

~~15(31)~~

15(31)

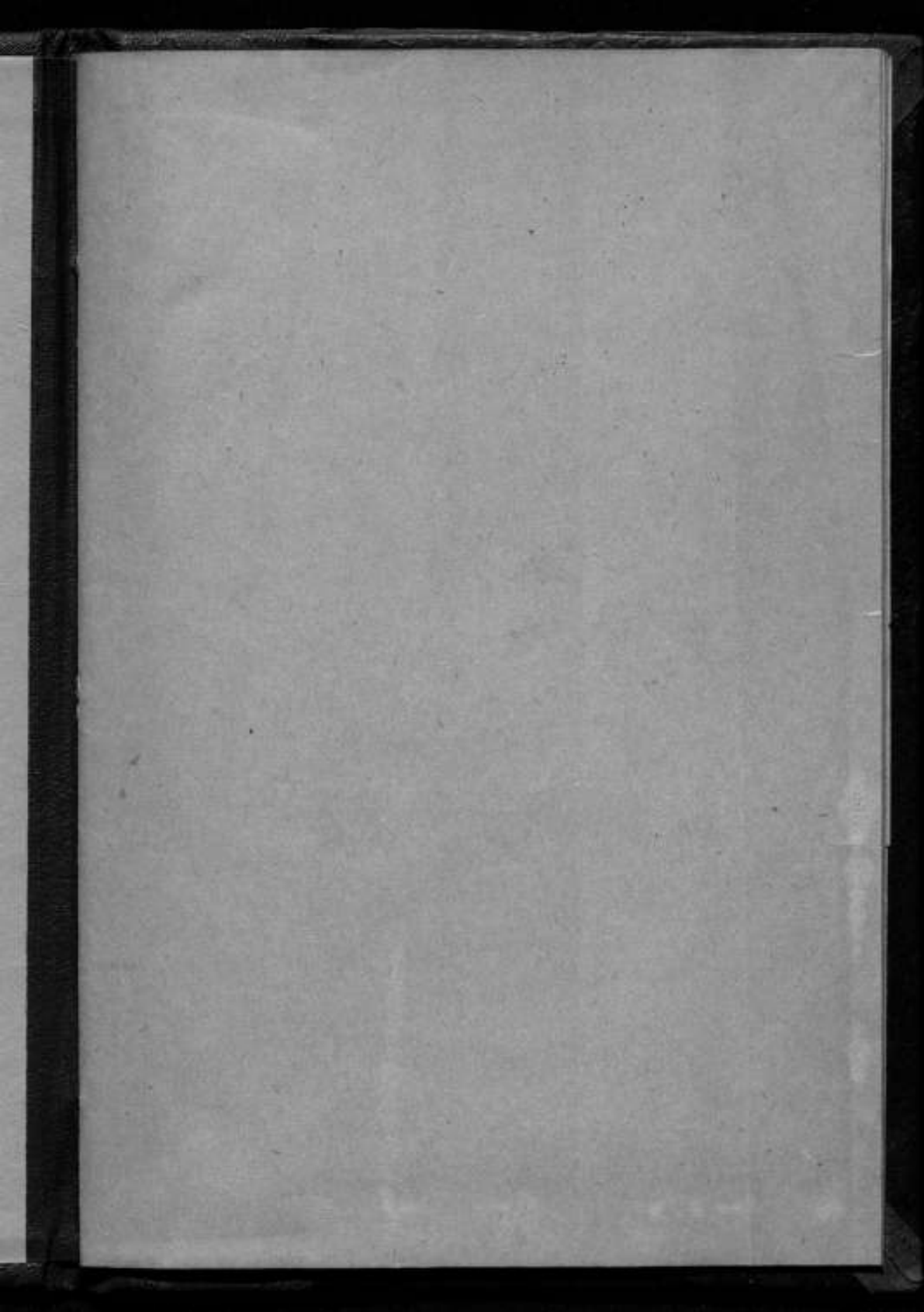
СПРАВ

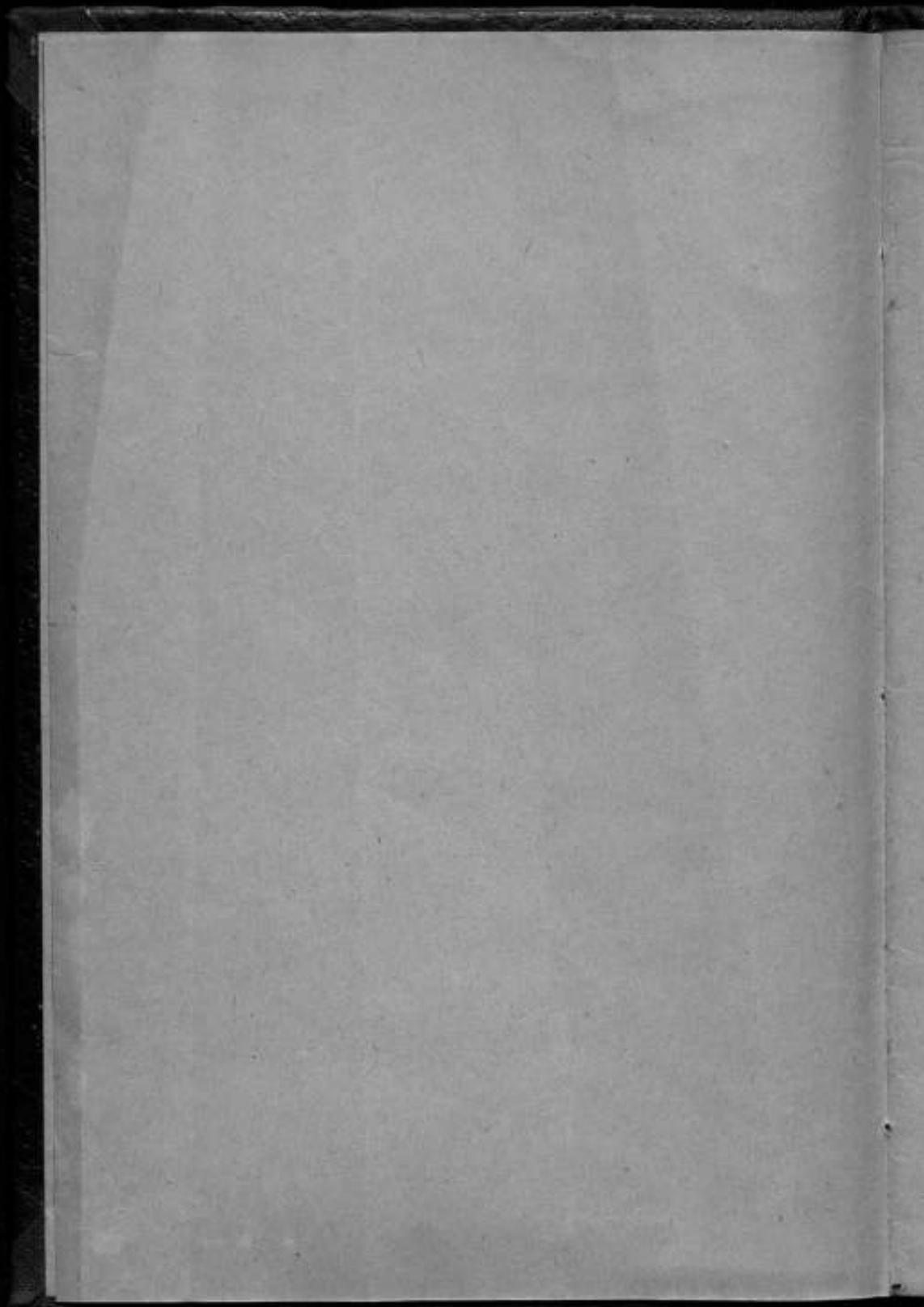
**МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ**

15(31)

ОЛТИ
1937







МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Под редакцией
С. В. ЛИПИНА

205772

НИИП  СССР

О Н Т И

Сектор стандартов и литературы по метрологии
Ленинград 1937 Москва

MÉTHODES D'ANALYSE DES ACIERS SPÉCIAUX

Настоящий сборник посвящен исследованию и описанию некоторых методов определения отдельных составляющих легированной стали.

Ответственный редактор *С. В. Липин*. Технический редактор *С. Водолазин*

Корректор *А. И. Исакова*.

Сдано в набор 29/VII 1937 г. Подписано к печ. 26/IX 1937 г. Печатных листов 1^{1/2}.

Учетно-авт. листов 1,41. Формат 62×94. Колич. знаков в печатном листе 55 200.

Ленгорулит № 4165.

Тираж 1500 экз.

Заказ № 1337

Ленинградский союз, тип. арт. „Печатня“, Ленинград, Прачечный пер., 5.

ОТ РЕДАКТОРА

Начиная с 1926 г., одной из главнейших работ химической лаборатории Всесоюзного института метрологии являлась работа по установлению так называемых нормальных образцов стали, широко применяемых в настоящее время в заводских лабораториях металлургической и металлообрабатывающей промышленности при анализе стали и при осуществлении контроля работы заводских лабораторий. Назначение нормальных образцов, служащих в качестве реперов при химическом анализе стали, определило ход работы лаборатории института по пути отыскания наиболее точных методов анализа углеродистой и легированной стали. В результате произведенных в лаборатории исследований появился ряд печатных работ, опубликованных ранее в различных изданиях.¹

Две работы, помещенные в настоящем сборнике, представляют собой результат исследовательских работ, произведенных в 1935 г. П. И. Хитаровым и А. М. Маруновой-Шадринной. Первая из них касается определения ванадия в стали и представляет собой видоизменение способа Лавга и Курца, применительно к тем случаям, когда требуется определить лишь один ванадий. Метод этот, проверенный в химической лаборатории Института метрологии на ряде анализов, вошел в ОСТ НКТП 8892—2373 в качестве рекомендуемого метода и нашел уже себе применение в некоторых заводских лабораториях, как то: на Кировском заводе, на заводе им. Сталина и др.

Работа Маруновой посвящена анализу высокопроцентной никелевой стали. Разработанный автором ее метод представляет собой эфирный способ Роте, видоизмененный применительно к стали типа никелевой нержавеющей стали. Этот метод представляет большой интерес, в особенности теперь, когда Всесоюзный институт метрологии передал Уральскому институту металлов работу по установлению нормальных образцов черных металлов и когда в эту работу вовлечены многие научно-исследовательские и заводские лаборатории.

С. Литин

¹ Д. Н. Моноастарский и А. Д. Остафьева, Об объемном определении серы в чугунах и сталях по способу Шульце, журн. „Прикл. химия“, № 4, 696, 1931; S. W. Lipin, Ueber die Manganbestimmung in Eisen und Stahl nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren, Zeitschr. analyt. Chem. 72, 401, 1928; Временник Главной Палаты мер и весов, вып. 3 (15), 248, 1928; П. И. Хитаров, Потенциметрическое определение хрома в стали, Журн. „Прикл. химия“, № 6, 1159, 1933.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В СТАЛИ

И. И. Хитаров

Содержание ванадия в стали обычно не превышает 1%; в быстрорежущей инструментальной стали содержание ванадия составляет от 0,5 до 2,5% и лишь изредка встречается сталь с большим содержанием ванадия (3—3,5%).

По методике определения ванадия имеется чрезвычайно обширная литература, что можно объяснить трудностью отделения ванадия от других элементов — хрома, вольфрама, молибдена и пр.

Для определения ванадия обычно применяют объемные методы; в последнее время нашли применение электрометрические методы.¹ При малом содержании ванадия для анализов, не требующих особой точности, применяют также колориметрические методы,² основанные на свойстве ванадиевой кислоты давать с раствором перекиси водорода коричневое окрашивание, интенсивность которого зависит от содержания ванадия. Весовые методы весьма продолжительны в силу необходимости отделения ванадия от других элементов и поэтому применяются сравнительно редко.

Объемные методы большей частью основаны либо на титровании ванадия, предварительно окисленного до V_2O_5 , растворами различных восстановителей, главным образом солью Мора (или $FeSO_4$), либо на титровании ванадия, восстановленного до четырехвалентной формы различными окислителями, главным образом $KMnO_4$.³

При рассмотрении объемных методов следует иметь в виду, что восстановление V_2O_5 до V_2O_4 протекает легко и при обычной комнатной температуре, окисление же V_2O_4 до V_2O_5 , напротив, происходит медленно и в большинстве случаев требует повышенной температуры или применения катализаторов.

Из объемных методов заслуживает особого внимания весьма распространенный персульфатный метод определения ванадия,⁴ основанный на восстановлении V_2O_5 небольшим избытком раствора соли Мора, окислении избытка последней надсерноаммониевой солью на холоду и последующем титровании V_2O_4 раствором марганцевокалиевой соли.

¹ Kelley, Wiley, Bohn a. Wright, Ind. Eng. Chem. 11, 632, 1919; 13, 639, 1921; Willard a. Young, Ind. Eng. Chem. 20, 764, 1928; Thanheiser u. Dickens, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 85, 2, 1931.

² Slavik, Chem. Ztg., 34, 648, 1910.

³ На том же принципе основаны и электрометрические методы определения ванадия.

⁴ H. Hamner, Metal and Chem. Eng. 17, 206, 1917. Стандартные методы химического анализа металлов, под ред. проф. Монастырского, стр. 75, Лейхтсектор ГИТИ. 1931; Д. Н. Монастырский, Примеры технического анализа в металлургическом производстве, КУБУЧ, 1935; Леидель, Гоффман и Врайт, Анализ черных металлов, стр. 306, Госхимтехиздат, 1934.

Определение ванадия по этому способу обычно совмещают с определением хрома, употребляя для этого раствор, оставшийся после титрования хрома по персульфатному методу.

Метод этот очень прост и удобен, но не очень точен, так как конец реакции (титрования) трудно улавливается, особенно при большом содержании хрома.

При вычислениях необходимо учитывать поправку на окраску раствора.

Лендель, Гофман и Брайт¹ рекомендуют этот способ для рядовых анализов стали, при содержании хрома менее 5%. С увеличением содержания хрома поправка на окраску раствора значительно увеличивается, что при малом содержании ванадия (до 0,2%) может чрезвычайно сильно отразиться на результатах определения. Так например, при определении ванадия по этому способу в стали с содержанием $\text{Cr} = 3,20\%$ и $\text{V} = 0,18\%$, поправка на окраску раствора у нас выразилась в 0,09% V, что, конечно, вызывает сомнение в получаемых результатах. Что касается определения ванадия в ванадиевой стали или в стали, содержащей хрома не больше 0,5—1%, то при известном навыке в распознавании конца титрования результаты вполне удовлетворительны.

Следует отметить, что окисление V_2O_4 марганцевокальневой солью на холоду протекает очень медленно, поэтому необходимо энергичное взбалтывание раствора и слабое нагревание не выше 35°, как рекомендует Д. Н. Монастырский.²

Взбалтывание значительно ускоряет и облегчает титрование, так как реакция окисления V_2O_4 перманганатом проходит с достаточной скоростью, а реакция окисления хрома будет идти настолько медленно, что ею практически можно пренебречь.³

Персульфатный метод определения ванадия в таком виде вряд ли может быть рекомендован в качестве стандартного, так как распознавание конца титрования в сильной степени зависит от индивидуальных качеств лица, производящего анализ, освещения и т. п. Кроме того, применение его ограничено сталью с малым содержанием хрома — по нашему опыту не свыше 1—2%. Уменьшение количества хрома применением меньших навесок большей частью неудобно, так как содержание ванадия обычно меньше содержания хрома. Тем не менее, ввиду простоты этого метода и возможности совмещения определения ванадия с определением хрома, многие лаборатории предпочитают его некоторым другим методам, более точным.

В 1924 г. Кноп⁴ предложил для титрования закисного железа двуххромовокальневой солью применять в качестве индикатора дифениламин. В 1925 г. Фурман⁵ применил этот же индикатор при титровании ванадиевой кислоты солью Мора.

Начиная с 1925 г., появляется целый ряд быстрых методов определения ванадия, основанных на титровании V_2O_5 в присутствии дифенил-

¹ Л. с.

² Л. с.

³ Исследование 1-го метода и способы определения поправки на окраску раствора можно найти в работе Ю. Дурье и В. Некрасовой, Заводская лаборатория, №№ 8—9, 1932.

⁴ Кноп, J. Am. Chem. Soc. 46, 263, 1924.

⁵ Furman, Ind. Eng. Chem. 17, 314, 1925.

аминя или дифенилбензидина в качестве индикатора. Методы эти в большинстве случаев состоят в следующем: навеску стали растворяют в H_2SO_4 , окисляют HNO_3 , разбавляют водой и окисляют на холоду V_2O_4 до V_2O_5 раствором $KMnO_4$ (0,1-н.), взятым в небольшом избытке. Остающийся избыток $KMnO_4$ разрушают либо небольшим количеством HCl ,¹ либо азотистонатриевой солью и мочевиной,² либо, наконец, алидом натрия (NaN_3) с последующим кипячением раствора для удаления азотистоводородной кислоты.³ К полученному таким образом раствору добавляют индикатор—дифениламин и титруют раствором соли Мора (или $FeSO_4$) до перехода фиолетово-синего цвета в зеленый или прибавляют избыток соли Мора и титруют обратно раствором $K_2Cr_2O_7$ до появления фиолетово-синего окрашивания. В последнем случае необходимо определить соотношение растворов соли Мора и $K_2Cr_2O_7$.

В 1931 г. Ланг и Курц⁴ опубликовали способ одновременного определения в стали хрома, марганца и ванадия. Однако в практике заводских лабораторий иногда встречается необходимость в быстром определении одного лишь ванадия. Настоящая работа устанавливает возможность применения видоизмененного автором способа Ланга и Курца для определения в легированной стали, в том числе и стали быстрорежущей, одного ванадия.

Производство определения ванадия по описываемому методу занимает всего 25—30 мин., причем точность получаемых результатов допускает применение данного метода также и при весьма ответственных анализах.

Применяемая Лангом и Курцем операция окисления раствора стали надсерникокалиевой солью в присутствии $AgNO_3$ совершенно опускается, что значительно сокращает время определения.

При анализе вольфрамовой стали предпочтительно удерживать вольфрам в растворе фосфорной кислотой, а не отделять его в виде вольфрамовой кислоты, как это делают Ланг и Курц.

СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод определения основан на видоизмененном окислении V_2O_4 двуххромовокалиевой солью и мышьяковистой кислотой до ванадиевой кислоты и на последующем титровании пентавалентного ванадия титрованным раствором соли Мора в присутствии дифениламина, как индикатора.

Титр раствора соли Мора устанавливают по $K_2Cr_2O_7$ также в присутствии дифениламина.⁵

Ход определения ванадия изменяется в присутствии в стали вольфрама, поэтому рассмотрим оба эти случая отдельно.

¹ Лурье и Некрасова, *лс.*

² Lang u. Kurtz, *Zeitschr. f. Anal. Chem.* 86, 288, 1931; Willard a. Loung, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.* 6, 48, 1934.

³ Willard a. Loung, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.* 4, 187, 1932.

⁴ Lang u. Kurtz, *лс.*

⁵ Приготовление раствора соли Мора и установку титра см. на стр. 9, в стр. 7.

ПРОИЗВОДСТВО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Необходимые растворы

1. Раствор $K_2Cr_2O_7$ —4,9 г $K_2Cr_2O_7$ растворяют в смеси из 50 мл H_2SO_4 (1:1) и 950 мл дистиллированной воды.
2. Раствор As_2O_3 —5 г As_2O_3 и 10—15 г $NaHCO_3$ растворяют в 1000 мл дистиллированной воды.
3. Раствор KJO_3 —0,11 г KJO_3 растворяют в 200 мл дистиллированной воды.
4. Раствор $KMnO_4$ —1 г $KMnO_4$ растворяют в 1000 мл дистиллированной воды.
5. Раствор соли Мора—2 г соли Мора растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 15 мл H_2SO_4 (1:1) и разбавляют водой до 250 мл.
6. Раствор поваренной соли—5 г $NaCl$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды.
7. Раствор дифениламина (индикатора)—1 г дифениламина $(C_6H_5)_2NH$ растворяют в 100 мл H_3PO_4 (пл. 1,7).
8. Титрованный раствор соли Мора—8 г $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в холодной смеси, состоящей из 50 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и 950 мл дистиллированной воды.

Ход анализа

А. Сталь не содержит вольфрама

1—3 г стали, в зависимости от содержания ванадия,¹ растворяют при нагревании в 25—50 мл H_2SO_4 (1:5) и 10—30 мл H_3PO_4 (пл. 1,7). Раствор нагревают до кипения, кипятят до прекращения реакции и прибавляют по каплям HNO_3 (пл. 1,4) до просветления раствора, затем продолжают кипятить, пока навеска полностью не растворится и не удалятся окислы азота. Раствор разбавляют водой примерно до 150 мл и охлаждают до комнатной температуры,² прибавляют 10 мл раствора $KMnO_4$ (№ 4), взбалтывают³ и прибавляют 20 мл раствора соли Мора (№ 5). После этого прибавляют 30 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (№ 1) и 40 мл раствора As_2O_3 (№ 2), тщательно перемешивают и через одну минуту приливают 5 мл раствора $NaCl$ (№ 6) и одну каплю раствора KJO_3 (№ 3), еще через минуту вводят три капли раствора дифениламина (№ 7) и титруют раствором соли Мора до перехода цвета в явно зеленый.

Примечание 1. Если сталь в смеси серной и фосфорной кислот не растворяется, растворение ведут в одной фосфорной кислоте (пл. 1,7), беря для этой цели 30 мл H_3PO_4 на 1 г навески.⁴

¹ См. примечание 2 на стр. 8.

² Если сталь содержит много кремния или если после растворения навески раствор не прозрачен, его следует профильтровать и затем только продолжать дальше анализ. При анализе чугуна—фильтрование обязательно.

³ Если после взбалтывания цвет $KMnO_4$ исчезает, следует прибавить еще 10 мл $KMnO_4$ (в некоторых случаях даже больше), пока раствор не станет заметно розовым.

⁴ Если навеска стали не растворяется ни в серной кислоте, ни в фосфорной, сталь растворяют в соляной кислоте (пл. 1,12) с прибавлением азотной или в азотной кислоте (пл. 1,2) с прибавлением соляной с последующим выпариванием (в обоих случаях) с серной кислотой до обильного выделения SO_2 ; в остальном поступают попрежнему.

Примечание 2. Если сталь содержит очень большое количество хрома (свыше 8%), навеску уменьшают до 0,5 г, так как в противном случае конец титрования маскируется окраской солей хрома.

Процентное содержание ванадия вычисляют по формуле:

$$V = \frac{T_V \cdot v \cdot 100}{e}$$

где T_V — титр раствора соли Мора, выраженный в граммах ванадия,¹
 v — количество миллилитров титрованного раствора соли Мора, израсходованное на титрование навески, и
 e — навеска стали.

Б. Сталь содержит вольфрам

В большинстве существующих методов вольфрам при производстве анализа отделяют в виде вольфрамовой кислоты. В присутствии даже незначительных количеств вольфрамовой кислоты в растворе, при прибавлении дифениламина, сразу же образуется зеленый цвет, т. е. титрование становится невозможным.

Отделение вольфрама очень неудобно, так как занимает много времени, а главным образом потому, что в осадке трехокиси вольфрама всегда задерживается некоторое количество ванадия.²

Содержание ванадия в осадке WO_3 обычно определяют колориметрически.³ Некоторые авторы⁴ рекомендуют не определять ванадий в осадке WO_3 , а вводить соответствующие поправки, прибавляя приблизительно по 0,001% V на каждый процент содержания вольфрама.

Если растворение вольфрамовой кислоты производить в фосфорной кислоте из расчета не менее 30 мл H_3PO_4 (пл. 1,7) на каждые 0,086 г W, т. е. в присутствии больших количеств фосфорной кислоты, то дифениламин идет себя так же, как и в невольфрамовых сталях, и титрование V_2O_5 солью Мора протекает нормально.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ (W — 2%)⁵

0,5—1 г стали, в зависимости от содержания ванадия, растворяют в 40—75 мл H_3PO_4 (пл. 1,7) при нагревании. Раствор нагревают до кипения, кипятят до прекращения реакции и прибавляют по каплям HNO_3 (пл. 1,4) до просветления раствора, затем продолжают кипятить, пока все полностью не растворится и не удалится окислы азота. После этого раствор разбавляют водой до 200 мл и поступают, как выше (для стали, не содержащей вольфрама).

¹ См. ниже табл. 1.

² В недавно опубликованной работе Willard a. Jeung (Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 3, 155, 1933) описывают применение, при определении ванадия в вольфрамовой стали нового индикатора — дифениламинсульфоната натрия (предложеного Koltho I Гем).

³ Kessler, Zeitschr. f. Anal. Chem. 77, 290, 1932.

⁴ Левдаль, Гофман и Брайт (i. e.) указывают, что при анализе навесок в 1 и 2 г стали, содержащей 18,2% W, 3,51% Cr и 0,97% V, среднее содержание ванадия в осадке WO_3 после обработки серной и азотной кислотами составляло соответственно 0,018% V и 0,019% V, т. е. количество ванадия, которое переходит в осадок вместе с вольфрамом, составляет приблизительно 0,01 мг V на 0,01 г W.

⁵ В случае меньшего содержания вольфрама, количество фосфорной кислоты уменьшают.

УСТАНОВЛЕНИЕ ТИТРА РАСТВОРА СОЛИ МОРА¹

Определение титра производят по химически чистой двуххромовокалиевой соли, химически чистой ванадиевоаммониевой соли (NH_4VO_3) или по стали с точно известным содержанием ванадия, определенным весовым путем.

Для определения титра по двуххромовокалиевой соли поступают следующим образом: навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в 25—50 мл H_2O , к раствору прибавляют 25 мл H_2SO_4 (1:1), 5 мл H_3PO_4 (пл. 1,7),² разбавляют водой до 200 мл и титруют раствором соли Мора в присутствии 3 капель дифениламина до перехода фиолетово-синего цвета в зеленый.

Совершенно таким же образом поступают при определении титра по химически чистой NH_4VO_3 .

Для определения титра по стали, содержание ванадия в которой точно определено весовым методом, поступают так же, как и при определении ванадия в стали, указанным выше путем.

Результаты определения титра различными методами сопоставлены в табл. 1.

Таблица 1
Определение титра раствора соли Мора

Титр раствора соли Мора, выраженный в г V			
№№	по $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	по NH_4VO_3	по стали с содержанием $V=0,31\%$
1	0,001239	0,001245	0,001243
2	0,001240	0,001242	0,001238
3	0,001238	0,001246	0,001240
4	0,001235	0,001240	—
5	0,001234	0,001242	—
Среднее	0,001237	0,001243	0,001240

В результат определения титра во всех трех случаях введена поправка в 0,06 мл соли Мора: при определении по $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NH_4VO_3 со знаком плюс, при определении же и стали — со знаком минус³.

Из приведенных данных видно, что титр раствора соли Мора, определенный по стали, по двуххромовокалиевой соли и по ванадату аммония, практически одинаков.

¹ Приготовление раствора соли Мора — см. стр. 7.

² При установлении титра следует брать непременно химически чистую H_3PO_4 , иначе результаты для титра получаются повышенные, ввиду содержания в неочищенной фосфорной кислоте вещества, титрующихся марганцевокалиевой солью. При производстве анализа чистую H_3PO_4 не имеет особого значения, ибо в условиях анализа раствор стали приходится обрабатывать азотной кислотой и марганцевокалиевой солью.

³ См. ниже.

Удобнее всего титр устанавливать по $K_2Cr_2O_7$; раствор двухромовокалиевой соли готовят заранее, растворяя 0,5 г последней в воде с прибавлением 25 мл H_2SO_4 (1:1), разбавляя водой до метки в мерной колбе емкостью в 500 мл и тщательно перемешивая.

Для определения титра отмеривают бюреткой 50 мл этого раствора и поступают, как указано выше. Опыт повторяют несколько раз.

Если в среднем на титрование порции раствора израсходовано v мл раствора соли Мора, титр последнего, выраженный в ванадии, равен:

$$T_v = 0,1039 \frac{a}{v} \text{ г V,}$$

где a — взятая навеска $K_2Cr_2O_7$ и

v — число миллилитров раствора соли Мора, израсходованного на титрование 1/10 этой навески, заключающейся в 50 мл раствора

Раствор соли Мора лучше всего возобновлять не реже одного раза в неделю.

Для полной уверенности в титре проверку титра по $K_2Cr_2O_7$ следует производить ежедневно.¹

Определение ванадия, произведенное на синтетических растворах в условиях, соответствующих условиям анализа (т. е. в присутствии соответствующего количества железа и в растворе соответствующей кислотности, при средней навеске в 1,0 г), дало следующие результаты приведенные в табл. 2.

Таблица

Определения ванадия, произведенные на синтетических растворах в условиях, соответствующих условиям анализа, при средней навеске в 1,0 г

№№	Введено ванадия		Найдено ванадия		Разница	
	в г	в %	в г	в %	в г	в %
1	0,0010	0,10	0,0011	0,11	+0,0001	+0,01
2	0,0020	0,20	0,0019	0,19	-0,0001	-0,01
3	0,0030	0,30	0,0031	0,31	+0,0001	+0,01
4	0,0050	0,50	0,0048	0,48	-0,0002	-0,02
5	0,0070	0,70	0,0069	0,69	-0,0001	-0,01
6	0,0090	0,90	0,0087	0,87	-0,0003	-0,03
7	0,0120	1,20	0,0124	1,24	+0,0004	+0,04
8	0,0150	1,50	0,0150	1,50	—	—
9	0,0200	2,00	0,0205	2,05	+0,0005	+0,05
10	0,0250	2,50	0,0247	2,47	-0,0003	-0,03
11	0,0300	3,00	0,0306	3,06	+0,0006	+0,06

Примечание. Титр раствора соли Мора был установлен по $K_2Cr_2O_7$.

В приведенных опытах железо вводилось в раствор в виде $Fe_2(SO_4)_3$ и ванадий — в виде NH_4VO_3 . Кроме того, к каждой пробе прибавлялось небольшое количество $MnSO_4$ (один кристаллик).²

¹ П. И. Хитаров, Труды ВИМС, вып. 6 (44), 1934.

² Прибавление Mn^{2+} необходимо, иначе индифферентное окисление ванадия с помощью $K_2Cr_2O_7$ и As_2O_5 не происходит полностью.

В табл. 3 приводится сводка результатов определения хрома и ванадия в различных марках стали по описанному методу.

Таблица 3

Результаты определения ванадия по описанному методу в различных образцах стали (в процентах)

Обра- зец №	С т а л ь					Чугун
	1	2	3	4	5	6
	W — нет Cr — 0,23 V — 0,31	W — нет Cr — 15,64 V — 3,47	W — нет Cr — 17,10 V — 2,66	W — 19,30 Cr — 3,77 V — 0,75	W — 20,31 Cr — 4,02 V — 0,94	W — нет Cr — 0,39 V — 0,91
1	0,30	3,44	2,70	0,80	0,95	0,90
2	0,29	3,47	2,66	0,76	0,92	0,91
3	0,31	3,42	2,73	0,78	0,95	0,93
4	0,30	3,48	2,68	0,79	0,91	—
5	0,29	3,41	2,67	0,76	0,91	—
Среднее	0,30	3,44	2,69	0,78	0,93	0,91

Из приведенных на стр. 10 данных можно заключить, что по описываемому методу получаются результаты, расхождения между которыми не превышают следующих пределов:

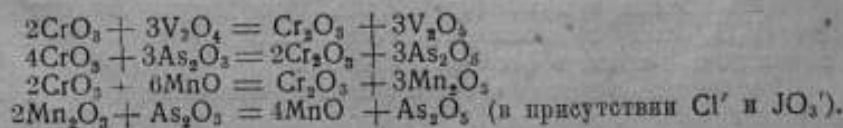
При содержании ванадия в ‰	Расхождение в ‰
от 0,10 до 0,50	0,02
от 0,50 „ 1,00	0,04
от 1,00 „ 3,50	0,06

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

Двуххромованадиевая соль в кислом растворе окисляет V_2O_4 до ванадиевой кислоты; избыток $K_2Cr_2O_7$ восстанавливается мышьякивистой кислотой, которая не восстанавливает ванадия. Двухвалентный Mn, окисляющийся до Mn_2O_3 одновременно с V_2O_4 под действием $K_2Cr_2O_7$ и As_2O_3 при прибавлении нескольких капель KJO_3 (катализатора), вновь восстанавливается до Mn^{2+} .

Перед прибавлением KJO_3 прибавляется 5 мл $NaCl$ (5‰), ибо только в присутствии ионов Cl^- происходит каталитическое действие KJO_3 .

Протекающие здесь реакции могут быть схематически выражены следующим образом:



Титрование: $V_2O_5 + 2FeO = V_2O_4 + Fe_2O_3$.

Вышесказанное подтверждается следующими фактами:

1) Опыты с чистыми солями, приведенные в табл. 2, показывают, что индуцированное окисление V_2O_4 до ванадиевой кислоты под действием $K_2Cr_2O_7$ и As_2O_3 протекает количественно.

2) Опыты с $MnSO_4$: 1 г химически чистой $MnSO_4$ растворяли в 25 мл H_2SO_4 (1:5), разбавляли водой до 100 мл, прибавляли 5 мл H_3PO_4 (пл. 1,7) и затем обрабатывали 30 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ (№ 1) и 40 мл As_2O_3 (№ 2); после тщательного перемешивания раствор окрасился в розовый цвет, что свидетельствует о появлении Mn^{+++} . При прибавлении 3 капель дифениламина цвет переходит в фиолетово-розовый. При прибавлении 5 мл раствора $NaCl$ (№ 6) и одной капля раствора KJO_3 (№ 3) цвет раствора при перемешивании очень быстро переходит в зеленый, т. е. Mn^{+++} восстанавливается до Mn^{++} . Если к фиолетово-розовому раствору прибавить только KJO_3 или только $NaCl$ (или разбавленную HCl), то изменения цвета не происходит, розоватость сохраняется.

Из этих опытов, а также из опытов, приведенных в табл. 2, можно заключить, что раскисление Mn_2O_3 до MnO под влиянием ионов Cl^- и JO_3^- происходит количественно, и, следовательно, присутствие Mn^{++} на результатах определения ванадия не отражается.

Далее нами было замечено, что если после растворения стали и окисления азотной кислотой раствор непосредственно обработать $K_2Cr_2O_7$ и As_2O_3 , то индуцированного окисления V_2O_4 не происходит вовсе, и при прибавлении дифениламина — цвет становится сразу же зеленым.

Очевидно при растворении стали образуются некоторые соединения (по всей вероятности углеводороды), которые не окисляются двуххромовкальциевой солью и действуют восстанавливающие на ванадиевую кислоту; кроме того возможно образование низших окислов азота, которые также восстанавливают пятивалентный ванадий, сами не окисляясь двуххромовкальциевой солью.

Если после растворения стали раствор при комнатной температуре обработать марганцеовкальциевой солью, то в этом случае все восстанавливающие вещества окисляются, и индуцированное окисление V_2O_4 до V_2O_5 с помощью $K_2Cr_2O_7$ и As_2O_3 происходит полностью.

При растворении навески стали только в фосфорной кислоте восстанавливающих веществ образуется значительно меньше, и в этом случае индуцированное окисление V_2O_4 можно произвести (хотя и не совсем полностью) сразу же после растворения и окисления раствора стали азотной кислотой.

Подтверждением образования в последнем случае малого количества восстанавливающих веществ может служить также и то обстоятельство, что при прибавлении $KMnO_4$ к раствору стали в фосфорной кислоте, окисленному азотной кислотой, почти от первых же капель появляется розовое окрашивание.

Тем не менее прибавление $KMnO_4$ перед индуцированным окислением V_2O_4 следует производить обязательно и в случае растворения навески стали прямо в фосфорной кислоте.

При анализе образцов стали с большим содержанием хрома (например образцы № 2 и 3), способных образовывать карбиды, не разлагаю-

щесна азотной кислотой, при растворении навески стали в смеси серной и фосфорной кислот, наблюдается образование особенно большого количества восстанавливающих веществ, которые на холоду марганцевокалиевой солью полностью не окисляются и препятствуют в дальнейшем надудированному окислению V_2O_5 . В этом случае растворение следует вести в одной фосфорной кислоте (см. примечание 1, стр. 7).

ПОПРАВКА НА ИНДИКАТОР

Применяемый индикатор — дифениламин — является восстановителем, поэтому Ланг и Курц¹ рекомендуют учитывать поправку на индикатор в размере 0,06 мл, т. е. 1 капля титрованного раствора.

При установлении титра следует эту поправку всегда учитывать путем прибавления 0,06 мл к количеству миллилитров соли Мора (σ), пошедшему на титрование 50 мл раствора $K_2Cr_2O_7$.

При титровании раствора стали эту поправку нужно вводить со знаком минус.

Некоторые авторы² рекомендуют не вводить поправки на индикатор, применяя окисленный индикатор. Для приготовления последнего, раствор дифениламина в крепкой H_2SO_4 разбавляют в 10 раз, прибавляют 5 мл H_3PO_4 (пл. 1,7), затем некоторое количество $K_2Cr_2O_7$ и осторожно оттитровывают 0,1-н. раствором $FeSO_4$ до изменения окраски индикатора.

Ланг и Курц³ указывают, что при титровании 0,1-н. раствором $FeSO_4$ вводить поправку на индикатор нет необходимости.

Простота и быстрота анализа по данному методу и правильность результатов, полученных на разнообразных образцах стали, позволяют нам рекомендовать применение данного способа для определения ванадия в специальных сортах стали.

R É S U M É

1. L'article contient une analyse de la méthode proposée par Lang et Kurtz pour le dosage simultané du chrome, du manganèse et du vanadium.

2. En se basant sur le travail de Lang et Kurtz l'auteur suggère une méthode volumétrique de dosage séparé du vanadium dans les aciers spéciaux.

3. L'oxydation de V_2O_5 en acide de vanadium s'effectue à l'aide de bichromate de potassium et de l'acide arsenique.

4. Le titrage de l'acide de vanadium se fait à l'aide de la solution du sulfate de fer et d'ammonium en présence de diphénylamine, comme indicateur.

5. Le titre de la solution du sulfate de fer et d'ammonium peut être fixé au moyen de $K_2Cr_2O_7$, de NH_4VO_3 ou au moyen d'un acier à la teneur en vanadium exactement connue. Il est le plus aisé de fixer le titre au moyen du bichromate de potassium.

¹ Lang u. Kurtz, l. c.

² Willard a. Joang, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., 154—162, 1933.

³ Lang u. Kurtz, l. c.

6. Le dosage du vanadium dans les aciers à tungstène se fait sans séparer le WO_3 après avoir produit l'attaque de l'échantillon d'acier par l'acide phosphorique.

7. Les recherches faites avec des solutions synthétiques, ainsi qu'avec différents échantillons d'aciers, ont démontré, que le dosage du vanadium par la méthode signalée donne des résultats exactes.

К МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА ВЫСОКОПРОЦЕНТНОЙ НИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ

А. М. Марунова-Шадрина

Предлагаемый автором метод анализа высокопроцентной никелевой стали является видоизменением эфирного метода Роте (Rothe), изложенного¹ в некоторых руководствах главным образом применительно к обыкновенной никелевой стали.

По этому методу кремний, марганец, медь, хром и никель определяют из одной навески и, большей частью, весовыми способами.²

В части определения кремния метод ничем не отличается от метода, описанного Дейссом, за исключением того, что в зависимости от содержания хрома сталь не всегда удается растворить в азотной кислоте. В таком случае растворяют в соляной кислоте, окисляют азотной, снова переводят в солянокислый раствор и отделяют кремниевую кислоту, как обычно.³

Если при растворении в соляной кислоте остаются нерастворенными карбиды хрома, их отфильтровывают, сплавляют с KNaCO_3 или с Na_2O_2 , присоединяют к фильтрату и отделяют кремниевую кислоту.

В том и другом случае после отделения кремниевой кислоты получают солянокислый раствор, который сгущают для извлечения железа эфиром.

При определении меди необходимо отметить, что окись меди, получаемая после прокалывания сернистой меди, всегда дает повышенные результаты, по всей вероятности за счет органических примесей и молибдена, если последний присутствует в стали. Поэтому двойное осаждение меди сероводородом является необходимым правилом при работе.

При наличии в стали молибдена последний может остаться с медью даже и после вторичного осаждения сероводородом. В таком случае следует снова очистить окись меди от молибдена.

Определение хрома, а также и все операции, предшествующие этому определению, в высокопроцентной никелевой стали ничем не отличаются от определения его в обыкновенной никелевой стали, но, вследствие высокого содержания никеля в стали, при навеске в 5 г,⁴ после выпаривания с серной кислотой получается значительный осадок сернокислых солей, который очень затрудняет операцию удаления свободной серной кислоты и сплавления с перекисью натрия.

¹ Дейсс, Анализ железа и стали. Перевод С. В. Липина, под ред. проф. Монастырского. Химтехиздат, 1933, стр. 45—51.

² Хром определяют йодометрически.

³ Для точного определения кремния фильтрат подвергают вторичному выпариванию.

⁴ Врать навеску меньше 5 г нецелесообразно, так как трудно будет определить элементы, присутствующие в стали в незначительных количествах.

Поэтому, во избежание разбрызгивания, выпаривают сначала на умеренном огне, а под конец, когда соли высохнут, удаляют свободную серную кислоту на голом огне, избегая местного перегрева.

Сплавление также надо вести осторожно, прибавляя необходимое для сплавления количество перекиси натрия частями во избежание вспенивания содержимого чашки.

Если свободная серная кислота удалена хорошо, сплавление протекает спокойно.

Осадок (Ni, Mn, Fe),¹ полученный после сплавления с перекисью натрия, лучше промывать декантацией, стараясь, по возможности, не переносить его на фильтр. Перенесенный целиком на фильтр осадок очень плохо поддается промыванию и растворению в соляной кислоте.

Прежде чем приступить к разделению Ni, Mn и Fe, необходимо удалить главную массу никеля,² так как осаждение сероводородом больших количеств никеля не только технически неудобно, но также влияет на точность определения Mn, который всегда увлекается большим осадком сернистого никеля, как бы тщательно мы этот осадок не промывали.

На основании опытных данных удаление главной массы никеля необходимо производить только после сплавления с перекисью натрия, т. е. после отделения Cr от Ni, Mn и Fe.

При несоблюдении этих условий приходится производить два сплавления вместо одного, так как хром будет присутствовать и в фильтрате с главной массой никеля, и в осадке, причем сплавление сернокислых Ni и Cr, полученных из фильтрата, потребует длительной и неприятной операции выпаривания и удаления аммонийных солей.

Отделение главной массы никеля от Mn и небольших количеств Fe по рекомендуемому способу, дальнейшее разделение их друг от друга и определение Mn и Ni приводит к вполне удовлетворительным результатам.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Определение кремния

Навеску стали в 5 г помещают в фарфоровую чашку и, накрыв часовым стеклом, растворяют в разбавленной азотной кислоте (пл. 1,18), как описано у Дейсса.³ Если сталь не растворяется в азотной кислоте, то ее растворяют в соляной кислоте (пл. 1,12) с окислением азотной кислотой, как указано было выше.

Фильтрат от кремниевой кислоты вместе с растворенным в соляной кислоте или сплавленным остатком, полученным после выпаривания с плавиковой кислотой, служит для определения марганца, меди, хрома и никеля. Его выпаривают до густоты сиропа и отделяют вышеуказанные металлы от железа извлечением эфиром в приборе Роте (Rothe).⁴

Определение меди

Солянокислую вытяжку, собранную в фарфоровую чашку, выпаривают досуха на водяной бане. Остаток смывают в стаканчик небольшим

¹ Даже при удачно выполненном извлечении эфиром небольшие количества железа остаются в солянокислой вытяжке.

² Дейсс, 1 с., стр. 51.

³ Там же, стр. 36 и 37; вариант б) — растворение навески в азотной кислоте.

⁴ Там же, стр. 45—47.

количеством теплой разбавленной соляной кислоты, подогревают на водяной бане и, когда раствор делается прозрачным, осаждают медь несколькими миллилитрами насыщенной сероводородом воды, все время помешивая палочкой, пока сернистая медь не соберется в комки. Когда осадок сернистой меди оседет на дно стаканчика, его фильтруют через маленький фильтр в ту же чашку, в которой выпаривалась солянокислая вытяжка, промывают сероводородной водой, подсушивают между листами фильтровальной бумаги и сжигают в фарфоровом тигле.

Так как окись меди всегда бывает загрязнена, ее очищают следующим образом. Смачивают осадок небольшим количеством крепкой азотной кислоты (пл. 1.4), выпаривают и прокалывают до полного сгорания органических веществ и фильтра. Осадок окиси меди растворяют при нагревании в нескольких миллилитрах концентрированной соляной кислоты, выпаривают досуха, снова растворяют в концентрированной соляной кислоте и, разбавив немного водой, отфильтровывают нерастворимый остаток, собирая фильтрат в стаканчик. Вторично осаждают сернистую медь, отфильтровывают и сжигают во взвешенном фарфоровом тигле, прокалывают и взвешивают окись меди.

Если и после второго осаждения окись меди будет в виде серовато-черной сплавленной массы, а не черного порошка, ее снова очищают и, если есть подозрение на присутствие молибдена, поступают следующим образом: растворяют в соляной кислоте, делают раствор щелочным, осаждают сернистую медь раствором сернистого натрия, переосаждают сероводородом и определяют, как было описано выше.

Если хотят получить точные результаты на медь, очистку осадка производят до постоянного веса окиси меди.

Определение хрома

Подкисленный серной кислотой и выпаренный досуха фильтрат, оставшийся после отделения меди сероводородом, растворяют в небольшом количестве серной кислоты и переносят раствор в платиновую чашку.

Прибавляют 10—15 мл серной кислоты (1:1) и выпаривают, как указано выше, до удаления всей свободной серной кислоты. Дают чашке остыть и производят сплавление.¹

Фильтрат, полученный после растворения сплава, и промывные воды, заключающие в себе весь хром в виде щелочного раствора хромовой кислоты, переносят в мерную колбу и берут оттуда aliquотную часть. Кипятят 2—3 часа для разрушения перекиси натрия, подкисляют соляной кислотой (1:1), прибавляют 1—2 г иодистого калия, разбавляют водой, дают постоять минут десять в темном месте, накрыв колбу часовым стеклом, и титруют раствором сериоватистонариевой соли до светложелтого цвета. Прибавив несколько капель свеженприготовленного раствора крахмала, титруют дальше, по каплям, до исчезновения синего окрашивания.²

¹ Дейсс, I. с. стр. 48—49.

² Там же, стр. 108—109.

Титр раствора серноватистокислого натрия лучше всего устанавливать по двуххромовокислому калию (метод Цулковского) (K. Zulkowsky).¹

Для простоты вычисления можно также поступать следующим образом. 2,829 г химически чистого двуххромовокислого калия растворяют в 1 л дистиллированной воды. Тогда в каждом миллилитре полученного раствора будет содержаться 0,001 г хрома.

В мл этого раствора берут в эрленмейеровскую колбу на 500 мл, прибавляют 100—150 мл воды, 10 мл серной кислоты (1:4) и 1—2 г иодистого калия. Накрывают колбу стеклом, дают постоять в темном месте 5—10 минут и титруют раствором серноватистокислого натрия, прибавив под конец титрования 2—3 мл свежеприготовленного раствора крахмала, до перехода синего окрашивания иодистого крахмала в зеленый цвет солей окиси хрома. Титр серноватистокислого натрия выразится:

$$T_{\sigma} = \frac{0,001 v}{v_1}$$

где v — число миллилитров раствора двуххромовокислого калия,

v_1 — число миллилитров раствора серноватистокислого натрия, прошедшего на титрование.

Определение марганца

Полученный после сплавления с перекисью натрия и хорошо промытый декантацией осадок марганца, никеля, кобальта и небольшого количества железа растворяют в горячей концентрированной соляной кислоте. К полученному раствору прибавляют растворенный в серной и сернистой кислоте остаток из платиновой чашки и выпаривают до небольшого объема жидкости для удаления хлора. Разбавляют затем в 3—4 раза водой, нейтрализуют избыток кислоты аммиаком, обрабатывают бромом, дают постоять минут десять и отделяют бромом и аммиаком марганец, железо и небольшую часть никеля, механически увлекающегося с осадком, от главной массы его, которая переходит в раствор в виде аммиаката. Раствор еще раз обрабатывают на полноту осаждения бромом и аммиаком и сохраняют.

Осадок растворяют в горячей концентрированной соляной кислоте и, выпарив до небольшого объема для удаления хлора, разбавляют водой и производят разделение марганца, железа и остатков никеля, как в обыкновенной стадии.²

В результате этого разделения получают фильтрат, содержащий марганец, который сгущают до небольшого объема для удаления сероводорода и для проверки на полноту отделения никеля и кобальта, и осадок сернистых никеля и кобальта, который озоляют в фарфоровом тигле, растворяют в соляной кислоте с небольшим количеством азотной и присоединяют к главной массе никеля.

Марганец определяют в виде сернокислого марганца.³

¹ Тредвел, Объемный анализ, Госиздат, 1930, стр. 118.

² Дейсс, I с., стр. 50—51.

³ Там же, стр. 95.

Определение никеля

Раствор, содержащий весь никель и кобальт, переносят в мерную колбу и берут оттуда aliquотную часть, заключающую в себе не больше 0,05—0,1 г чистого никеля. Прибавляют 7—10 г лимонной или винной кислоты (14—20 мл 50%-ного раствора), нагревают до 70—80°, нейтрализуют аммиаком до заметного запаха и осаждают никель 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима (на 0,025 г никеля, присутствующего в растворе, достаточно 12—15 мл). Дают постоять 10—15 минут на водяной бане, пробуют на полноту осаждения, фильтруют с отсасыванием через взвешенный тигель Гуча или Шотта, хорошо промывают горячей водой, сушат при 110—120° до постоянного веса и взвешивают никельглиоксим ($C_6H_{14}N_2O_4Ni$).

Если отсутствуют тигли Гуча или Шотта, можно отфильтровать через беззольный бумажный фильтр, прокалить осадок никельглиоксима до светлосерой NiO и в таком виде взвесить, соблюдая требуемые предосторожности.¹

Определение никеля в виде NiO также дает точные результаты, но только в том случае, если соблюдаются предосторожности в работе.

По описанному выше способу анализа были получены следующие результаты в стали марки ЭН25:

№ определения	(в процентах)				
	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
1	0,380	0,611	2,83	22,36	0,061
2	0,389	0,598	2,80	22,40	0,064
3	0,380	0,620	2,82	22,32	0,059
4	0,383	0,607	2,79	22,38	0,062
5	0,382	0,596	2,82	22,35	0,058
6	0,380	0,605	2,81	22,30	0,061

Как видно из приведенных данных, определение кремния, марганца, хрома, никеля и меди в шести навесках стали ЭН25 дало вполне сходные результаты. Многолетняя практика химической лаборатории ВНИИМ по применению эфирного метода Роте при установлении стандартных образцов стали доказала, что он может служить в качестве арбитражного стандартного метода анализа легированных сталей. Приведенные автором исследования показывают, что сведениями им и описанными выше видоизмененными этот метод может быть применен и для анализа высокопроцентной никелевой стали типа ЭН25.

Метод не требует специальной аппаратуры, за исключением прибора Роте для извлечения эфиром и платиновой чашки для сжигания. При бережном обращении с этими приборами они могут служить в работе годами и вполне окупят свою стоимость.

¹ Дале, I. c. стр. 95



R E S U M É

1. La méthode de Rothe, modifiée par l'auteur a été appliquée à l'analyse des aciers à haute teneur en nickel.

2. D'après cette méthode après avoir dissout l'échantillon d'acier par l'acide nitrique (dens. 1,18), on emploie les méthodes gravimétriques pour le dosage du silicium, du cuivre, du manganèse et du nickel en se servant de la méthode volumétrique pour le dosage du chrome.

3. L'oxyde de cuivre obtenu après la calcination du cuivre sulfureux, est purifié afin d'éloigner les substances organiques, le résidu insoluble et le molybdène, en cas de la présence de ce dernier dans l'acier.

4. La fusion avec le peroxyde de sodium dans le but de séparer le nickel, le manganèse et le fer du chrome est effectuée après l'éloignement complet de l'acide sulfurique libre.

5. L'isolation de la masse principale de nickel se produit après la séparation du chrome, après quoi le manganèse, le fer et le reste du nickel sont séparés par la méthode ordinaire.

6. L'analyse de l'acier inoxyidable effectuée par la méthode modifiée de Rothe, décrite ci-dessus, a donné des résultats satisfaisants.

OГЛАВЛЕНИЕ

П. И. Хитаров — Определение ванадия в стали	4
А. М. Марунова-Шадрина — К методике анализа высокопроцентной никелевой стали	15
Table de matières	
P. J. Hitarov — Dosage du vanadium dans les aciers.	4
A. M. Marunova-Chadrina — Sur la méthode d'analyse des aciers à haute teneur en nickel.	15

64-13.

Обл. карт на вес

⊖

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
7	8 снизу	КМnO ₄	КМnO ₄
9	7 сверху	1)	2)
9	12 снизу	и стали	в стали
19	25 сверху	7,79	2,79

Хитаров и др.

RÉSUMÉ

1. La méthode de Rothe, modifiée par l'auteur a été appliquée à l'analyse des aciers à haute teneur en nickel.

2. D'après cette méthode après avoir dissout l'échantillon d'acier par l'acide nitrique (dens. 1,18), on emploie les méthodes gravimétriques pour le dosage du silicium, du cuivre, du manganèse et du nickel en se servant de la méthode volumétrique pour le dosage du chrome.

3. L'oxyde de cuivre obtenu après la calcination du cuivre sulfureux, est purifié afin d'éloigner les substances organiques, le résidu insoluble et le molybdène, en cas de la présence de ce dernier dans l'acier.

4. La fusion avec le peroxyde de sodium dans le but de séparer le nickel, le manganèse et le fer du chrome est effectuée après l'éloignement complet de l'acide sulfurique libre.

64-12

одн. метал на вес

8

â
er
ri-
el
e.
ur-
lu
as
er
g-
n

9

