрессное хрома в стали, 10, 1200; следов калия при помощи гексанитрогидразобензола, 11, 1319; малых количеств α -и β -нафтолов, 11, 1325; кальция с помощью хлорантата натрия, 12, 1425.

Невыцветающая К. шкала для определения малых количеств мышьяка, 3, 379. Цветная шкала для К. определения фосфора, 5, 636.

Новая модель фотонелеметра-колориметра, 1, 117. Фотоэлектрический коло-

- риметр-фотоанализатор Ф4-АР, 1, 118. Новая конструкция микрофотоколориметра, 2, 233. О конструкции типового отечественного фотоэлектроколориметра, 4, 507. Применение обычной электролампы с биспиральной нитью для работы на фотоколориметре системы Давыдова, 6, 761.
- Кокс.** Приспособление для приготовления проб пекоев при определении температуры их размягчения, 2, 251. Установка для определения качества промышленного кокса по результатам полузаводского коксования, 9, 1089.
- Копры.** Регистрация скорости на К. с вертикально падающей баббой 1, 91. О влиянии понудительных пружин на режим работы К. повторного удара, 5, 611. Испытание металлов на высокоскоростном ударном К., 8, 989. Защитное приспособление для маятниковых К., 9, 1143.
- Коррозия.** Об испытаниях на межкристаллитную К. сварных швов кислотостойкой стали, 1, 58. Ускоренный метод определения толщины анодной пленки на плакированном алюминии, 2, 188. Методика определения пористости пленок, образующихся при катодной защите в морской воде, 6, 724. О пассивности металлов и мере пассивности, 8, 1008, 1013. Метод исследования К. поражений на металле, 10, 1230.
- Кремнекислота.** Определение К.: в основном мартеновском шлаке, 1, 22; 23; 8, 933; амперометрическое в питьевой и промышленной воде, 2, 179; фотоколориметрическое в шлаках медной, никелевой и свинцовой плавки, 6, 663.
- Кремний.** Определение К: в чугунах с заменой хлористого олова серноокислым закисным железом, 2, 178; в слаболегированных сталях термоэлектрическим методом, 4, 441; спектральное в кремнистой латуни, 9, 1111.
- Анализ кристаллического К.,** 9, 1089
- О стандартных и нестандартных методах определения К. в чугуне и стали, 6, 767. Применение кремнемолибденового комплекса для колориметрического определения К., 12, 1417.
- Л**
- Латунь.** Спектральный анализ кремнистой Л. в ультрафиолетовой области спектра на содержание цинка и кремния, 9, 1111.
- Листовой материал.** О необходимости учитывать анизотропию при испытании механических свойств листов и лент, 2, 215. О некоторых характеристиках механических свойств металла, 3, 346. О методе оценки массовых испытаний листов на глубину выдавливания, 12, 1518.
- Литий.** Количественное спектральное определение Л. и натрия в растворах, 9, 1110.
- Люминесцентный анализ.** Л. метод определения смолистых веществ в воздухе, 2, 199. Метод исследования растекаемости масла на пористых поверхностях,
- 9, 1118. См. также Дефектоскопия люминесцентная.
- М**
- Магний.** Определение М.: В природных водах с помощью паранитробензоазорезорцина, 4, 416; фотоколориметрическое в специальных сталях с помощью алюминона, 5, 553; ускоренное окиси М. в хромомагнетитовых огнеупорах, 8, 935; стилоскопическое в чугунах, 11, 1367.
- Полярнографический метод анализа М. и его сплавов,** 9, 1084. Определение суммы щелочей в металлургическом М. и его сплавах, 12, 1430.
- Магнитный анализ.** Магнитная установка для исследования кинетики превращений в стали, 1, 105. Установка для определения магнитной восприимчивости слабомагнитных материалов, 1, 108. Исследование аустенитных сталей магнитным методом, 4, 447. О новой методике определения пластических областей на поверхности стальных образцов, 5, 579. Применение анисометра для изучения превращений переохлажденного аустенита, 6, 715. Магнитный метод измерения уровня в закрытых сосудах, 6, 757.
- Марганец.** Определение М.: фотоколориметрическое в ферросплавах, 2, 175; в чугунах и углеродистых сталях методом бесстружкового анализа, 2, 172; потенциометрическое с вольфрамовым и платиновым электродами, 5, 559; амперометрическое анодным ферроцианидным методом, 6, 646; закиси М. в труднорастворимых мартеновских шлаках, 8, 933; ускоренное в ферромарганце и марганцевой руде, 8, 946; ускоренное пересульфатным методом в различных материалах при агломерации железных руд, 8, 947; в чугунах и малолегированных сталях пересульфатнортутовым методом, 10, 1198; в сплавах на стиловопе с помощью переноса пробы, 11, 1369.
- Масла.** Методика измерения испаряемости приборных М., 2, 183. Метод определения износа и оценки смазочной способности М., 8, 997. Метод исследования растекаемости М. на пористых поверхностях, 9, 1118.
- Математическая статистика.** Применение М. С. в промышленности, 4, 387.
- Машины и приборы для механических испытаний.** Оптико-механический динамометр, 3, 357. Многошкальный гидравлический динамометр, 7, 887.
- Опытная поверка 100-тонной испытательной М., 3, 366. М. для механических испытаний материалов статической нагрузкой при сложном напряженном состоянии, 6, 745. Машина для испытания на контактную прочность, 6, 749. Оптический П. для определения пульсирующих нагрузок, 7, 890. П. для замера углов закручивания при кручении образца, 9, 1145. П. для замера стрелы прогиба чугунных образцов, 10, 1265.
- П. для определения модуля нормальной упругости при повышенных температурах, 5, 623. Стабилизация теплового режима на разрывных машинах типа

ВП 101, 6, 751. Усовершенствованный регулятор температуры в М. для исследования ползучести, 6, 752.

М. для исследования трения и износа металлов при возвратно-поступательном движении, 2, 243. М. для испытания металлов на износ, 4, 490. Стенд для исследования работы деталей кривошипно-шатунного механизма двигателя, 3, 362.

П. для испытания пружин на растяжение, 1, 111. П. для динамических испытаний рессор и пружин в натуральную величину, 1, 112. П. для определения нагрузки пружин, работающих на закручивание, 2, 248.

П. для испытания древесины при различных температурах, 6, 755. Новый гидравлический пресс для испытания бетонных образцов, 10, 1264. П. для определения пластичности каучукоподобных материалов, 10, 1262.

Приспособление для испытания болтов и заклепок на разрыв, 9, 1143. Защитное приспособление для маятниковых копров, 9, 1143. Приспособление для регулировки прибора Роквелла, 10, 1267.

Медь. Определение М.: в медно-железных керамических сплавах с применением катионитов, 1, 47; бесстружково-полярографическое в стали; 2, 171; экспрессное в баббитах Б83 и Б92, 8, 949; в сплавах алюминия с никелем, 9, 1087; в цинковых сплавах бесстружковым методом, 10, 1196.

Качественная реакция на ион меди, 5, 552. Количественное определение примесей в анодной М. методом спектрального анализа, 11, 1371.

Металлография и микроструктурный анализ. Металлографический метод изучения превращения аустенита в мартенсит при температурах ниже нуля, 1, 53. Методика изучения слитков стали на Златоустовском металлургическом заводе, 2, 200. Стандартный микроконтроль быстрорежущей стали, 2, 205. Глубина микроскопического рельефа металлографических шлифов и качество микроисследования металлов, 4, 426. Методика исследования белого слоя у контактной поверхности закаленных стальных деталей, 4, 432. Применение метода перпендикулярных сечений для исследования формы и размеров структурных составляющих сплавов, 4, 433. К методике исследования структуры нагретых сплавов методом вакуумтравления, 4, 436. Изучение микроструктуры высоколегированных хромоникелевых сталей методом цветовой трансформации, 5, 565. Определение удельной поверхности зерен деформированных структур, 5, 575. Методика определения абразивных частиц в баббитовых подшипниках, 5, 595. Применение цветной микроскопии в ультрафиолетовых лучах к исследованию структуры бронз и латуней, 8, 968. Ускоренный метод контроля величины зерна поковок, 8, 1006. Применение количественного микроструктурного анализа для исследования диффузии карбида вольфра-

ма в карбид титана, 10, 1226. Универсальный столик к микроскопу для исследования при высоких и низких температурах, 10, 1253. Исследование щелочного раствора пирогаллола как реактива для выявления цементита в структуре сталей и чугунов, 12, 1495.

Микро- и полумикроанализ. Микроколичественное определение углерода, 3, 263. Фотоколориметрическое полумикроопределение магния в специальных сталях с помощью алюминоана, 5, 553. Полумикроанализ сложной газовой смеси, 5, 543. Определение хрома в феррохроме полумикрометодами, 6, 668. Потенциометрический микрометод определения пирамидона, 8, 957. Амперометрическое микроопределение железа, хрома и ванадия в минералах, рудах и горных породах, 11, 1300. О применении скоростного микрометода определения углерода и водорода в твердых топливах, 12, 1446.

Ручная центрифуга для микроаналитических работ, 3, 375. Изготовление стеклянных ложечек для качественного микроанализа, 5, 637.

Микрокристаллохимический анализ. Применение электронного микроскопа для микрокристаллохимического анализа, 8, 972.

Микротвердость. Метод измерения при исследовании органических покрытий, 7, 867. М. и классы твердости естественных абразивных материалов, 10, 1240. О погрешности винтовых окулярных микрометров при измерении М., 6, 756.

Минералы. Измерение удельной поверхности тонкоизмельченных М., 4, 458. Амперометрическое микроопределение железа, хрома и ванадия в М., 11, 1300.

Модуль упругости. Прибор для определения М. У. при повышенных температурах, 5, 623. Влияние погрешности измерения М. У. на точность определения напряжений проволочными датчиками, 10, 1243.

Молибден. Определение М.: в пермаллоэ титрованием молибденовой синью, 3, 273; в сплавах с использованием сульфогля, 10, 1179; в сплавах на никелевой, железной и кобальтовой основе, 10, 1199.

Мышьяк. Определение М. в воздухе, 11, 1330.

Н

Наклеп. Некоторые вопросы контроля Н. дробью, 2, 211.

Напряжения. Метод определения остаточных Н., вызываемых фазовыми превращениями, 1, 62. Изучение Н. в целлулоиде за пределом упругости, 2, 216. Измерение Н. при длительно действующих нагрузках, 1, 83. Об измерении остаточных Н. в поверхностном слое изделий с помощью проволочных датчиков, 3, 376; 378. О материалах для экспериментальных методов исследования Н., 3, 381. Обобщение теории кривых истинных Н. 5, 605. Материала МИХМ—ИМАШ для исследования распределения Н., 6, 735. Влияние погрешности измерения модуля

- упругости на точность определения Н. проволочными датчиками, 10, 1243. Из практики измерения остаточных Н. в поверхностно закаленных образцах, 10, 1245. Об одном методе получения диаграмм истинных Н., 12, 1497. О методе изучения остаточных Н. в древесине, 12, 1502. К методике измерения остаточных Н. первого рода в холоднодеформированных и закаленных изделиях, 12, 1506.
- Машина для механических испытаний материалов статической нагрузкой при сложном напряженном состоянии, 6, 745.
- Натрий.** Определение Н. в свинцово-натриевых сплавах, 4, 407. Количественное определение лития и Н. в растворах, 9, 1110.
- Нафтолы.** Колориметрический метод определения малых количеств α - и β -Н., 11, 1325.
- Неметаллические включения.** Полярографические методы анализа. Н. В. в стали, 2, 143. К разработке рациональной методики подготовки проб-шлифов для контроля Н. В., 5, 586. Оценка качества деформированной шарикоподшипниковой стали по Н. В., 8, 962. Ускоренный метод анализа Н. В. в стали ШХ15, 10, 1176. Химический и спектральный методы разбраковки Н. В. на тонких стальных листах, 11, 1372.
- Нефелометрия.** Фотонфелометрическое определение запыленности воздуха при мокром бурении, 10, 1203. Новая модель фотонфелометра-колориметра, 1, 117.
- Нефтепродукты.** Определение обводненности Н. в резервуарах, 5, 563.
- Никель.** Определение: следов цинка в Н., 4, 403; малых количеств цинка в катодном Н., карбонате и сульфате Н., 6, 653.
- Нитриды.** Метод выделения карбидов и Н. из нержавеющей стали, 8, 925.
- О**
- Образцы для механических испытаний.** Выбор пробы для определения механических свойств металла точных отливок, 11, 1385. Влияние способа отбора проб на величину механических свойств металла, 11, 1388. Применение коротких О. при механических испытаниях металлов, 11, 1401.
- Огнеупоры.** Ускоренное определение окиси магния в хромомagneзитовых О., 8, 935.
- Олово.** Колориметрическое определение сурьмы в О., 1, 30. О качественном определении О. в полиметаллических рудах, 2, 177.
- Организация работы заводских лабораторий.** Повышение качества продукции, и З. Л., 1, 3. Передовой опыт химического анализа на металлургических заводах Юга, 1, 7. Всемерно расширить и углубить творческое сотрудничество работников науки и производства, 6, 649. Организация аналитической работы при поточном полярографическом анализе, 8, 899. Фотоколориметрический анализ в заводских лабораториях машиностроительного завода, 8, 1017. О повышении квалификации работников заводских лабораторий, 8, 1018. Техника безопасности в лабораториях механических испытаний, 11, 1405.
- Осциллографы.** Ртутная лампа в качестве источника света в шлейфовом О., 4, 494. Новый переносный 14-шлейфный О. ПОБ-14, 7, 883. Полярографическая приставка к катодному О., 7, 894.
- П**
- Пассивность металлов.** К вопросу о П. М. и мере пассивности, 8, 1008, 1013.
- Передовые статьи.** Повышение качества продукции и заводские лаборатории 1, 3. Роль стандартных образцов в повышении качества продукции, 2, 131. О развитии спектрального анализа, 3, 259. Применение математической статистики в промышленности, 4, 387. Лауреаты Сталинских премий, 5, 515. Всемерно расширять и углублять творческое сотрудничество работников науки и производства, 6, 644. Рентгеноструктурный анализ и перспективы его развития, 10, 1155. Пятый пятилетний план — боевая программа научно-технического прогресса, 11, 1283. Развитие методов электронномикроскопического исследования в СССР, 12, 1411.
- Пермаллой.** Определение молибдена в П. титрованием метиленовой синью, 3, 273.
- Печи.** Лабораторная высокочастотная установка для нагрева и плавки металлов, 4, 480. Высокотемпературная вакуумная П. сопротивления, 4, 482. Вакуумная П. для отжига высокой производительности, 4, 483. Установка для нагрева образцов при испытании механических свойств металлов, 6, 754. Использование электросварочного трансформатора для нагрева кристалловой П., 6, 765. Об устранении кольцевого разряда в вакуумных высокочастотных П., 7, 888.
- Пирамидон.** Потенциометрический микрометод определения П., 8, 957.
- Пластмасса.** О подготовке стандартных образцов и испытаний П., 5, 614. Анализ синтетических смол и П. с применением фталевого ангидрида, 12, 1439.
- Пленки.** Ускоренный метод определения толщины анодной П. на плакированном дуралюмине, 2, 188. О методах оценки физико-механических свойств П., 2, 223. Метод определения сопротивления лакокрасочных П. истиранию, 2, 245. Методика определения пористости П., образующихся при катодной защите в морской воде, 6, 724. Электроннографическое определение структуры окисной П. на магнии, 8, 975.
- Поверхностное натяжение.** Измерение П. Н. стали методом максимального давления в пузырьках, 9, 1101. Оптический метод измерения краевых углов при высоких температурах, 8, 985.
- Покрyтия.** Определение толщины слоя гальванических П. с помощью стилоскопа, 3, 329. Метод измерения микротвердости при исследовании органических П., 7, 867. Ускорение анализа гальванически осажденного сплава, 8, 948. Определение тол-

щины цинкового гальванопокрытия на стилоскопе методом электроискрового переноса, 9, 1114. Тепловой метод определения толщины П., 9, 1116.

Аппарат для проверки качества резиновых П. химической аппаратуры, 2, 250.

Поляризационно-оптический метод измерения напряжений. Изучение напряжений в целлулоиде за пределом упругости, 2, 216. О материалах для экспериментальных методов исследования напряжений, 3, 381. Материал МИХМ — ИМАШ для исследования распределения напряжений, 6, 735. Из практики работы с большой поляризационной установкой типа ИМАШ — КБ2, 9, 1141.

Полярграфия. Применение броскового тока в П., 1, 39. П. методы анализа неметаллических включений в стали, 2, 143. П. анализ на фоне расплавленных нитратов, 2, 149. Применение дитилдитиокарбамата натрия в П. анализе, 7, 783. Организация аналитической работы при поточном П. анализе руд, 8, 899. Развитие П. анализа в 1950—51 гг., 8, 909. П. метод анализа магния и его сплавов, 9, 1084.

П. определение: малых количеств сурьмы в растворах и материалах свинцово-цинкового производства, 1, 46; следов тяжелых металлов на катоде с принудительным отрывом капли, 2, 152; хинолина и изохинолина в хинолиновых фракциях каменноугольной смолы, 6, 676; малых количеств тюфена в бензоле, 6, 685; нитропроизводных бензола в воздухе, 8, 954; фотографической активности желатин, 8, 961; эфиров органических кислот, 9, 1075; таллия, 9, 1081.

Новая модель полярографа, 1, 114. Автоматический выключатель полярографа, 1, 123. Полярографическая приставка к катодному осциллографу, 7, 804. Предупреждение наэлектризованности поверхности при П. определениях, 8, 1007.

Поршки. Электронномикроскопическое изучение порошков вольфрама, 7, 830.

Потенциометрическое титрование с ферриферроцианидным электродом, 5, 532; марганца с вольфрамовым и платиновым электродами, 5, 559; ионов галогенов с автоматической записью результатов, 5, 559; потенциометрический микрометод определения пирамидона, 8, 957.

Электродное устройство для измерения окислительно-восстановительных потенциалов, 4, 502. Ламповый усилитель для работы со стеклянным электродом на обычных потенциометрах, 12, 1516.

Предел текучести. Определение П. Т. при поперечном изгибе, 7, 862. Ускоренный метод определения условного П. Т., 11, 1379.

Приборы разные и приспособления. П. для катафореза, 2, 239; для наблюдения процессов кристаллизации при низких температурах, 2, 241; для измерения краевого угла смачивания, 4, 425; для точного определения удельного веса горных пород, 4, 493; для определения температуры кипения, 5, 635; для определения

растворимости солей при 100—300°, 6, 760; растворимости солей, 6, 762; пористости, впитываемости, удельного веса кровельного железа, 6, 763; для равномерной подачи жидкости, 6, 764; для возгонки, 6, 765; для улавливания твердых частиц из газового потока, 7, 891; для измерения коэффициента термического расширения, 8, 1002; для определения тепловых эффектов при затворении вязжущих веществ, 9, 1146; для определения равновесия жидкость — пар, 9, 1148; для быстрых испытаний изоляционных материалов на теплопроводность, 10, 1260.

Электронизмерительный метод с периодическим переключением направления тока в одном плече, 3, 359. Электронное реле, 3, 360. Новый тип часового механизма для регистрирующих приборов, 3, 361. Приспособление к установкам для измерения электрического сопротивления, 4, 492. Ртутный насос и ртутный манометр с пористыми перегородками, 4, 496. Простой манометр для определения малых упругостей насыщенных паров, 10, 1258. Упрощенная конструкция реометра, 11, 1400. Прибор для измерения высоты столбика жидкости в стеклянной трубке, 12, 1517.

Приспособление для разлива кислот сжатым воздухом, 1, 124. Автоматическая пипетка, 3, 374. Кран с гидравлическим затвором, 3, 375. Аппаратура для получения дистиллированной воды, не содержащей солей и кремнекислоты, 4, 500. Пипетка с насосом, 4, 504. Улучшенный приемник для перегонки в вакууме, 5, 633. Приспособление для взятия проб металлов к прибору ПМТ-3, 7, 889. Суд для титрования, 7, 892. Дозатор жидкости, 8, 1003. Ручная лабораторная горелка, 8, 1006. Экспериментирование в условиях, исключающих попадание кислорода воздуха, 9, 1150.

Прокаливаемость. Метод испытания П. инструментальной стали, 4, 452.

Прочность. Об оценке склонности металла к хрупкому разрушению, 1, 68; 4, 460, 465, 467. Определение зависимости между пределом П. и твердостью для некоторых цветных металлов, 1, 96; 11, 1402. О методе расчета сопротивления срезу по пределу П. на разрыв, 3, 341. Способ количественной оценки П. наплавленного металла при сварке, 10, 1236. Методика испытания П. шва сварных труб, 12, 1509.

Машина для испытания на контактную П., 6, 749.

Р

Растяжение. Сопротивление конструкционной стали внецентренному Р., 2, 228. Осциллографирование процессов ударного Р. и изгиба, 9, 1119. Новый способ построения диаграмм Р. при ударе, 9, 1128. Выявление отпускной хрупкости при статическом Р., 11, 1377.

Прибор для испытания пружин на Р., 1, 111.

Рациональный (фазовый) анализ. О Р. А. руд проводимом методом отпечатков на

- полированных шлифах, 1, 56. Методика Р. А. пиритных огарков, 7, 807. Определение металлического свинца в активной массе свинцового аккумулятора, 10, 1189.
- Резание.** Метод термополировки для исследования деформации при Р., 8, 999.
- Ректификация.** Цельностекляная колонка с наколкой нового типа, 2, 237. Новая насадка для Р. колонок, 7, 893. Лабораторная установка для Р. высококипящих соединений, 12, 1513.
- Рентгеновский анализ.** Рентгеноструктурная съемка поли- и монокристаллов при низких температурах, 6, 703. К вопросу о выборе оптимальной толщины абсорбента для рентгеновских спектров поглощения, 6, 725. Рентгеновское исследование структуры скелетных катализаторов, 8, 982. Рентгеноструктурный анализ и перспективы его развития, 10, 1155. Рентгенографический критерий усталости и возможность его использования в практических целях, 10, 1213. Монохроматизация Мо К-излучения комбинированным фильтром, 10, 1219. К вопросу о контрастности спектров рентгеновских лучей, 10, 1223.
- Скоростная высокотемпературная рентгеновская камера для обратных снимков «Укринмет РК-1», 4, 486. Использование запаянных электронных трубок для получения рентгенограмм на больших расстояниях, 6, 726. Использование бленды рентгеновского аппарата для установки удлиненной трубки, 9, 1146.
- Рефрактометрия.** Определение фенолов и оснований в каменноугольной смоле и продуктах ее переработки рефрактометрическим методом, 12, 1442.
- Рецензии на книги:** С. А. Салтыкова «Введение в стереометрическую металлографию», 1, 125; Я. П. Белькевича «Руководство по спектральному анализу металлов», 3, 382, 383; Я. С. Уманского, А. К. Трапезникова и А. И. Китайгородского «Рентгенография», 4, 509; П. И. Васильева «Ускоренные методы анализа силикатов» и «Ускоренные методы анализа карбонатных пород», 5, 640; А. И. Пономарева «Методы анализа минералов и горных пород», 7, 895; А. Н. Зайделя, В. К. Прокофьева и С. М. Райского «Таблицы спектральных линий», 8, 1019; сборник «Методы ускоренного химического анализа», 9, 1151; Г. М. Гордон и И. Л. Пейсахова «Контроль пылеулавливающих установок», 10, 1277; Э. М. Бонштетт-Куплетской «Определение удельного веса минералов», 12, 1520.
- Ртуть.** Раздельное определение ртутьорганических соединений, сулемы и Р. в воздухе, 11, 1328.
- С
- Сахар.** Быстрый метод количественного определения С., 8, 958.
- Сварка.** Об испытаниях на межкристаллитную коррозию сварных швов кислотоустойчивой стали, 1, 58. Применение гидравлического пульсатора для испытания на выносливость сварных балок коробчатого сечения, 9, 1123. Определение газонасыщенности сварных швов, предназначенных под эмалирование, 10, 1229. Способ количественной оценки прочности наплавленного металла при сварке, 10, 1236.
- Свинец.** Определение С. колориметрическое в виде рубаната, 1, 37; в рудах и продуктах их обогащения ускоренным хроматным методом, 9, 1088; в активной массе свинцового аккумулятора, 10, 1189; спектральное в металлическом висмуте, 11, 1370; спектральное в алюмоокисной пудре, 11, 1373.
- Седиментационный анализ.** О прямом методе седиментометрии технических суспензий, 8, 942.
- Упрощенное подъемное приспособление для микроскопа седиментационных весов, 4, 503. Приспособление, заменяющее окулярный микрометр в весах Фигуровского, 4, 503. Поплавковый прибор для С. А., 10, 1256.
- Селен.** Определение С. быстрое в стали, 7, 790; в сере методом спектрального анализа, 11, 1358.
- Сера.** Определение С.: в чугунах и сталях методом сжигания, 1, 52; в углеродистых материалах, 6, 674; в газообразных углеводородах, 12, 1448.
- Определение селена в С. методом спектрального анализа, 11, 1358.
- Определение: сернистого ангидрида в присутствии окислов азота, 7, 805; сернистого ангидрида в воздухе промышленных предприятий, 8, 956; сульфат-иона в гилсах и гипсоносных породах хроматным методом, 10, 1201; серного ангидрида в смеси с сернистым газом и воздухом, 11, 1316.
- Серебро.** Извлечение С. из отработанных лабораторных растворов, 2, 180. Спектральное определение примесей С. в металлическом висмуте, 11, 1370.
- Силикаты.** О прямом определении алюминия в С., 5, 549. Метод измерения электропроводности силикатных расплавов, содержащих Fe^{2+} и Fe^{3+} , 5, 591. Фотоколориметрическое определение калия в некоторых стеклах и С., 7, 786. Экспрессный спектральный метод определения натрия в алюмосиликатах, 11, 1375.
- Слиток.** Методика изучения С. стали на Златоустовском металлургическом заводе, 2, 200.
- Смазки.** Методика исследования смазочного действия материалов при глубокой вытяжке, 7, 875. Метод оценки смазочной способности масел, 8, 997.
- Смолы.** Люминесцентный метод определения смолистых веществ в воздухе, 2, 199. Полярографический метод определения хинолина и изохинолина в хинолиновых фракциях каменноугольной С., 6, 676. Анализ синтетических С. с применением фталевого ангидрида, 12, 1439.

- Определение фенолов и оснований в каменноугольной С. и продуктах ее переработки рефрактометрическим методом, 12, 1442.
- Сопротивление отрыву.** Определение С. О. с применением гладких образцов, 11, 1381.
- Сопротивление срезу.** О методе расчета С. С. по пределу прочности на разрыв, 3, 341.
- Спектральный анализ.** О развитии С. А., 3, 259. С. А. сложных сплавов и новые пути решения проблемы эталонов, 3, 292. Об эффекте обыскривания при анализе сплавов цветных металлов, 3, 289. К вопросу об ошибках при С. А. основных мартеновских шлаков с применением дугового сжигания и движущегося электрода, 3, 301. Количественный С. А. образцов малой массы, 5, 589. Влияние неравномерной структуры чугуна на воспроизводимость результатов С. А., 11, 1342. Изготовление и исследование эталонов для С. А., 11, 1349. Возможность повышения точности определения элементов в сталях и никелевых сплавах, 11, 1363. С. А. ферротитана, 3, 299; основных мартеновских шлаков с применением искрового возбуждения и учетом влияния третьих элементов, 3, 305; алюминиевых сплавов с помощью стилометра и генератора активированной дуги, 3, 324; газовых смесей, 3, 326; подлин основной мартеновской печи, 6, 720; железных руд на Белоречском металлургическом комбинате, 6, 722; быстрорежущей стали в дуге переменного тока с электроэрозионным отбором пробы, 9, 1105, 1108; натриевокальциевого баббита, 9, 1112; свинцового баббита, 9, 1113; абсорбционный количественный анализ растворов без измерений в спектре сравнения, 11, 1338; экспресс-анализ основных мартеновских шлаков на стилометре по ходу плавки, 11, 1354; метод разбраковки неметаллических включений на тонких стальных листах, 11, 1372.
- Определение С. А. малых концентраций углерода в стали, 3, 313; 317; фосфора в стали, 3, 320; кобальта в растворах карбонил-кобальта, 9, 1109; лития и натрия в растворах, 9, 1110; цинка и кремния в кремнистой латуни в ультрафиолетовой области спектра, 9, 1111; селена в сере, 11, 1358; магния в чугунах на стилоскопе, 11, 1367; марганца в сплавах на стилоскопе с помощью переноса пробы, 11, 1369; серебра и свинца в металлическом висмуте, 11, 1370; примесей в анодной меди, 11, 1371; свинца в алюмоокисной пудре, 11, 1373; спектрографическое кальция в лигатуре на свинцовой основе, 11, 1374; натрия в алюмосиликатах, 10, 1375; толщины слоя гальванических покрытий с помощью стилоскопа, 3, 329; 9, 1114.
- Универсальный управляемый генератор для С. А., 5, 617. Возбуждение спектров разрядом низкого напряжения, 11, 1331.
- Спектрофотометр для автоматической записи спектров поглощения, 3, 352. Об одной ошибке при работе с микрофотометром, 11, 1390. Об одном приеме расшифровки мест равных почернений в сплошном спектре поглощения, 11, 1392.
- Восстановление вышедших из строя конденсаторов в генераторе искры типа ИГ-2, 3, 365. Комбинированная панель для подключения спектральных ламп, 8, 1005. Некоторые приемы работы с угольными электродами, 11, 1393. Электрический отбиратель пробы для С. А., 11, 1395. Станок для заточки электродов, 11, 1397. Оборудование и приспособление для получения и заточки спектрально-угольных электродов, 11, 1398. Прямое освещение щели спектрографа КС-55, 11, 1399.
- Стандартные образцы.** Роль С. О. в повышении качества продукции, 2, 131.
- Стекла.** Фотоколориметрическое определение калия в С., 7, 786.
- Сулема.** Раздельное определение ртутно-органических соединений, С. и ртути в воздухе, 11, 1328.
- Сурьма.** Определение С.: колориметрическое в олове, 1, 30; полярографическое в растворах и материалах свинцово-цинкового производства, 1, 46; фотоколориметрическое в различных сплавах, 4, 412.
- Суспензии.** О прямом методе седиментометрии технических С., 8, 942.
- Суперфосфаты.** Новый ионитный метод определения усвояемой фосфорной кислоты в С., 7, 771.
- Т**
- Таллий.** Определение малых количеств Т. в металлическом кадмии, 9, 1079. Полярографическое определение Т., 9, 1081.
- Твердость.** Определение зависимости между пределом прочности и Т. для некоторых цветных металлов, 1, 96; 11, 1402. О методе определения длительной Т., 3, 337. Характеристика Т. котельной накипи по сопротивлению ее размолу, 4, 477. Соотношение между числами Т. по Бринелю и Роквеллу для серого чугуна, 9, 1133. Микротвердость и классы Т. естественных абразивных материалов, 10, 1240. Контроль Т. пятки шпинделей веретен без порчи поверхности, 10, 1248. Определение Т. методом царапания, 10, 1249.
- Приспособление для регулировки прибора Роквелла, 10, 1267. См. также Микротвердость.
- Тензомеры.** Зависимость тензоэффекта от изменения объема, 1, 77. О тензочувствительности проволочных датчиков сопротивления, 1, 81. Измерение напряжений при длительно действующих нагрузках, 1, 83. Некоторые вопросы практики тензометрирования проволочными датчиками, 1, 89. Об измерении остаточных напряжений в поверхностном

- слое изделий, 3, 376; 378. К вопросу о влиянии разброса датчиков по сопротивлению на точность измерения, 5, 638. Работа Т. в плоском напряженном состоянии, 8, 994. Влияние погрешности измерения модуля упругости на точность определения напряжений проволоочными датчиками, 10, 1243. Из практики измерения остаточных напряжений в поверхностнозакаленных стальных образцах, 10, 1245.
- Изготовление гребенок к приспособлению для намотки проволоочных датчиков, 1, 109. Калибромер-оптиметр для тарировки рычажных Т., 1, 110. О наклейке проволоочных датчиков, 10, 1266. Сварка проволоочных Т., электросопротивления, 10, 1268.
- Термоэлектрический метод** определения кремния в слабелегированных сталях, 4, 441.
- Теплопроводность.** Прибор для быстрых испытаний изоляционных материалов на Т., 10, 1260.
- Тиофен.** Амперометрическое титрование Т., 6, 683. Полярнографическое определение малых количеств Т. в бензоле, 6, 685.
- Титан.** Условия колориметрического определения Т. и ванадия в виде перекисных комплексов, 5, 518.
- Определение Т.: колориметрическое в стали и чугуна с применением хромотроповой кислоты, 2, 161; фотоколориметрическое в ферротитане, 9, 1097.
- Титаномagnetит.** Колориметрическое определение фосфора в Т., 7, 792.
- Топливо.** К вопросу о применении скоростного микрометода определения углерода и водорода в твердых Т., 12, 1446.
- Трение.** Машина для исследования Т. и износа металлов при возвратно-поступательном движении, 2, 243.
- У**
- Углерод.** Определение: микроколичественное, 3, 263; спектрографическое малых концентраций в стали, 3, 313; 317; фотоколориметрическое связанного У. в литейном чугуне, 9, 1098; скоростное микрометодом в твердых топливах, 12, 1446; ускоренное газообъемным методом в высокоуглеродистых материалах, 12, 1452.
- О влиянии внешних условий на точность определений. У. газометрическим методом, 12, 1455. Манометрический метод определения карбонатной углекислоты, 12, 1450.
- Уголь.** Количественный метод определения сравнительной окисленности каменных У., 12, 1435.
- Ударные испытания.** Регистрация скорости на копре с вертикально падающей бабой, 1, 91. Методика испытания металлов повторными ударами, 3, 332. О влиянии понудительных пружин на режим работы копра повторными ударами, 5, 611. Испытание металлов на высокоскоростном универсальном копре, 8, 989. Осциллографирование процессов ударного растяжения и изгиба, 9, 1119. Новый способ построения диаграммы растяжения при ударе, 9, 1128. Применение скоростной кино съемки при ударных испытаниях, 10, 1232.
- Новая конструкция ударного образца, 7, 882. Защитное приспособление для маятниковых копров, 9, 1143.
- Удельная поверхность.** Измерение У. П. тонкоизмельченных минералов, 4, 458. Определение У. П. зерен деформированных структур, 5, 575.
- Удельный вес.** Прибор для точного определения истинного У. В. горных пород, 4, 493. Прибор для определения У. В. кровельного железа, 6, 763.
- Усилители.** У. для измерения весьма малых постоянных токов с большой степенью точности, 5, 628. Ламповый У. для работы со стеклянным электродом на обычных потенциометрах, 12, 1516.
- Усталость.** Характер усталостных изломов образцов из конструкционной стали при перенапряжениях, 2, 207. Об одном виде излома в стальных образцах, 7, 878. Методика определения средних вероятных значений циклической долговечности, 6, 728. Применение гидравлического пульсатора для испытаний на выносливость сварных балок коробчатого сечения, 9, 1123. Влияние способа обработки поверхности образцов на результаты испытания на У., 9, 1135. Рентгенографический критерий У. и возможность его использования в практических целях, 10, 1213.
- О преимуществах центрировки конусных образцов для испытания на У., 1, 97. Крутильная машина для испытания металлических образцов на выносливость, 4, 485. Машина для испытания на выносливость при изгибе, 8, 1001.
- Ф**
- Фазовый анализ.** Фазовый микроструктурный анализ солей при высоких температурах, 4, 455. Простой способ определения твердой, жидкой и газообразной фаз во влажных материалах, 12, 1493.
- Фенолы.** Определение Ф. и оснований в каменноугольной смоле и продуктах ее переработки рефрактометрическим методом, 12, 1442.
- Ферросплавы.** Определение: фосфора и марганца в Ф., 2, 175; вольфрама в ферровольфраме, 4, 412; алюминия в Ф. фторидным методом, 6, 655; бора в ферроборе с помощью катионитов, 6, 666; хрома в феррохроме полумикрометодом, 6, 668; фосфора в ферромарганце ускоренным фотоэлектрическим методом, 6, 671; ускоренное марганца в ферромарганце, 8, 946; фотоколориметрическое титана в ферротитане, 9, 1097.

Спектральный анализ ферротитана, 3, 299.

Установка для определения водорода в металле, шлаке и Ф., 10, 1250.

Фосфаты. Экспресс-метод определения ортофосфорной кислоты в метафосфорной и метафосфатах, 3, 273. Новый ионитный метод определения усвояемой фосфорной кислоты в суперфосфатах, 7, 771.

Фосфор. Применение фосфорно-молибденового и кремнемолибденового комплексов для колориметрического определения Ф. и кремния, 12, 1417.

Определение Ф.: в высоколегированных сплавах, 2, 167; фотоколориметрическое в ферросплавах, 2, 175; спектрохимическое в сталях, 3, 320; ускоренное в ферромарганце и чугунах ускоренным фотоэлектрическим методом, 6, 671; колориметрическое в титаномангнетите, 7, 792.

Цветная шкала для колориметрического определения Ф., 5, 636.

Фотоколориметрия см. Колориметрия и фотоколориметрия.

Х

Хинолин. Полярнографический метод определения Х. и изохинолина в хинолиновых фракциях каменноугольной смолы, 6, 676.

Хлориды. Определение Х.: в котловых и сырых водах меркурометрическим методом, 4, 423; меркурометрическое в присутствии дитизона как индикатора, 11, 1313.

Таблетки хромовокислого серебра для определения Х. в воде и растворах, 5, 564.

Хром. Определение Х.: малых количеств в черных металлах с применением амперометрического титрования, 2, 174; в феррохроме полумикрометодом, 6, 668; колориметрическое экспрессное в стали, 10, 1200; амперометрическое микроопределение в минералах, рудах и горных породах, 11, 1300.

Хроматографический анализ. Отделение ионов PO_4^{3-} от катионов второй и третьей группы методом катионного обмена, 4, 414. Хроматографическое разделение смесей бериллий — алюминий и бериллий — медь, 10, 1184.

Определение: меди и железа в медно-железных керамических сплавах, 1, 47; борной кислоты в никелевых электролитах, 1, 49; 51; бора в ферроборе, 6, 666; усвояемой фосфорной кислоты в суперфосфатах, 7, 771; молибдена в сплавах с использованием сульфогля, 10, 1179; бора в свинцовом борфтористоводородном электролите, 10, 1187.

Некоторые приемы лабораторной работы с катионитовыми фильтрами, 6, 693.

Ц

Целлюлоид. Изучение напряжений в Ц. за пределом упругости, 2, 216.

Целлюлоза. Метод определения древесных камедей в Ц., 8, 959.

Церий. Быстрое определение Ц. в магниевых и медных сплавах, 7, 793. Меркурометрическое определение Ц., 9, 1066.

Циклическая долговечность. Методика определения средних вероятных значений Ц. Д., 6, 728.

Цинк. Разделение Ц. и кадмия электролизом с ртутным электродом, 2, 136.

Определение Ц.: в бронзах с помощью дитизона, 2, 164; амперометрическое в бронзах, 4, 394; амперометрическое при помощи оксихинолина, 5, 523; ускоренное в латунных электролитах, 6, 672; спектральное в кремнистой латуни, 9, 1111.

Ч

Чугун. Определение в Ч.: серы методом сжигания, 1, 52; титана с применением хромотроповой кислоты, 2, 161; марганца методом бесстружкового анализа, 2, 172; кремния с заменой хлористого олова сернистым закисным железом, 2, 178; фотоколориметрическое связанного углерода, 9, 1098; марганца персульфатно-ртутным методом, 10, 1198; стилоскопическое магния, 11, 1367.

Соотношение между числами твердости по Бринелю и Роквеллу для серого Ч., 9, 1133. Влияние неравномерной структуры Ч. на воспроизводимость результатов спектрального анализа, 11, 1342.

Ш

Шлаки. Изучение свойств мартеновского

Ш. и разработка метода определения в нем свободного закисного железа, 2, 155. Об ошибках при спектрографическом анализе основных мартеновских Ш. с применением дугового сжигания и движущегося электрода, 3, 801. Спектрографический анализ основных мартеновских Ш. с применением искрового возбуждения и учетом влияния третьих элементов, 3, 305. Экспресс-анализ основных мартеновских Ш. на стилоскопическом пути по ходу плавки, 11, 1354.

Определение: компонентов мартеновских и доменных Ш. из одной навески, 1, 15; кремнекислоты в мартеновских Ш., 1, 22; 23; 8, 933; в Ш. медной, никелевой и свинцовой плавки, 6, 663; закиси марганца в труднорастворимых мартеновских Ш., 8, 933; основности Ш. по методу электропроводности, 10, 1203; водород в Ш., 10, 1250.

Шлакоустойчивость. Методика определения Ш. стопорных трубок, 5, 593.

Щ

Щелочные металлы. Определение суммы Щ. М. в металлическом магнии и его сплавах, 12, 1430.

Э

Электрокапиллярный метод качественного анализа специальных сталей, 10, 1193.

Электролиз. Разделение цинка и кадмия Э с ртутным электродом, 2, 136. О замене платины при электролитическом отделении ряда металлов, 8, 949.

Электролитные ванны. Ускоренное определение борной кислоты в никелевых электролитах с применением ионитов, 1, 49; 51. Контроль кислотности Э. В. с помощью иономера, 5, 634. Ускоренное определение цинка в латунных электролитах, 6, 672. К методике анализа цинко-цианистых гальванических ванн, 6, 674. Определение бора в свинцовом электролите с применением катионитов, 10, 1187.

Электронная микроскопия. О новых возможностях электронномикроскопического исследования структуры сплавов, 6, 695. Приготовление объектов для исследования структуры стали с помощью электронного микроскопа, 6, 699. Применение электронного микроскопа для микрокристаллохимического анализа, 8, 972. Получение малых увеличений в электронном микроскопе ЭМ-3, 10, 1255. Развитие методов электронномикроскопического исследования в СССР, 12, 1411. Темнопольный метод в Э. М., 12, 1472. Электронномикроско-

пическое исследование структуры стали с помощью кварцевых слепков, 12, 1474. Новый способ приготовления объектов для исследования формы и размеров частиц с помощью электронного микроскопа, 12, 1478.

Анкета о применении Э. М. к исследованию материалов, 7, 817. Ответы на анкету по Э. М., 7, 818, 820, 822, 825, 825; 8, 976; 978; 979; 980; 981; 12, 1485, 1486, 1488, 1491.

Электронные индикаторы малых смещений, 9, 1137.

Электроннография. Электроннографическое определение структуры окисной пленки на магнии, 8, 975. Электроннографическая насадка для получения дифракции электронов в электронном микроскопе, 12, 1481.

Электропроводность. Метод измерения Э. силикатных расплавов, содержащих Fe^{+2} и Fe^{+3} , 5, 591. Определение основности шлаков по методу Э., 10, 1203.

Сосуд для измерения Э., 1, 121.

Электросопротивление. Метод одновременного исследования линейного изменения и Э. сплавов, 5, 571.

Эфиры. Полярнографическое определение Э. органических кислот, 9, 1075.



ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Колонка	Строка	Напечатано	Должно быть
700 — 701			Подрисуночные надписи к рис. 1 и 2 поменять местами	
			№ 8	
924	Правый	3 — 5 снизу	77. А. Либерти и Е. де-Цезарис, Аналитическая химия, 44, 593, 11/12 (1950).	77. А. Либерти и Е. де-Цезарис, Анналы химии, 40, № 11/12, стр. 593 (1950)
948			П. Я. ҚАЗНАЧЕЙ	Б. Я. КАЗНАЧЕЙ
950			Ю. Б. ГЛУШКИНА	Р. Б. ГЛУШКИНА