

3(48)

КОМИТЕТ ПО ДЕЛАМ МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ
ПРИ СНК СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ

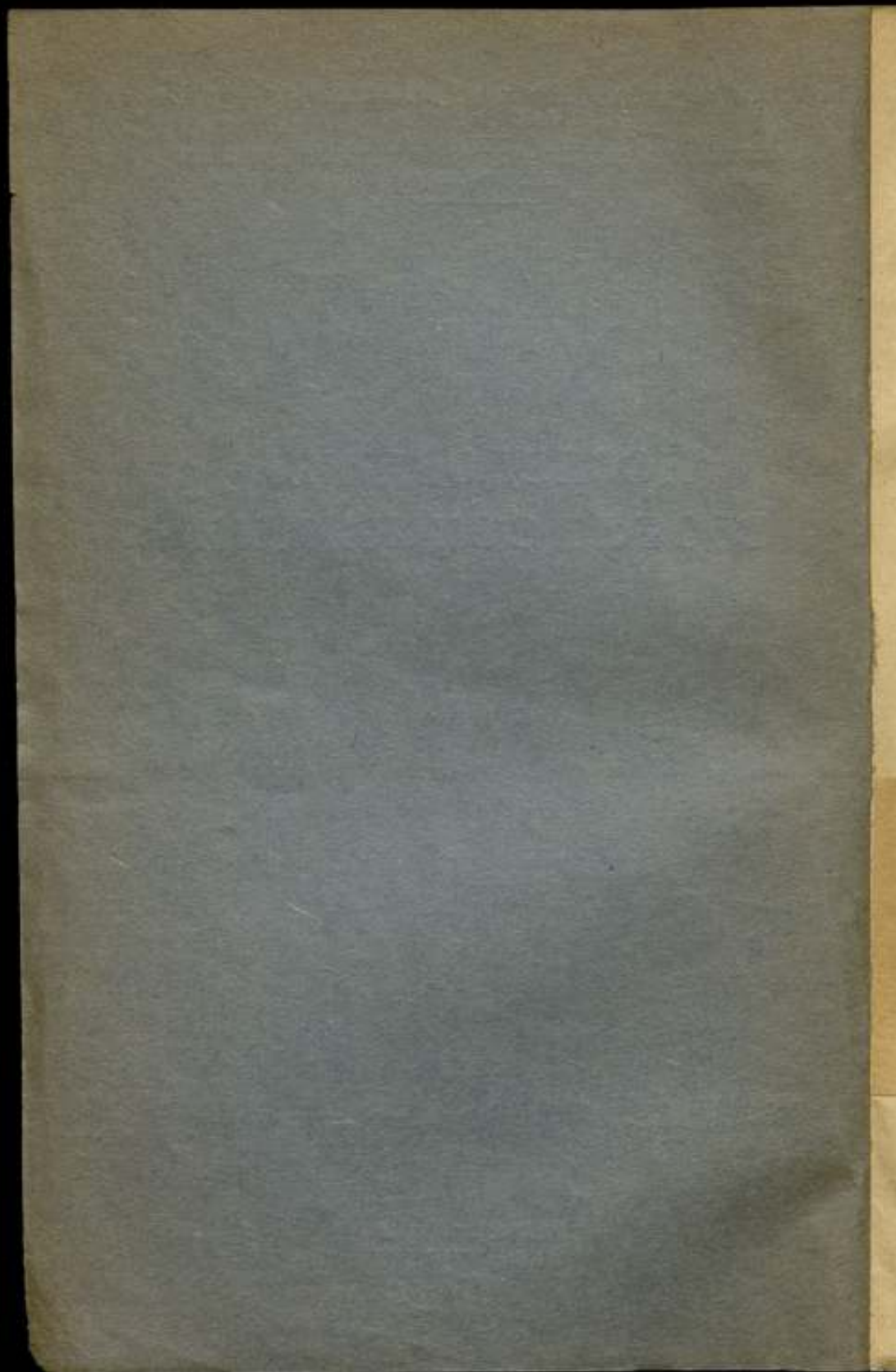
16.11.41

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ



ИЗДАНИЕ ВНИИМ

ЛЕНИНГРАД — 1941



КОМИТЕТ ПО ДЕЛАМ МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ
ПРИ СНК СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ

СБОРНИК ТРУДОВ

Выпуск 3 (48)



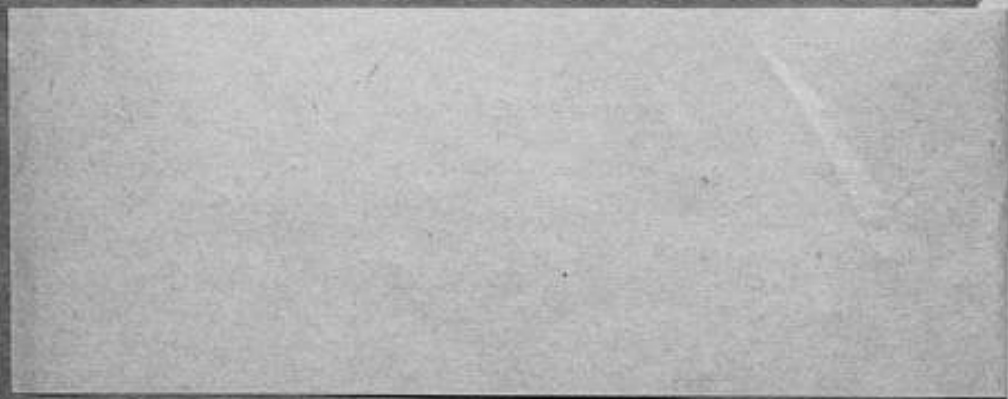
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ

Под редакцией
проф. С. В. ЛИПИНА

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	НАПЕЧАТАНО	СЛЕДУЕТ ЧИТАТЬ
49	8-я сверху	калориметрических	колориметрических
49	20-я снизу	$- 3 \text{ Fe} = \alpha + \text{C}$	$- 3 \text{ Fe} + \text{C}$
56	8-я .	145 мАг	145 мАч
58	7-я .	1,937	1,837

ИЗДАНИЕ ВНИИМ
ЛЕНИНГРАД — 1941



КОМИТЕТ ПО ДЕЛАМ МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ
ПРИ СНК СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ

СБОРНИК ТРУДОВ

Выпуск 3 (48)



ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОБЛАСТИ ХИМИИ

Под редакцией
проф. С. В. ЛИПИНА

ИЗДАНИЕ ВНИИМ
ЛЕНИНГРАД — 1941

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
А. Ф. Добрянский и В. А. Яковлева. Разгонка нефтяных продуктов по методу Энглера	3
А. Ф. Добрянский и Е. А. Смирнова. Определение окисляемости минеральных масел	14
А. Ф. Добрянский и Е. П. Блесточкина. Установление эталонных и образцовых приборов Мартенса-Пенского	22
Е. С. Усатая. Определение Fe^{III} и Fe^{II} в сульфидных рудах, растворимых в кислотах	30
П. И. Хитаров. Двойные карбиды марганца и железа	35

РАЗГОНКА НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ ПО МЕТОДУ ЭНГЛЕРА

Определение границ выкипания нефтяных продуктов производится в нефтяных лабораториях по методу Энглера и реже по методу Гадаскина с применением дефлегматора. Оба метода основаны на определении температуры паров нефтепродуктов при перегонке.

Определения, производимые по этим методам, имеют условный характер, и результаты, полученные по разным методам, не сравнимы между собою. Например, в условиях разгонки по Энглеру производят измерение температуры паров, находящихся в данный момент в шейке колбы, а относят к ней процент выхода, т. е. приписывают эту температуру парам, которые уже вышли из колбы, прошли холодильник, сконденсировались и собрались в пробирке. Таким образом по самой сути метода мы делаем заведомую ошибку и действительная температура паров отогнанных фракций лежит несколько ниже, чем она получается по методу Энглера. В данном случае стремятся только получить сходящиеся результаты при измерениях одним и тем же методом, но и для получения сходящихся результатов по методу Энглера необходимо соблюдать ряд условий (предусмотренных ОСТ 7872), вытекающих из самого явления перегонки.

Таковыми условиями являются: величина и форма колбы, длина, способ охлаждения и наклон холодильника, температура и объем загружаемого нефтепродукта, скорость перегонки, тип, габариты и глубина погружения термометра, условные точки, так называемого, начала и конца перегонки.

На практике, при производстве разгонки по Энглеру, часто получаются расходящиеся результаты. Причина расхождения не установлена и вызывает споры между термометристами и представителями нефтяной промышленности. Настоящая работа имеет целью выяснить, в какой степени сказывается на результатах опыта нарушение упомянутых условий.

По Энглеру измерение температуры производят ртутным термометром при неравномерно повышающейся температуре. Но всякий термометр, в силу тепловой инерции, не сразу показывает температуру пара, а несколько запаздывает в своих показаниях. Величина запаздывания зависит, во-первых, от габаритов термометра, а, во-вторых, и в значительно большей

степени, от скорости изменения температуры, скорости движения проходящего пара и от его теплоемкости.

Теплоемкости паров различных нефтепродуктов близки между собою, скорость движения пара поддерживается постоянным регулированием пламени горелки, габариты термометров очень жестко ограничены ОСТом, поэтому в условиях равномерного повышения температуры запаздывание показаний термометров должно быть приблизительно одинаковым. Но в условиях разгонки скорость изменения температуры неравномерна, и зависит, главным образом, от состава нефтепродукта. Загрузка в стандартном приборе слишком мала (100 мл) и поэтому при сложном составе смеси различные фракции так быстро сменяют друг друга, что температура резко меняется и термометр не успевает показывать температуру пара; в этом случае запаздывание зависит от разности температур соседних фракций.

Для полноты картины перегонки следует еще остановиться на некоторых моментах. В начале перегонки термометр бывает холодным и вместе со стенками колбы является своего рода холодильником. Пары конденсируются на термометре, и конденсация их оказывает различное влияние на показания термометра. Пары, конденсирующиеся сверху колбы на стержне термометра, отдают ему теплоту конденсации; стекая по термометру, флегма имеет уже более низкую температуру, чем проходящий в это время пар и вызывает охлаждение термометра; пары же, конденсирующиеся непосредственно на резервуаре термометра, отдают теплоту конденсации резервуару и вызывают нагревание термометра. Кроме того, спускающаяся по термометру жидкая пленка плохо проводит теплоту и увеличивает инерцию термометра.

Явление сохраняет силу и в дальнейших стадиях перегонки, но обычно в меньшей степени, так как разность между температурой термометра и температурой пара уменьшается. Отсюда следует, что в условиях перегонки нельзя получить точные данные в начале процесса, и только в середине ее разность между реальной и кажущейся температурой приобретает меньшую величину. В середине перегонки к тому же идут фракции, составляющие обычно главную массу перегоняемой жидкости и уже только поэтому термометр меньше запаздывает. В конце перегонки наблюдается перегрев пара, и термометр показывает температуру выше истинной, так как оставшееся количество неперегазированной жидкости недостаточно для образования жидкой пленки, покрывающей стенки колбы, и пары перегреваются.

1. Метод исследования

Опыты производились путем перегонки образцов бензина (произвольного состава) и смесей его с керосином в стандартной колбе Энглера. Горелка, самый прибор и холодильник были германского стандартного образца, описанного в ОСТ № 5. Через холодильник пропускалась вода, имеющая температуру около 6°.

Измерение температуры производили стандартным термометром, установленным так, чтобы верхний край ртутного столбика приходился на уровне нижнего края отводной трубки колбы, и чувствительной термопарой, спай которой находился против середины отверстия отводной трубки и был согнут так, чтобы на термопаре не задерживались капельки жидкости. Из опытов видно, что показания термометра несколько запаздывают по сравнению с показаниями термопары. На кривых перегонки по оси абсцисс отложены количества, выраженные в процентах, а по оси ординат — разность между показаниями термометра и термопары (рис. 1). Волнистый характер кривых



Рис. 1.

и перемена знака разности удовлетворительно могут быть объяснены периодическим спаданием капель с термометра, вследствие чего изменялись условия теплопередачи.

Чтобы приблизительно оценить влияние капель, скопляющихся на конце резервуара, термопара была установлена так, что спай ее прилегал к концу резервуара термометра, и скопляющиеся на нем капли охватывали собою спай термопары. Опыт показал, что в то время, когда показания термометра повышались своим обычным путем, термопара давала неустойчивые показания, колеблющиеся в пределах 10—15°. Когда спай термопары был загнут вверх, но проволочки термопары сходились под очень острым углом, замечалось образование капли на спае термопары, что вызывало также колебания в ее показаниях.

Для уменьшения влияния конденсации паров на показания термометра, к резервуару его прикрепляли тонкую проволоку, кончиком обращенную вниз; эта проволока должна была принимать на себя капли, образующиеся на резервуаре термометра. Был изготовлен специальный термометр со шпорой, припаянной внизу резервуара. Пытались применять легкий колпачок из алюминиевой фольги, прикрепленный над резервуаром термометра, пробовали уменьшить конденсацию паров устройством тепловой изоляции шейки колбы. Однако, все эти меры не дали положительных результатов: точность измерений при пере-

гонке нельзя гарантировать больше, чем в 1° , и то лишь в среднем периоде перегонки и для жидкостей не слишком сложного состава.

2. Распределение температуры в шейке колбы в процессе перегонки

Для того чтобы выяснить, какое влияние на показания термометра в процессе перегонки имеют его инерция (запаздывание показаний), глубина погружения и режим перегонки, необходимо знать, насколько равномерно распределяется температура в шейке колбы. Это исследование было проведено при помощи дифференциальной термопары, один из спаев которой находился против отверстия отводной трубки и измерял температуру отходящего пара, а второй перемещался в вертикальном положении вдоль шейки колбы, и показывал отклонения от этой температуры в различных ее частях.

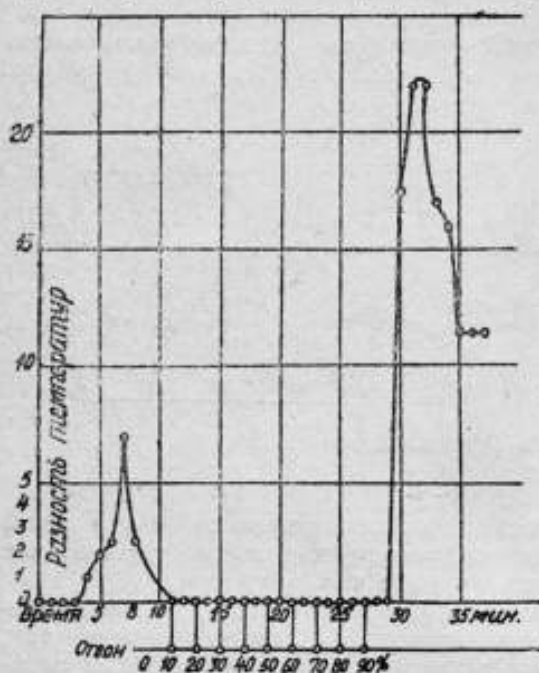


Рис. 2.

Так как нагревание ведется снизу колбы и первыми поднимаются пары фракций, имеющие более низкую температуру, то на разных уровнях должна наблюдаться некоторая разность температур, а именно, ближе ко дну колбы температура должна быть выше. Если нефтепродукт не очень сложен по составу, то пары сменяющих друг друга фракций имеют близкую температуру; поэтому можно ожидать в середине перегонки довольно равномерное распределение температуры. В начале перегонки, когда пары только начинают подниматься, и в конце ее, когда в колбе находится уже перегретый пар, или в случае сложного состава жидкости с резкой разницей в температуре между соседними фракциями, распределение температуры в шейке колбы должно быть неравномерным.

Опыты вполне подтвердили эти предположения. На рис. 2 изображена кривая, полученная при перегонке авиационного бензина при расстоянии между спаев в 1 см.

Начиная от 10 и до 90% перегона разность температур обоих спаев термопар незначительна, даже при продвижении спая термопары на глубину 3 см. После выхода 90% наблюдается резкое увеличение температуры по направлению ко дну колбы, и через 3—4 мин. при указанном выше расстоянии между спаями разность температур достигает 20°, поднимается до 30° при расстоянии в 2 см и до 40° при расстоянии в 3 см. Увеличение интенсивности нагрева вызывает дальнейшее увеличение разности температур.

То же наблюдается и в начале разгонки, особенно до падения первых капель, причем величина неравномерности распределения температуры зависит не только от глубины погружения подвижного спая, но, в значительно большей степени, от скорости нагрева. Если разгонку ведут с такой скоростью, что падение первой капли наблюдается через 8 мин. после начала нагрева, то перед падением первой капли разность температур достигает 10°, а с началом каплепадения быстро снижается; если же падение первой капли наступает через 3 мин., то максимальная наблюдаемая разность составляет только 2°5. При большей скорости нагрева не удалось установить даже приблизительно величину этой разности. Та же картина наблюдается и при сложном составе нефтепродукта.

При перегонке жидкости, состоящей из 60% авиационного бензина и 40% легкого керосина, наблюдается все время небольшая неравномерность распределения температуры (порядка 1—2°), увеличивающаяся до 4—5° при выходе от 60 до 70% т. е. когда начинают поступать пары керосина. При перегонке смеси, состоящей из 75% того же бензина и 25% керосина, зона максимальной неравномерности температуры наблюдается только при выходе от 75 до 85%.

3. Влияние погружения термометра

По результатам предыдущих опытов можно было ожидать, что различная глубина погружения термометра в значительной мере может сказаться лишь в начале и в конце перегонки или же при слишком сложном составе смеси. Однако, при применении термометра, картина может несколько измениться, вследствие конденсации на нем паров, влияние которых при различной глубине погружения термометра может быть различно. Для выяснения этого вопроса была проделана серия опытов, в которых термопара находилась в неизменном положении, а термометр — на различной глубине погружения, а именно: а) при стандартном погружении, т. е. когда верхний край резервуара находился против нижнего края отверстия отводной трубки, б) при погружении его на 5 мм глубже стандартного и в) при погружении на 10 мм глубже стандартного.

Из сопоставления полученных результатов было установлено, что, при более глубоком погружении, в интервале перегонки от 10 до 90% термометр в среднем повысил свои пока-

зания на $0^{\circ},5$; в начале же и в конце перегонки влияние погружения сказалось сильнее: в начале перегонки разность между максимальным показанием термометра и термопары достигала $2^{\circ},5$, а в конце — 4° , причем максимальные показания термопары и термометр дали в различное время.

4. Влияние скорости перегонки

При перегонке по методу Энглера определяют количество нефтепродукта, собравшегося в пробирке, и отмечают показания термометра, но так как процесс перегонки не прерывается, то часть нефтепродукта остается в это время на стенках холодильника. Количество находящейся там жидкости зависит от мощности потока, т. е. от скорости перегонки; отсюда следует, что режим перегонки раз навсегда должен быть установлен. При опытах термометр находился в стандартном положении, а перегонку вели с различной скоростью, а именно: 1) 1 капля в секунду, 2) 2 капли в секунду (по ОСТ 7872) и 3) со скоростью, при которой число капель нельзя уже сосчитать, но сплошного потока жидкости еще нет. В средней части перегонки авиабензина скорость перегонки не оказала заметного влияния на величину разности показаний термометра и термопары, но в начале и в конце перегонки, а также в случае очень широких границ кипения нефтепродукта, она имела решающее значение. В этих случаях разность температур была все же значительно меньше наблюдаемой при применении дифференциальной термопары, что объясняется, во-первых, длиной резервуара термометра в 8 мм и тем, что показываемая им температура является средней на протяжении этого расстояния, а, во-вторых, инерцией термометра. Результаты этих наблюдений приведены в табл. 1.

5. Влияние типа термометра

Для выяснения влияния габаритов и формы резервуара термометра на результаты перегонки произведены были опытные разгонки при соблюдении всех стандартных условий с термометрами различных типов, имеющих различные размеры и формы резервуара. Для этого были применены следующие термометры:

Термометры со вложенной шкалой

№ 4269 — изготовлен по ОСТ 40094 с наименьшим допустимым размером резервуара.

№ 4194 — изготовлен по ОСТ 40094 со средним допустимым размером резервуара.

№ 4101 — изготовлен по ОСТ 40094 с максимальным допустимым размером резервуара.

№ 9046 и 9047 — изготовлены по ОСТ 40094 с шаровыми резервуарами диаметром в 5,3 мм.

Разность между показаниями термометра и терморлы

Таблица 1

Процент отгона	1 капля	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	Конец перегонки
----------------	---------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----------------

При разгонке авиабензина

При медленной разгонке	-1,8	+0,2	+0,2	+0,6	+0,2	+0,4	+0,2	+0,3	-0,2	+0,8	-1,5
При стандартной скорости разгонки	-0,2	-0,4	+0,2	0,0	-0,1	+0,1	-0,1	0,0	-0,6	+0,5	+0,5
При быстрой разгонке		-0,2	+0,5	+0,3	+0,1	+0,1	+0,2	-0,1	-0,2	+0,7	+6,5

При разгонке смеси из 60% авиабензина и 40% керосина

При медленной разгонке	+1,8	+0,8	+0,7	+1,1	+2,0	+2,5	+5,9	+6,4	+4,7	+4,0
При стандартной скорости разгонки	+0,8	-0,2	-0,7	-0,6	-1,2	0,0	-0,2	+1,9	+1,0	+0,8
При быстрой разгонке		-0,2	-0,8	-1,2	-0,4	-0,5	+0,9	+3,1	+3,6	+2,0

Номера термометров

Таблица 2

	4269	4194	4101	9046	9047	9044	3	5	4	21	22	20
1 капля	+0,6	-0,2	+0,3	-2,3	-1,0	-0,8	+0,1	+0,7	+2,9	+0,8	+0,5	+1,0
10%	+1,0	-0,4	+0,7	-1,3	-0,6	-0,4	-0,1	+0,4	+2,3	-0,1	+0,8	+0,8
20 "	+0,2	+0,2	+0,4	-0,5	-0,2	+0,1	+0,2	0,0	+1,1	-0,4	+0,7	+0,4
30 "	-0,1	0,0	0,0	-0,4	-0,5	+0,1	+0,2	-0,1	+1,0	-0,2	+0,1	+0,4
40 "	-0,2	+0,1	-0,2	-0,4	-0,5	-0,2	+0,1	-0,4	+0,5	0,0	-0,1	+0,4
50 "	0,0	+0,1	-0,2	-0,4	-0,2	0,0	0,0	-0,6	+0,5	0,0	-0,1	+0,3
60 "	-0,1	-0,1	-0,1	-0,6	-0,5	+0,1	+0,2	-0,2	+0,2	-0,1	-0,5	+0,1
70 "	0,0	0,0	0,0	-0,2	-0,4	-0,3	-0,7	-0,6	+0,6	+0,2	-0,1	+0,3
80 "	+0,1	-0,6	+0,5	-0,2	-0,2	+0,1	+0,2	-0,7	+0,5	+0,1	+0,2	+0,1
90 "	+0,6	+0,5	+0,6	+0,3	+0,3	0,0	+0,7	-0,3	-0,6	+0,5	+0,5	+0,8
	+0,3	0,0	+0,4	+0,1	0,0	+0,2	+0,7	0,0	+0,7	+0,7	+0,8	+0,9
	-0,7	-0,7		-0,6	+0,1	0,0	+1,0	-0,5	+0,8	+0,3	+0,9	+0,8
Конец перегонки	-0,5	+0,5	+1,5	+0,2	+1,2	+1,5	+2,8	+0,9	0,0	+3,1	0,0	+1,0

№ 9044 — изготовлен по ОСТ 40094 с резервуаром в форме полусферы диаметром в 6,4 мм.

Термометры палочного типа

№ 3 —	с размерами резервуара одинаковыми с № 4269.
№ 4 —	• • • с № 4101.
№ 5 —	• • • с № 4194.
№ 21	} с резервуарами, по размерам соответствующими термометрам № 3, 4, 5, но с припаянными внизу резервуара шпорами.
№ 22	
№ 20	

С каждым термометром было произведено не менее двух разгонок. В табл. 2 даны средние разности между показаниями термометров и термопары.

Из приведенных в этой таблице данных видно, что тип термометра не оказывает существенного влияния на результаты перегонки. В средней части перегонки со всеми термометрами получены результаты, совпадающие в пределах 1° , в этих же пределах совпадали и результаты повторных определений с одним и тем же термометром. Большие расхождения в начале и в конце перегонки должны быть отнесены за счет незначительных изменений в скорости перегонки и в погружении термометра, так как они не дают характерной картины ни для типа термометра, ни для размеров резервуара. При перегонке нефтепродукта очень сложного состава точность измерения сильно снижается.

6. Начало перегонки и конец ее

Под началом кипения (перегонки) по ОСТ 7872 подразумевают момент падения первой капли из холодильника. Момент этот самый неблагоприятный для производства измерений, так как в это время нет сплошного потока пара в шейке колбы и температура в ней распределяется крайне неравномерно, вследствие чего большое влияние на результаты оказывают глубины погружения термометра и скорость продвижения линии конденсации паров, т. е. скорость разгонки. При таких условиях трудно гарантировать совпадение результатов повторных определений.

Температура начала кипения в интерпретации ОСТ лишена физического смысла, так как в случае разгонки авиабензинов только часть растворенного газа конденсируется в холодильнике, охлаждаемом ледяной водой. Большие потери при перегонке таких бензинов должны быть целиком отнесены за счет потери легких фракций, наличие которых определяет начало кипения, а следовательно и перегонки. Для тяжелых бензинов наблюдается иная картина, и первая капля падает много позже того, как началось кипение жидкости в колбе. Таким образом понятие о начале кипения столь условно, а существующая формулировка ОСТ 7872 так мало гарантирует правильность показаний, что лучше всего отказаться от определения этой вели-

чины, заменив ее температурой отгона определенного процента бензина, что и принято в наших и английских стандартах.

Конец перегонки имеет тоже неопределенный характер. Он наступает тогда, когда весь объем колбы заполнен паровой фазой, переходящей в холодильник только в силу теплового расширения газов.

Остаток нефтепродукта содержит в небольших количествах несколько различных фракций, имеющих различные температуры кипения. Все эти фракции, находящиеся в состоянии пара, поступают в шейку колбы и здесь осаждаются, причем высота линий их конденсации зависит от температуры их паров. Более

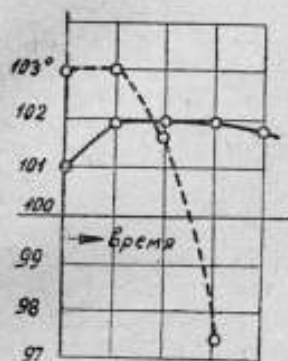


Рис. 3. Стандартное погружение.

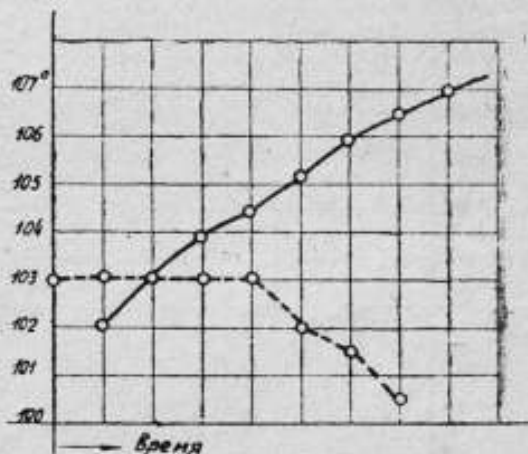


Рис. 4. Стандартное погружение. Нормальная скорость нагрева. Шейка колбы окутана ватой.

легкие фракции поднимаются вверх, там охлаждаются и, в виде жидкости, стекают по термометру и стенкам колбы на дно ее, здесь сильно нагреваются и вновь поднимаются вверх. Капельпадение в это время прекращается, температура же сначала резко повышается, затем устанавливается и, наконец, начинает медленно понижаться. Распределение температуры в шейке колбы в конце перегонки неравномерное, разница на расстоянии 2 см достигает 30° и очень непостоянна. За конец кипения принимают наивысшую температуру, показываемую термометром. Но она зависит от глубины погружения термометра, от интенсивности нагрева и от теплоотдачи шейки колбы. В ОСТ 7872 фиксирована лишь глубина погружения, интенсивность же нагрева недостаточно обусловлена, так как указано лишь время, протекающее после отгона 90% до конца перегонки, а общий процент выхода не установлен. Температура шейки колбы совершенно не принимается во внимание, поэтому при разгонке по Энглеру при определении конца кипения получают расходящиеся результаты. На одном и том же авиационном бензине были проведены опыты определения конца перегонки, при ко-

торых изменяли глубину погружения термометра, скорость перегонки и теплоотдачу шейки колбы; последнего достигали, окутывая ватой шейку колбы. Во всех случаях показания термометра запаздывали по сравнению с показаниями термопары. В то время, когда показания термопары достигали своих максимальных значений и далее уже наблюдалось понижение их, показания термометра еще повышались, кроме случая помещения резервуара термометра против отверстия отводной трубки, при котором максимальные показания и снижение их у обоих

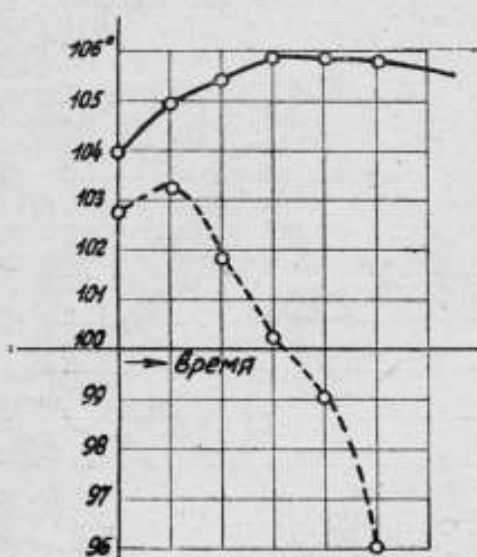


Рис. 5. Термометр погружен на 5 мм глубже.

приборов наблюдались одновременно, но термометр показывал на 2° ниже. В большинстве случаев максимальные показания термометра превосходили показания термопары, так как резервуар термометра находился ниже спая термопары.

На рис. 3—6 приведены кривые показаний термометра и термопары, в конечном периоде перегонки, полученные при различных условиях опыта. По оси абсцисс отложено время, по оси ординат — показания приборов; сплошной линией обозначены показания термометра, пунктиром — показания термопары.

При рассмотрении этих кривых можно сказать, что наименьшая разность между показаниями термометра и термопары наблюдается при его стандартном положении, и при той интенсивности нагрева, при которой показания термометра достигают своей максимальной величины через 4 мин., остаются короткое время постоянными и затем понижаются.

Увеличение интенсивности нагрева и глубины погружения вызывает повышение показаний термометра, причем термометр быстрее достигает показаний, близких к максимальным, и далее уже медленно подходит к самому максимуму. Увеличивая в это время интенсивность нагрева, можно довести показания термометра до очень большой величины. Окутывание шейки колбы ватой тоже вызвало повышение показаний термометра и увеличило длительность периодов выравнивания и устойчивости максимальных показаний термометра и термопары.

Разность между максимальными показаниями термометра и термопары не превосходит 4° , но если сравнить максималь-

ные показания термометра с показаниями термопары в один и тот же момент, то разность может выразиться 7°.

Из изложенного видно, что при конце перегонки в колбе происходит перегрев паров нефтепродукта и измерения в это время очень затруднительны и не имеют определенного физического смысла.

В процессе перегонки, пока в колбе еще присутствует жидкая фаза, теплота притекает к термометру от проходящих мимо него паров и компенсирует потерю теплоты через лучеиспускание. В конце перегонки в колбе не остается жидкой фазы и все ее пространство заполнено паром в статическом состоянии. Вследствие этого приток тепла к термометру обеспечивается только содержанием тепла и теплопроводностью паров. Так как эти величины очень малы, то потеря термометром тепла через лучеиспускание практически ничем не компенсируется и температура падает.



Рис. 6. Стандартное погружение. Быстрый нагрев.

7. Выводы

1) Метод перегонки нефтепродуктов по Энглеру, широко применяемый в нефтяной промышленности, не обоснован в достаточной мере научными данными, он дает лишь условную и недостаточно точную характеристику нефтепродукта.

2) Перегонка по Энглеру дает сравнимые между собою результаты в среднем периоде перегонки от 10 и до 90% и только для нефтепродуктов, перегоняющихся в не слишком широком интервале температур.

3) Характеризовать свойства нефтепродукта по условным точкам «начала перегонки» и «конца перегонки» нерационально, так как эти точки лишены определенного физического смысла и не воспроизводимы.

4) Расхождение результатов, полученных по методу Энглера, зависит от неточности самого метода и поэтому не может быть исключено усовершенствованием способов измерения температуры.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Минеральные масла, применяемые в трансформаторах, в двигателях внутреннего сгорания и в машинах, изменяют первоначальные свойства и выделяют значительное количество осадков. Раньше это явление объяснялось присутствием в масле ненасыщенных соединений в виде смолистых веществ и продуктов разложения высокомолекулярных углеводородов, образующихся в процессе перегонки нефти.

В течение многих лет стабильность минеральных масел измеряли путем определения в них ненасыщенных углеводородов. Потребовалось много времени, чтобы стало очевидным, что изменение свойств минеральных масел является следствием их окисляемости.

В настоящее время считается общепризнанным, что стойкость масел против окисления является одним из основных параметров характеристики качества масел.

Существует большое количество методов испытания масел путем искусственного окисления их, частью принятых в качестве официальных. Эти методы имеют целью воспроизвести процесс окисления масел, отражающий поведение их в эксплуатационных условиях, давая результаты в наиболее короткий срок.

Все существующие методы можно разделить на 3 группы. К первой группе относятся те из них, по которым процесс окисления масел ведется почти полностью на пограничных поверхностях фаз. К методам, основанным на этом принципе, относятся: швейцарский, Вейсса и Соломона, французский, бельгийский, итальянский и др.

Ко второй группе относятся методы, основанные на принудительной циркуляции воздуха или кислорода в масле, что способствует более равномерному протеканию процесса окисления на поверхности и в толще слоя. Из существующих методов, относящихся ко второй группе, следует отметить методы ЦЭС (аналогичен VDE), Мичи, Функа, Роджера и др.

К третьей группе относятся методы, в которых сопротивляемость масла окислению измеряется поглощением кислорода в определенных условиях температуры, времени и т. д. Из них следует отметить метод Эверса и Шмидта.

Все перечисленные методы определения окисляемости масел требуют много времени и дают лишь относительную характеристику стабильности масел.

Целью настоящей работы являлась разработка простого, не требующего много времени, метода определения окисляемости масел, обеспечивающего вместе с тем надежные результаты.

1. Описание прибора

Опыты по окисляемости масел производились в реакционном сосуде (рис. 1), имеющем вид конической колбы. В верхней части колбы имеет отвод в виде капиллярной трубки *A*, а с бо-

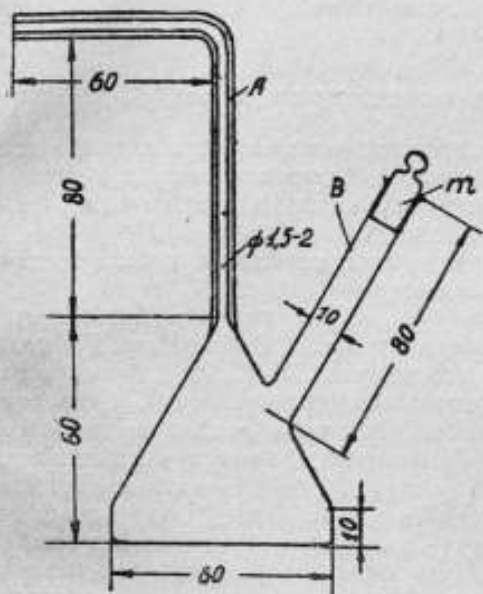


Рис. 1.

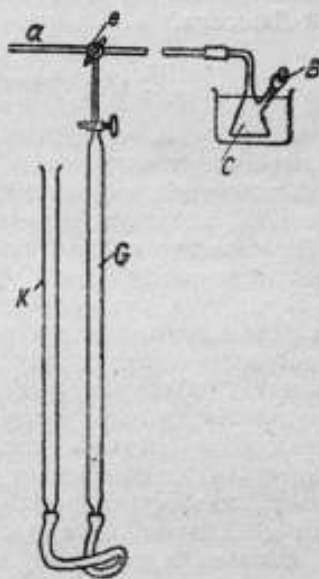


Рис. 2.

ковой стороны — тубус *B* с пришлифованной пробкой *m*. Через капилляр в колбу *C* поступал кислород из газгольдера, а тубус *B* служил для ввода испытуемого масла и катализатора (рис. 2).

Во время опыта реакционную колбу *C* соединяли посредством 3-ходового крана *e*, по мере надобности с бюреткой Гемпеля *G*, снабженной уравнительной трубкой *K* или с газгольдером, наполненным кислородом. Необходимая при опытах герметичность установки достигалась весьма тщательным смазыванием всех имеющихся в приборе шлифов каучуковой смазкой.

Перед началом опыта испытывали герметичность. Пустую реакционную колбу *C* соединяли с газгольдером и пропускали кислород для вытеснения воздуха, открыв на некоторое время пробку тубуса. После наполнения всей системы кислородом, закрывали пробку тубуса, предварительно тщательно смазав ее, и прижимали резиновыми кольцами, надетыми на рожки. Далее впускали в бюретку Гемпеля 15—20 см³ кислорода и соединяли

ее с колбой С. Записав температуру окружающего воздуха и объем кислорода в бюретке, при атмосферном давлении, вводили под сосуд водяную баню, которую нагревали до кипения. После получасового нагревания на кипящей бане, последнюю убирали, прибор охлаждали до комнатной температуры, и вторично записывали окружающую температуру и объем кислорода в бюретке при атмосферном давлении.

Если система герметична, то показания бюретки Гемпеля до опыта должны совпадать с показанием после опыта.

В случае изменения температуры окружающей среды в течение опыта, вводили поправку на изменение объема по закону Гей-Люссака.

2. Определения окисляемости масел

Факторами, ускоряющими процесс окисления масел, являются повышение температуры, присутствие кислорода и тех или иных катализаторов (положительных), из которых самым сильным и распространенным является медь.

В качестве катализатора в наших опытах служила медная пластинка размерами 2×22 мм.

В чистую, сухую реакционную колбу, через тубус вводили 5 г испытуемого масла и пластинку меди. В бюретку Гемпеля, наполненную водой, впускали кислород (20—25 см³). Затем реакционную колбу соединяли с газгольдером, откуда, благодаря открытому тубусу, воздух вытеснялся кислородом. После наполнения всей системы кислородом пробку тубуса герметически закрывали и соединяли колбу с бюреткой Гемпеля. Записав объем кислорода, находящегося в бюретке под атмосферным давлением, и температуру окружающей среды, погружали реакционную колбу в водяную баню, которую постепенным нагревом доводили до кипения. Во время повышения температуры водяной бани кислород, находившийся в системе, сильно расширялся, и создававшееся при этом давление устраняли регулированием уравнительной трубки К. Расширение кислорода в системе прекращалось, как только устанавливалась постоянная температура, т. е., в данном случае, после закипания воды в бане. Начиная с этого момента, через каждые 10 мин. записывали объем кислорода в бюретке.

Во время опыта требовалось постоянное наблюдение за тем, чтобы уровень воды в кипящей бане не уменьшался и кислород в бюретке Гемпеля находился под атмосферным давлением. В течение некоторого времени объем кислорода в бюретке оставался неизменным.

Этот промежуток времени, в течение которого не происходит поглощения кислорода маслом, называемый индукционным периодом масла, не одинаков у различных масел и является признаком, характеризующим качество масла.

По окончании индукционного периода начиналось поглощение маслом кислорода и объем последнего в бюретке начинал

постепенно уменьшаться. По истечении 2 час. (т. е. времени, установленного нами для всех опытов) систему охлаждали и записывали объем кислорода в бюретке и температуру окружающего воздуха. Количество кислорода, поглощенного маслом, определяли по разности между объемами кислорода до и после опыта. Найденное количество поглощенного кислорода пересчитывали затем на 100 г масла и таким образом получалось „число окисляемости“.

Процесс окисления и количество поглощенного маслом кислорода в очень большой степени зависят от температуры, степени очистки масла, катализатора и других факторов.

3. Влияние температуры

Чтобы выяснить влияние температуры на окисляемость масел, были поставлены опыты, в которых реакционную колбу погружали при различных температурах в масляную баню с электрическим нагревом. Необходимую температуру устанавливали регулированием реостата. В табл. 1 приведены результаты опытов, показывающие количество поглощенного кислорода в кубических сантиметрах при 100, 120, 140, 160°, при 2-часовом нагревании масла.

Таблица 1

Название масла	Температура, в °С			
	100	120	140	160
Машинное утяжеленное	2,8 см ³	10,0 см ³	15,0 см ³	18,6 см ³
Машинное Л	0,0 .	1,0 .	3,0 .	9,8 .
Цилиндровое	1,0 .	2,2 .	4,2 .	7,4 .

Таким образом все масла показали, что при повышении температуры происходит увеличение количества поглощенного маслом кислорода. При этом было обнаружено, что величина индукционного периода сильно зависит от температуры.

Повышение температуры вызывает ускорение реакций окисления, и индукционный период при этом значительно уменьшается. В табл. 2 приведены данные, показывающие, как изменяется индукционный период при повышении температуры на 10 и 20°¹.

Из данных табл. 2 видно, что повышение температуры на 10° изменяет скорость поглощения кислорода в 1,3—2,5 раза, что более или менее согласуется с правилом Вант-Гоффа. Экстраполяция данных показывает, что выше 170° ни одно масло не является стабильным в отношении окисления.

¹ В табл. 2 включены также некоторые данные, полученные И. Ф. Киселевой в Ленинградском химико-технологическом институте (Дипломная работа, 1939 г.)



Таблица 2

Название масла	Индукционный период, в минутах					
	Температура, в °С					
	80	90	100	120	140	160
Машинное утяжеленное	225	110	45	10	3	1
Машинное легкое Л	—	—	135	100	60	25
Цилиндровое	240	—	70	30	15	5
Варор Т	240	—	30	10	—	—
Турбинное легкое	150	55	30	10	—	—
Автол 10	125	—	25	9	—	—

	Температура, в °С				
	70	80	90	100	110
Машинное утяжел.	370	145	75	45	20

4. Влияние степени очистки масел

Для опытов нами были взяты различные масла, перечисленные в табл. 3. Опыты по окисляемости масел производились в реакционном сосуде при $t=100^\circ$ и имели целью определить продолжительность индукционного периода для каждого масла.

Результаты опытов, приведенные в табл. 3, показали, что продолжительность индукционного периода зависит от качества масел: наиболее устойчивыми по отношению к кислороду оказались хорошо очищенные масла—медицинское, машинное Л, веретенное и моторное. Наоборот, плохо очищенное машинное утяжеленное масло, и, в особенности, отработанные автоловые масла, оказались мало устойчивыми.

Таблица 3

Влияние степени очистки масел на продолжительность индукционного периода

№ пп	Название масла	Продолжительность индукционного периода, в минутах
1	Медицинское	160
2	Машинное Л	135
3	Моторное	130
4	Веретенное	120
5	Трансформаторное	95

На основании полученных результатов можно с уверенностью сказать, что индукционный период, выраженный в минутах, может быть вполне использован для определения характеристики качества масла. Высокая стабильность хорошо очищенных масел подтверждается также и в упомянутой выше работе Киселевой, где устойчивость масел определялась по ко-

личеству поглощенного маслом кислорода, методом, описываемым в настоящей работе, при температуре 100°C в течение 2 час.

Данные опытов, полученные Киселевой, сведены в табл. 4.

Таблица 4

№ пп	Название масла	Навеска в г	Колич. поглощ. O ₂ в см ³
1	Авиационное Д 17	5,0157	0,1
2	Веретенное	5,0157	0,3
3	Петролатум	5,1377	0,4
4	ВМП (очищ. инфуз. землей)	5,0060	0,5
5	Авиационное СС	5,02	0,6
6	ВМП (очищ. серн. кисл.)	5,0034	0,6
7	Медицинское	5,0430	0,6
8	Брайтсток	5,0166	0,6
9	Моторное М	5,013	0,7
10	Авиационное	5,4068	0,8
11	Спецмасло	5,0330	1,0
12	Трансформаторное	5,0858	1,5
13	Хронакс (красн.)	5,1270	1,7
14	Ванор Т	5,0694	2,3
15	Цилиндровое	5,066	2,3
16	Турбинное	5,0086	2,6
17	Полугудрон	5,02	2,7
18	Остатки от разг. вазел. масла	5,0202	3,10
19	Автол	5,0282	3,19
20	Вазелиновое 2	5,000	3,2
21	Вискозин	5,0178	3,5
22	Машинное Л	5,1171	5,0
23	Масло Хронакс „а“	5,00	11,5
24	Масло Хронакс „в“	5,020	15,0

5. Влияние поверхности окисляемого масла

На рис. 1 дан чертеж реакционной колбы, в которой производились опыты по окислению масел, с указанием размеров. При соблюдении этих размеров и при применении навески масла в 5 г образуется на дне колбы слой с постоянной поверхностью окисления. Отсюда следует, что дно колбы во время опыта должно находиться в горизонтальном положении. В табл. 5 приведены данные, показывающие результаты наклона колбы так, что поверхность уменьшалась, примерно, вдвое, вследствие того, что масло собиралось у края ее.

Таким образом, во всех случаях уменьшение поверхности, даже с учетом, что дно оставалось смоченным маслом, вызывает уменьшение окисляемости и увеличение индукционного периода.

Общей закономерности здесь, однако, заметить не удалось, потому что при нагревании масло расплзается по стенкам, вследствие чего поверхность окисления увеличивается.

Во всяком случае размеры всех частей реакционной колбы имеют существенное значение.

Таблица 5

Влияние уменьшения поверхности масла в 2 раза

Название масла	Поглощен. кислород, в см ³		Индукц. период в минутах	
	Поверхн. норм.	Поверхн. уменьшен.	Поверхн. норм.	Поверхн. уменьш. вдвое
Турбинное Л	0,5	0	120	180
Цилиндровое	2,8	2,6	30	45
Вапор Т	2,0	1,1	30	60
Машинное Л	4,6	4,2	30	45
Машинное утяжеленное	6,0	4,4	15	30

6. Влияние антиокислителей или ингибиторов

Ингибиторами называются такие вещества, в присутствии которых легкоокисляющиеся в обычных условиях масла приобретают высокую стабильность. Нами, в качестве ингибитора, был взят паратоллилпарааминофенол. Выбор этого ингибитора сделан в расчете на его нерастворимость в воде. Существуют очень эффективные ингибиторы, например, пирогаллол, нафтол и др., но они легко растворяются в воде и, в случае оводнения масла при хранении или в работе, масло лишается ингибитора и теряет стабильность.

Паратоллилпарааминофенол $C_{12}H_{10}N_2O_2$ получается конденсацией гидрохинона с паратолуидином при 260° в течение 8 час. с хлористым кальцием. Температура плавления 122°.

Чтобы проверить действие ингибиторов, последний прибавлялся в испытуемое масло в количестве 0,01% от веса масла. Результаты, показывающие действие ингибиторов при $t = 140$ и 160°, приведены в табл. 6. Из этих данных видно, какое сильное действие проявляет ингибитор и что роль последнего сводится к увеличению индукционного периода.

Таблица 6

Название масла	Индукционный период, в минутах		t° опыта
	без ингибитора	с ингибитором	
Машинное утяжел.	3	135	140
Тоже	1	51	160
Цилиндровое	30	345	—
Турбинное	15	1040	—
Машинное Л	15	135	—

Данные табл. 6 показывают, что увеличение индукционного периода не пропорционально его первоначальному значению. Кроме того оно явно зависит от степени очистки масла. Турбинное масло, хорошо очищенное, оказывается чрезвычайно

восприимчивым к действию ингибитора, тогда как менее очищенное цилиндрическое масло или утяжеленное машинное сравнительно мало повышают свою стойкость. Получается такое впечатление, как будто примеси к этим маслам скорее парализуют действие ингибитора, и поэтому в неочищенных маслах его следует брать больше, чем в маслах очищенных.

7. Заключение

Из результатов проведенных нами опытов видно, что все масла в процессе окисления обнаруживают интересную особенность, которая, в применении к крэкинг-бензинам, получила название индукционного периода.

Явление индукционного периода известно для крэкинг-бензинов; для масел оно еще не было подробно изучено, а потому произведенное нами изучение индукционного периода для масел имеет большое практическое значение.

На основании изложенного следует сказать, что определение стабильности масел по разработанному нами методу может дать в короткий промежуток времени, равный 2 час., точную характеристику стойкости масел.

На основании проведенных нами опытов можно считать установленным, что:

1. Известный в случае окисления бензина индукционный период имеет место и при окислении масел.
 2. Чем чище масло, тем его индукционный период больше и количество кислорода, поглощенного в течение 2 час. меньше.
 3. Присутствие ингибиторов, как например, паратолилпарааминофенол, удлиняет индукционный период.
 4. Определение индукционного периода масел может быть использовано для определения их стабильности.
 5. Разработанный нами метод отличается от всех известных методов простотой и надежностью.
-

УСТАНОВЛЕНИЕ ЭТАЛОННЫХ И ОБРАЗЦОВЫХ ПРИБОРОВ МАРТЕНСА-ПЕНСКОГО

Температура вспышки нефтяных продуктов является условной характеристикой, зависящей от метода ее определения. Приборы, предназначенные для этой цели, измеряют температуру нагреваемого нефтепродукта, при которой пары его образуют с воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени. Действие приборов, зависящее от упругости пара испытуемого нефтепродукта, измеряется в единицах международной температурной шкалы.

Приборы этого назначения бывают открытого и закрытого типов; к числу последних, принятых в СССР, относится прибор Мартенса-Пенского. Конструкция его предложена Пенским и усовершенствована Мартенсом¹.

Факторами, влияющими на температуру вспышки, обусловленными конструкцией прибора Мартенса-Пенского, являются: 1) количество испытуемого нефтепродукта, 2) площадь испарения, 3) расстояние зеркала испарения от пламени при открывании заслонки, 4) действие заслонки, 5) размер пламени, 6) система нагревательного устройства, 7) точность термометра и глубина его погружения в приборе.

Основные размеры прибора Мартенса-Пенского и допускаемые отклонения нормированы ОСТ 4987², согласно которому поверка действия прибора производится путем определения на поверяемом приборе температуры вспышки эталонной жидкости, устанавливается химической лабораторией Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии.

В течение ряда лет ВНИИМ применял в качестве эталонной жидкости хорошо очищенное минеральное масло. Практика поверки установила, однако, несовершенство этого метода, так как масло невоспроизводимо и непостоянно по своему составу: окисление, полимеризация и осмоление масла несомненно имеют место, — следовательно даже тщательное хранение запасов в течение долгого времени не обеспечивает его постоянства.

Индивидуальные жидкости, чистота которых может быть гарантирована физико-химическим исследованием, применимы

¹ Гольде, „Определение температуры вспышки минеральных смазочных масел“, 1889.

² ОСТ 4987 — Прибор Мартенса-Пенского, утвержден в 1932 г.

лишь в ограниченных пределах, так как чистые вещества допустимы и воспроизводимы только при условии низкого молекулярного веса, что связано с большой упругостью пара и, как следствие, низкой температурой вспышки, не имеющей практического интереса¹.

Второй метод поверки приборов Мартенса-Пенского состоит в сличении показаний приборов с показаниями эталонного прибора на одном и том же нефтепродукте, назначение которого — передача показаний от одного прибора к другому.

С установлением эталонного прибора Мартенса-Пенского схема поверки приборов представляется в следующем виде.

В качестве первичного эталона температуры вспышки устанавливается групповой эталон приборов Мартенса-Пенского. Для передачи показаний группового эталона служат рабочие эталонные приборы, непосредственно поверяемые по первичным эталонам. Для текущих проверок рабочих приборов Мартенса-Пенского устанавливаются образцовые приборы, поверяемые в свою очередь по рабочим эталонам.

Так как рабочие приборы поверяются поверочными учреждениями только при их выпуске в обращение или после ремонта, то для обеспечения правильности их показаний предусматриваются контрольные приборы, которыми могут быть снабжены все лаборатории, пользующиеся рабочими приборами Мартенса-Пенского, в целях обеспечения правильной постановки их измерительного хозяйства. Эти контрольные приборы по точности тождественны с образцовыми приборами и должны поверяться непосредственно сличением с рабочим эталоном.

Приборы эталонной группы должны иметь некоторый запас точности по сравнению с образцовыми, а эти последние — с рабочими приборами. Этот запас точности можно понимать, как выдерживание эталонных приборов в меньших пределах допусков линейных размеров и как применение для приборов особо чувствительных и точных термометров, разделенных, например, не на 1° , а на $0^\circ,1$ С. Однако, стремление уменьшить линейные допуски не достигает цели в отношении приборов Мартенса-Пенского, так как изменение линейных размеров в пределах допусков не скажется на показаниях приборов.

Не достигает цели также стремление повысить точность термометра; нагревание ведется достаточно медленно, чтобы можно было игнорировать тепловую инерцию термометра, а периодическое испытание на воспламеняемость паровоздушной смеси в резервуаре прибора производится через 1° , что обеспечивает точность лишь в $\pm 1^\circ$ С. Уточнить цифру здесь технически не представляется возможным. Кроме того, допуски, установленные для отдельных результатов в ряде наблюдений, согласованы с возможной и требуемой экспериментальной точностью.

¹ В. М. Латкин. Поверка приборов Абель-Пенского по жидкостям постоянного состава. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии и стандартизации*, выпуск 2 (18) 1932.

Оставляя пока открытым вопрос о непосредственном измерении упругости пара нефтепродукта, не представляется возможным при существующем типе прибора обеспечить теми или иными мероприятиями повышенную точность его. Ввиду этого следует считать прибор Мартенса-Пенского, дающий средние показания в ряде приборов, за лучший, с сохранением за ним значения эталона до тех пор, пока не будут найдены новые методы работы, или пока не будут предложены новые способы определения температуры вспышки или эквивалентной ей характеристики.

Сопоставляя два возможных способа поверки приборов Мартенса-Пенского — по эталонной жидкости и по эталонному прибору, следует признать преимущества за вторым.

Первые приборы для определения температуры вспышки нефтепродукта, служащие эталонами для поверки рабочих приборов того же назначения, были установлены в свое время в Техническом комитете при Главном управлении неокладных сборов министерства торговли и финансов в 1904 г. сотрудниками А. А. Поликарповым и И. И. Кузнецовым¹.

Выбор был произведен из приборов, поставляемых Германией и снабженных свидетельством Р. Т. Р. Номера выбранных приборов неизвестны и сами приборы утратились до организации лаборатории нефтяных приборов при Главной Палате мер и весов.

В 1936 г. ВНИИМ поставил в химической лаборатории работу по замене эталонной жидкости эталонным прибором.

Выбор эталонного прибора Мартенса-Пенского и его копии или рабочего эталона произведен из 13 приборов. В состав этих приборов вошли приборы с различной степенью изношенности, изготовленные в разное время разными производственными организациями из разного по качеству материала, а именно:

1) 5 новых приборов, № 1729, 1731, 1732, 1733 и 1734, специально изготовленных заводом „Эталон“, с крышками из прокатанной латуни;

2) 3 прибора, № 1726, 1727 и 1728, с крышками из прокатанной латуни, изготовленные заводом „Эталон“, по специальному заказу лаборатории в апреле 1936 г., с целью выяснения влияния на показания приборов литой крышки и из прокатанного материала;

3) 3 прибора, имевшиеся в лаборатории, № 774 и 4256 фирмы Sommer Runge и № 549 — с клеймом поверки Главной Палаты мер и весов, но без обозначения года выпуска и фирмы;

4) один контрольный прибор № 1284, принадлежащий Центральной лаборатории Нефтеторга, с обозначением ОСТ 4987 и клеймом поверки ВИМС 1934 г. — бывший в работе;

5) один прибор № 1140, принадлежащий Ленинградскому управлению мер и весов, с клеймом поверки ВИМС 1934 г. — в работе не был.

Основные размеры приборов были промерены и оказались в пределах, допускаемых ОСТ 4987.

¹ Труды Технического комитета, т. XVII, 1904.

Испытание приборов производилось на высококачественном масле марки „Спецмасло“.

С целью исключения возможного влияния старения масла второй ряд наблюдений был произведен в обратной последовательности.

Ввиду разной методики пользования приборами Мартенса-Пенского в части подготовки прибора при повторных испытаниях одного и того же продукта, работа по выбору эталонных приборов проводилась в двух вариантах, с промывкой — I серия, и без промывки — II серия.

Каждый из этапов этой работы охарактеризован для каждого прибора средним арифметическим из 5 наблюдений, приведенным к нормальному атмосферному давлению по формуле Ломана, из расчета изменения температуры вспышки в $0^{\circ},036$ С на 1 мм отклонения давления от нормального.

Результаты наблюдений температуры вспышки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты наблюдений температуры вспышки

№ приборов	Первый ряд наблюдений				Второй ряд наблюдений			
	I серия		II серия		I серия		II серия	
	Дата	с промывкой в °С	Дата	без промывки в °С	Дата	с промывкой в °С	Дата	без промывки в °С
1726	3/VIII	207,2	4/VIII	207,2	1/IX	207,2	2/IX	207,2
1727		207,6		207,2	1/IX	207,4	2/IX	207,1
1728	4/VIII	207,2	5/VIII	207,3	31/VIII	207,3	1/IX	207,4
1729	5/VIII	206,8	7/VIII	206,8	29/VIII	206,4	31/VIII	207,4
1731	7/VIII	206,2	8/VIII	206,5	28/VIII	206,1	29/VIII	206,8
1732	8/VIII	206,6	9/VIII	206,7	27/VIII	206,7	28/VIII	206,7
1733	9/VIII	206,5	10/VIII	206,2	26/VIII	206,2	27/VIII	206,9
1734	10/VIII	206,8	11/VIII	206,7	25/VIII	207,1	26/VIII	207,1
549	11/VIII	207,7	13/VIII	208,2	23/VIII	207,6	25/VIII	207,4
774	13/VIII	208,0	14/VIII	208,2	22/VIII	207,8	23/VIII	208,3
4256	14/VIII	206,8	15/VIII	206,9	21/VIII	206,9	22/VIII	206,9
1284	15/VIII	208,5	16/VIII	208,8	20/VIII	208,1	21/VIII	208,6
1140	16/VIII	207,6	17/VIII	207,7	19/VIII	207,3	20/VIII	207,6

Обработка полученных результатов наблюдений представлена в табл. 2, где приняты следующие обозначения:

m_1 — температура вспышки, средняя из 5 наблюдений первого ряда, m_2 — температура вспышки, средняя из 5 наблюдений второго ряда (обратная последовательность), M — среднее арифметическое из всех 10 наблюдений для каждого прибора, p_1 — остаточные погрешности первого ряда и p_2 — остаточные погрешности второго ряда.

Для выбора эталонных приборов полученные результаты наблюдений температуры вспышки по I и II сериям были расположены в возрастающем порядке.

Таблица 2

№ при- бора	I серия - с промывкой						II серия - без промывки													
	m_1	m_2	M	p_1	p_2	p_3	p_2^2	p_1^2	p_2	p_1	M	m_2	m_1	m_2	p_2^2	p_1^2	p_2	p_1	M	p_2^2
1726	207,2	207,2	207,2	0	0	0	0	0	0	0	207,2	207,2	207,2	0	0	0	0	0	207,2	0
1727	207,6	207,4	207,5	0,1	-0,1	0,01	0,01	0,0025	0,01	0,05	207,15	207,1	207,2	0,01	0,0025	-0,05	0,0025	0,05	207,15	0,0025
1728	207,2	207,3	207,25	-0,05	0,05	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	-0,05	207,35	207,4	207,3	0,0025	0,0025	0,05	0,0025	-0,05	207,35	0,0025
1729	206,8	206,4	206,6	0,2	-0,2	0,04	0,04	0,04	0,04	0,3	207,1	207,4	206,8	0,04	0,09	0,3	0,09	-0,3	207,1	0,09
1731	206,2	206,1	206,15	0,05	-0,05	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,05	206,65	206,8	206,5	0,0025	0,0225	0,15	0,0225	-0,15	206,65	0,0225
1732	206,6	206,7	206,65	-0,05	0,05	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	-0,05	206,7	206,7	206,7	0,0025	0	0	0	0	206,7	0
1733	206,5	206,2	206,35	0,15	-0,15	0,0225	0,0225	0,0225	0,0225	0,15	206,55	206,9	206,2	0,0225	0,04	0,2	0,04	-0,15	206,55	0,04
1734	206,8	207,1	206,95	-0,15	0,15	0,0225	0,0225	0,0225	0,0225	-0,15	206,9	207,1	206,7	0,0225	0,16	-0,4	0,16	0,4	206,9	0,16
549	207,7	207,6	207,65	0,05	-0,05	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,05	207,8	207,4	208,2	0,0025	0,01	0,05	0,01	-0,05	207,8	0,0025
774	208,0	207,8	207,9	0,1	-0,1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	208,25	208,3	208,2	0,01	0	0	0	0	208,25	0
4256	206,8	206,9	206,85	-0,05	0,05	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	-0,05	206,9	206,9	206,9	0,0025	0,01	0,01	0,01	0,1	206,9	0,01
1284	208,5	208,1	208,3	0,2	-0,2	0,04	0,04	0,04	0,04	0,2	208,7	208,6	208,8	0,04	0,01	-0,1	0,01	-0,1	208,7	0,01
1140	207,6	207,3	207,45	0,15	-0,15	0,0225	0,0225	0,0225	0,0225	0,15	207,65	207,6	207,7	0,0225	0,0025	-0,05	0,0025	0,05	207,65	0,0025

$$\Sigma p^2 = 0,18 + 0,18$$

$$\Sigma p^2 = 0,555 + 0,555$$

Средняя квадратичная погрешность по каждой серии:

$$\Sigma p^2 = 0,36, n = 13.$$

$$\Sigma p^2 = 1,11, n = 13$$

$$\sigma \pm \sqrt{\frac{0,36}{13}} = \pm 0,17$$

$$\sigma \pm \sqrt{\frac{1,11}{13}} = \pm 0,29$$

Последовательно вычеркивая наибольшие и наименьшие значения средних в каждой серии, нашли:

1. В I серии среднее геометрическое из средних значений— $207^{\circ},2$ С соответствует прибору № 1726, который по II серии имеет то же значение и на $0^{\circ},05$ отличается от средней геометрической II серии, т. е. показания практически совпадают.

2. Второй прибор № 1728, стоящий рядом с первым по той и другой серии, имеет расхождение с первым прибором по I серии на $0^{\circ},05$, а по второй — на $0^{\circ},15$ С.

Среднее арифметическое из всех 260 наблюдений равняется $207^{\circ},22$ С или с округлением $207^{\circ},2$ С. Этой величиной может быть охарактеризована температура вспышки масла, на котором производилось испытание приборов.

Показание прибора № 1726 расходится со средней арифметической на $0^{\circ},02$ С и показание прибора № 1728 — на $0^{\circ},13$ С.

Наибольшее расхождение между приборами № 1726 и 1728 составляет $0^{\circ},15$ С, т. е. меньше $0,1\%$.

На основании этих данных прибор Мартенса-Пенского № 1726 был принят в качестве эталона, а прибор № 1728 — в качестве рабочего эталона.

Установление двух эталонных приборов Мартенса-Пенского дало ВНИИМ возможность временно, до создания образцовых приборов, производить поверку рабочих приборов и определение температуры вспышки масла, рассылаемого в качестве образцового в поверочные учреждения.

При всех испытаниях в этот переходный период применялся рабочий эталон № 1728, который периодически сверялся с эталонным прибором № 1726. В результате этих сличений все больше назревала необходимость в пополнении группы эталонных приборов и установлении образцовых приборов для поверочной сети.

Для этой цели была предназначена партия рабочих приборов Мартенса-Пенского (в количестве 60), изготовленная заводом „Эталон“ в конце 1938 г., с крышками из прокатанной латуни.

Работа по пополнению группы эталонных приборов Мартенса-Пенского и выбору образцовых приборов была произведена химической лабораторией ВНИИМ в 1939 г.

Промером линейных размеров приборов было установлено, что они лежат в пределах, допускаемых ОСТ 4987.

Для испытания приборы были произвольно разбиты на две группы, по числу наблюдателей. Многолетний опыт лаборато-

Таблица 3

№ прибора	I серия (с промывкой)	№ прибора	II серия (без промывки)
1731	206,15	1733	206,55
1733	206,35	1731	206,65
1729	206,6	1732	206,7
1732	206,65	1734	206,9
4256	206,85	4256	206,9
1734	206,95	1729	207,1
1726	207,2	1727	207,15
1728	207,25	1726	207,2
1140	207,45	1728	207,35
1727	207,5	1140	207,65
549	207,65	549	207,8
774	207,9	774	208,25
1284	208,3	1284	208,7

рии в поверке приборов Мартенса-Пенского показал, что отдельные партии приборов обнаруживают разницу в показаниях прибора на одном и том же продукте, при работе с промывкой перед каждым опытом и без промывки. Поэтому приборы были разбиты на две группы, из которых одна служила для испытания с промывкой, другая — без промывки.

Испытание приборов было произведено на масле марки „Машинное экспортное“.

Результаты наблюдений температуры вспышки приведены в табл. 4, где приборы расположены в возрастающем порядке показаний, выведенных как среднее арифметическое из 5 повторных наблюдений, приведенных к нормальному давлению.

Таблица 4

1-й наблюдатель				2-й наблюдатель			
I с промывкой		II без промывки		I с промывкой		II без промывки	
№ приборов	t вспышки, в °C	№ приборов	t вспышки, в °C	№ приборов	t вспышки, в °C	№ приборов	t вспышки, в °C
2144	194,8	2126	194,8	2095	195,5	2085	195,3
2139	194,9	2128	195,8	2093	196,3	2087	195,9
2140	194,9	2120	195,9	2098	196,3	2090	196,0
2141	195,2	2131	195,9	2096	196,5	2111	196,5
2137	195,3	2132	196,2	2097	196,5	2088	196,7
2138	195,3	2124	196,3	2099	196,7	2112	196,8
2089	195,5	2125	196,3	2107	196,8	2119	196,8
2091	195,8	2127	196,6	2101	196,9	2117	196,8
2142	195,8	2135	196,6	2115	196,9	2118	197,0
2145	196,0	2130	196,7	2104	196,9	2108	197,6
2102	196,1	2123	196,8	2113	197,0	2116	197,6
2105	196,1	2122	197,0	2100	197,1	2109	198,0
2121	196,6	2129	197,0	2103	197,4	2114	198,0
2143	197,0	2134	197,2	2086	197,4	2106	198,1
2136	197,5	2133	197,6	2092	197,7	2110	198,5

Из табл. 4 видно, что приборы Мартенса-Пенского № 2127 и 2135 из серии первого наблюдателя и № 2117 из серии второго наблюдателя занимают среднее геометрическое положение в ряде приборов, испытанных одним и тем же методом, и по своим показаниям близки к ранее выбранным эталонным приборам Мартенса-Пенского № 1726 и 1728 (см. табл. 5).

Три упомянутых прибора Мартенса-Пенского послужили для пополнения группы эталонных приборов ВНИИМ.

Среднее арифметическое из 5 эталонных приборов по каждому ряду (табл. 5):

	с промывкой	без промывки
у первого наблюдателя	196°,3	196°,4
у второго наблюдателя	196,4	196,6

было положено в основу при выборе 17 образцовых приборов Мартенса-Пенского. На этом основании приборы № 2102, 2105, 2121, 2132, 2124, 2125, 2130 из серии первого наблюдателя и приборы № 2093, 2098, 2096, 2097, 2099, 2107, 2111, 2088, 2112 и 2119 из серии второго наблюдателя были выбраны в качестве образцовых приборов. Наибольшее расхождение между крайними значениями их показаний по каждому ряду не превышало $0^{\circ},5$ С.

В результате проведенной работы в качестве государственного эталона температуры вспышки по Мартенсу-Пенскому принят групповой эталон приборов Мартенса-Пенского, состоящий из трех приборов за № 1726, 2127 и 2135, а в качестве рабочих эталонов приборы № 1728 и 2117.

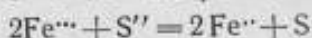
Из 17 образцовых приборов Мартенса-Пенского два—№ 2111 и 2121—находятся во ВНИИМ и предназначены для поверки рабочих приборов, поступающих во ВНИИМ, и 15 образцовых приборов направленных в поверочную сеть.

Таблица 5

1-й наблюдатель				2-й наблюдатель			
I		II		I		II	
с промывкой		без промывки		с промывкой		без промывки	
№ прибора	t вспышки, в °С	средние арифм.	t вспышки, в °С	средние арифм.	№ прибора	t вспышки, в °С	средние арифм.
1726	196,2	196,2	1726	196,5	1726	196,5	196,6
1728	196,2		1728	196,1	1728	196,7	
2117	196,3	196,3	2117	196,1	2117	196,8	196,6
2127	196,7		2127	196,6	2127	196,5	
2135	196,1	196,4	2135	196,6	2135	196,5	196,6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Fe^{III} и Fe^{II} В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ, РАСТВОРИМЫХ В КИСЛОТАХ

Определение Fe^{III} и Fe^{II}, в присутствии сульфидной серы, встречает затруднение ввиду того, что, при растворении исследуемого материала в кислотах, выделяющийся сероводород восстанавливает часть Fe^{III} в Fe^{II} по реакции



и, при значительном содержании сульфидной серы, совершенно искажает результаты определения. Квадрат с сотрудниками¹, а затем Маурер и Хадерер² разработали метод косвенного определения Fe^{III} и Fe^{II} в присутствии сульфидной серы в основных шлаках, при содержании:

	сульфидной серы	от 0,1 до 1 %
	FeO	5,8 " 87,9 "
	Fe ₂ O ₃	0 " 19,4 "
и отношении	FeO:	Fe ₂ O ₃ " 0,99 " 10,7 "

Однако, о возможности применения подобных методов анализа для материалов с большим содержанием сульфидной серы, как, например, сульфидных руд, данных в литературе до сих пор нет, несмотря на то, что определение Fe^{III} и Fe^{II} представляет большой интерес при химико-минералогическом анализе руд и синтетических продуктов. В некоторых аналитических руководствах³ указывается на невозможность определения Fe^{II} в присутствии сульфидной серы. Предложенное Фабером⁴ прямое определение Fe^{II} и Fe^{III} в присутствии не слишком больших количеств сульфидной серы, путем добавления к растворяющей кислоте избытка 5-процентного раствора сулемы, для связывания выделяющегося сероводорода, по исследованиям, произведенным Маурером и Хадерером, страдает двумя недостатками: во-первых, только часть выделяющегося H₂S связывается сулемой, часть же его реагирует с Fe^{III}, находящимся в растворе; во-вторых, образующийся сульфохлорид ртути сам потребляет при титровании некоторое количество KMnO₄. Это приводит

¹ Quadrat, „Journ. Iron Steel Inst.“, 122, 175, 1930.

² Maurer a. Haderer, „Journ. Steel Inst.“, 127, 383, 1938.

³ Анализ минерального сырья, ОНТИ, 1936, стр. 40.

⁴ Faber, „Zeitschr. chem. Min. Petrogr. Geol. und Bodenkunde“, 10, 65, 1935.

к завышенным результатам определения Fe^{II} , причем ошибка определения растет с увеличением содержания сульфидной серы.

Целью настоящей работы, предпринятой нами по предложению С. В. Липина, являлось выяснение применимости метода Квадрата, видоизмененного Маурером и Хадерером, для определения Fe^{III} , Fe^{II} и сульфидной серы в растворимых в кислотах сульфидных рудах с большим содержанием серы.

Материалом для исследования служили синтетические смеси, приготовленные из окиси железа фирмы „Мерк“, с содержанием Fe_2O_3 — 99,95% и сернистого железа, полученного нагреванием в токе водорода, при 500°С продукта спекания химически чистого железа и серы.

Для синтетических смесей было использовано 2 препарата сернистого железа, содержащих:

I	Fe—64,02 %	S—36,05 %
II	Fe—63,66 „	S—36,20 „

Всего было исследовано пять смесей с соотношением FeS к Fe_2O_3 — 5:1; 3:1; 2:1; 1:1; 1:2.

Метод Квадрата для определения Fe^{III} в шлаках заключается в следующем: сначала в образце шлака определяют общее железо по методу Рейнгардта-Циммермана и общую серу осаждением хлористым барием и, наконец, сульфатную серу. Содержание сульфидной серы находят по разности между общей и сульфатной серой. В отдельной навеске шлака определяют сульфидную серу по методу Шульте разложением в смеси разбавленной H_2SO_4 и HCl в токе CO_2 и поглощением выделившегося сероводорода раствором уксуснокислого кадмия. В растворе от разложения шлака определяют оксидиметрическим методом двухвалентное железо.

Часть выделяющегося сероводорода восстанавливает эквивалентное количество Fe^{III} , присутствующего в растворе, до Fe^{II} . Разница между истинной (вычисленной по разности) сульфидной серой и сульфидной серой, определенной по Шульте, дает количество серы, израсходованное на восстановление Fe^{III} .

Пересчитывая это количество серы на соответствующее количество железа, получаем поправку на действительное содержание Fe^{II} и Fe^{III} ; согласно вышеприведенной реакции один атом серы эквивалентен двум атомам железа.

Маурер и Хадерер в отличие от Квадрата определяли истинную сульфидную серу прямым путем, применяя в несколько измененной форме так называемый „оловянный метод“, разработанный Тредвеллом¹ для определения сульфидной серы в нерастворимых сульфидах. По Мауреру и Хадереру поступают следующим образом: навеску тонко измельченного шлака с равным по весу количеством олова в порошке помещают в аппа-

¹ Ф. Тредвелл и В. Гоал, Курс аналитической химии, ОНТИ, 1935, стр. 352.

рат для разложения и растворяют в концентрированной HCl при нагревании. Выделяющийся сероводород улавливают раствором уксуснокислого кадмия и далее определяют серу, как обычно. Олово быстро растворяется в HCl, образуя SnCl₂ и выделяя водород, которые восстанавливают Fe^{III}, переходящее в раствор, и этим исключают возможность реакции между Fe^{III} и H₂S.

Для восстановления Fe^{III} при определении истинной сульфидной серы вместо металлического олова можно также применять хлористое олово¹. Произведенные нами предварительные опыты применения SnCl₂ и Sn дали однозначные результаты и в дальнейшем, при определении истинной сульфидной серы, мы употребляли хлористое олово.

Ввиду большого содержания сульфидной серы в исследованных нами смесях, нам пришлось несколько изменить методику анализа, применявшуюся Квадратом и Маурером и Хадерером для шлаков с малым содержанием сульфидной серы. Эти изменения сводятся к следующему. Во-первых, были значительно уменьшены навески: вместо 2—3 г, служивших при анализе шлака, мы брали навески от 0,25 до 0,5 г. Количество металлического или хлористого олова, при определении общей сульфидной серы, было увеличено, так как в противном случае, при больших содержаниях в образце Fe^{III}, количество олова было недостаточно для того, чтобы воспрепятствовать окислению H₂S и часть серы выделялась в виде элементарной и таким образом терялась. На навеску 0,25 г брали от 0,5 до 1 г металлического олова или от 1 до 4 г SnCl₂ · 2 H₂O.

Во-вторых, улавливание сероводорода раствором уксуснокислого кадмия, применявшегося упомянутыми авторами, дает хорошие результаты лишь при малых содержаниях сульфидной серы, при больших же содержаниях ее получается слишком объемистый остаток CdS и происходит потеря серы; поэтому для поглощения сероводорода мы применяли 3—4-процентный аммиачный раствор перекиси водорода и растворяли навеску в токе водорода. Таким образом ход анализа сводится к следующему. Из одной навески определяют истинную сульфидную серу и общее железо. Для этого навеску 0,25—0,5 г помещают в сухой аппарат Геккеля², емкостью 0,5 л, и всыпают сухое хлористое олово. Аппарат соединяют, с одной стороны, с аппаратом Киппа, подающим водород, а, с другой, через промывную склянку, содержащую дистиллированную воду, с шариковой трубкой с аммиачным раствором перекиси водорода. Через всю систему пропускают водород в течение 10—15 мин. и вливают в аппарат для разложения 50—70 мл HCl (плотностью 1,10—1,12). Не прекращая тока водорода, нагревают сначала очень слабо, затем сильнее, до полного разложения образца и кипятят

¹ Wähler, Martin u. Schmidt, „Zeitschr. anorg. allgem. Chem.“ 127, 278, 1923.

² Дейсс, Анализ железа и стали, ОНТИ, 1928 стр. 10, рис. 2; „Zeitschr. angew. Chem.“ 1034, 1900.

раствор еще некоторое время для удаления H_2S . Нагрев до кипения воду в промывной склянке, всю систему охлаждают под током водорода. Содержимое шариковой трубки и промывной склянки переводят в стакан и, после удаления избытка H_2O_2 нагреванием и подкисления HCl , осаждают серную кислоту хлористым барием.

В растворе, оставшемся от разложения образца, определяют железо по методу Рейнгардта-Циммермана, для чего раствор сгущают и окисляют избыток $SnCl_2$ раствором $KMnO_4$ или бромной водой.

Из другой навески определяют „кажущуюся сульфидную серу“, т. е. сульфидную серу, отгоняемую в виде H_2S при разложении в соляной кислоте в отсутствии восстановителя (хлористого олова) и „кажущееся Fe^{II} “, присутствующее в растворе от разложения образца и состоящее из Fe^{II} , действительно находившегося в образце и полученного в результате восстановления Fe^{III} сероводородом.

Определение серы производят совершенно так же, как и в первом случае, только не вводя олова. Закись железа определяют в сильно разбавленном растворе после разложения образца, титрованием 0,1-N раствором $KMnO_4$, с применением защитного раствора. Расчет анализа приведен в работах Квадрата и Маурера и Хадерера. Ход расчета поясняется следующим примером.

Для смеси № 1 анализом найдено:

Fe общее = 65,53%, S сульфид, общ. = 26,55%, S сульфид, кажущ. = 25,69%
 Поправка на S сульфид, кажущ. + 0,2% Fe кажущееся = 49,25%.

Расчет

S сульфидная, пошедшая на восстановление $Fe^{III} = S$ сульфид, общ. — (S сульфид, кажущ. + поправка на S сульфид, кажущ.) = 26,55 — 25,69 = 0,66%.

Пересчитываем это количество серы на соответствующее количество Fe^{III} . Согласно уравнению $-2 Fe^{III} + S'' = 2 Fe^{II} + S$, каждый атом серы соответствует двум атомам Fe , следовательно:

$$Fe^{III} \text{ восстановл.} = \frac{0,66 \cdot 2 \cdot 55,84}{32,06} = 2,30\%$$

$$a \text{ } Fe^{II} = Fe^{II} \text{ кажущ.} - Fe^{III} \text{ восп.} = 49,25 - 2,30 = 46,95\%$$

$$и \text{ } Fe^{III} = Fe \text{ общ.} - Fe^{II} = 65,53 - 46,95 = 18,58\%.$$

Результаты произведенного нами исследования приведены в таблице. В графах 3, 6, 12, 17 дано содержание взятых компонентов смеси, полученное расчетом. В графах 4, 7, 15, 18 — те же данные, полученные опытным путем. В графе 10 дается поправка на „кажущуюся сульфидную серу“ для данной смеси; эту поправку вводили вследствие того, что препараты FeS содержали некоторое количество Fe^{III} , поэтому для обоих препаратов была определена разница в сульфидной сере, получаемая при анализе с оловом и без него, которую пересчитывали на соответствующее количество FeS в смеси.

№ смеси	Fe общ., в %			S сульфид. общ. в %			S сульфидная кажущ. в %	Поправки на S каж. для данной смеси	Fe ^{III} , в %	Fe ^{II} , в %					Fe ^{III} , в %		
	вазито	найдено	разница	вазито	найдено	разница				вазито	кажущаяся	восстановлен. сероводородом	найдено	разница	вазито	найдено	разница
1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1	65,60	65,53	-0,07	26,42	26,55	+0,13	25,69	+0,20	0,66	46,92	49,25	2,30	46,95	+0,03	18,58	18,58	-0,10
2	66,25	66,16	-0,09	22,45	22,56	+0,11	20,77	+0,17	1,62	39,87	45,68	5,64	40,04	+0,17	26,38	26,12	-0,26
3	66,64	66,54	-0,10	18,96	19,14	+0,18	11,20	+0,50	7,44	39,87	43,82	3,69	40,13	+0,26	26,38	26,03	-0,35
4	67,84	67,76	-0,08	12,79	13,08	+0,29	11,56	+0,50	7,08	38,83	59,55	25,92	33,63	+0,30	33,31	32,91	-0,40
5	68,47	68,50	+0,03	7,82	7,77	-0,05	9,89	+0,10	3,09	33,33	38,32	24,67	33,65	+0,32	33,31	32,89	-0,42
							10,73	+0,10	2,25	22,71	30,81	7,84	22,97	+0,26	45,13	44,79	-0,34
							2,22	+0,21	5,34	13,76	32,59	18,60	13,99	+0,23	45,13	44,73	-0,40
							1,67	+0,21	5,89	13,76	34,57	20,52	14,05	+0,29	54,71	54,15	-0,20

В графах 5, 8, 16, 19 приведены погрешности определения Fe общ., S сульфид. ист., Fe^{II} и Fe^{III}. Несколько повышенные результаты, получаемые для общей сульфидной серы, можно объяснить недостаточной чистотой реактивов.

Повышение результата для Fe^{II} и понижение для Fe^{III} получаются, по видимому, вследствие того, что при определении Fe^{II} кажущегося часть KMnO₄ расходуется на окисление присутствующей в растворе элементарной серы, выделившейся при реакции восстановления Fe^{III}.

Как видно из таблицы, наибольшая ошибка определения Fe^{III} не превышает в исследованных смесях 1,2% содержания Fe^{III} (смесь № 3) и для Fe^{II}—1,9% (смесь № 5). В большинстве случаев погрешность составляет менее 1% содержания Fe^{II} или Fe^{III}, что показывает полную возможность применения описанного метода анализа для материалов с большим содержанием сульфидной серы.

ДВОЙНЫЕ КАРБИДЫ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА

Карбиды по своим свойствам напоминают интерметаллические соединения¹. Это сходство проявляется: 1) в сильно выраженном металлическом характере, 2) в способности кристаллизоваться, 3) в сравнительно большой электропроводности и 4) в составе, лишь в исключительных случаях соответствующей „валентности“ входящих в эти соединения элементов, которую можно было бы ожидать на основании положения этих элементов в периодической системе.

Карбиды обычно делят на две группы: карбиды, разлагаемые водой с образованием углеводородов и карбиды устойчивые по отношению к воде.

По строению карбиды можно подразделить на следующие три группы:

I группа — карбиды, рассматриваемые, как соли ацетилена, в котором оба атома водорода замещены металлом. Сюда относятся все карбиды щелочных и щелочно-земельных металлов, например: Li_2C_2 , Na_2C_2 , K_2C_2 , Rb_2C_2 , Cs_2C_2 ; MgC_2 , CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 .

Эти карбиды при взаимодействии с водой действительно выделяют ацетилен.

II группа — карбиды, рассматриваемые как металлические соли метана. Сюда относятся следующие карбиды: Be_2C , Al_4C_3 , SiC , TiC , ZrC .

При гидролизе карбидов бериллия и алюминия образуется чистый метан; остальные соединения этой группы водой не разлагаются.

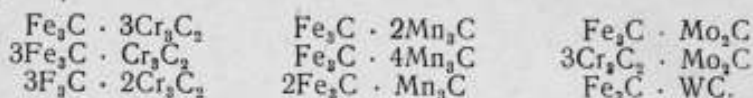
III группа — карбиды, состав которых не может быть выражен формулами, отвечающими главной валентности элементов, образующих эти соединения.

Эти карбиды имеют формулы, не позволяющие рассматривать их, как замещенные углеводороды. К ним относятся сле-

¹ Ф. Эфраим, Неорганическая химия, ч. II, Госхимтехиздат, 1933, стр. 282—289.

дующие карбиды: Fe_3C^1 , Cr_4C , Mn_3C , B_6C , Cr_3C_2 , U_2C_8 , YC , TaC , Mo_2C , MoC , W_2C и другие.

Кроме перечисленных выше карбидов в литературе² имеется указание на существование так называемых двойных карбидов, например:



Карбиды эти еще мало исследованы и трудно сказать, что-либо определенное о их природе, т. е., что собственно они представляют собой: механические смеси, химические соединения или твердые растворы (смешанные кристаллы).

Настоящее исследование имеет целью выяснить вопрос о природе двойных карбидов марганца и железа.

Двойные карбиды марганца и железа входят в состав богатых углеродом ферромарганцев, занимающих по своему значению для производства стали первое место в ряду ферросплавов.

В специальной литературе достаточно хорошо освещены диаграммы состояния двойных систем: $Fe-Mn$ и $Mn-C$, что касается тройной системы: $Fe-Mn-C$, то изучение ее нельзя считать законченным, так как полная диаграмма равновесия еще не установлена.

Рентгенографические исследования в области карбидов касаются, главным образом, структуры цементита (Fe_3C); исследования структуры двойных карбидов марганца и железа отсутствуют.

В соответствии с вышеизложенным план исследования состоял в следующем: 1) получение двойных карбидов марганца и железа и установление их состава; 2) установление природы полученных карбидов на основании данных химического анализа, рентгенографического исследования и рассмотрения диаграммы состояния тройной системы: железо—марганец—углерод.

Исходными материалами для получения двойных карбидов марганца и железа служили шесть образцов богатых углеродом ферромарганцев.

Свои опыты мы считали целесообразным начать с получения чистых препаратов карбида марганца — Mn_3C и карбида железа — Fe_3C .

¹ Werkmeister („Mit. K. W. Inst. Eisenforsh.“ 4, 67, 1922) на основании исследования продуктов разложения Fe_3C горячими минеральными кислотами (причем, наряду с водородом были получены различные углеводороды олефинового и парафинового рядов) приводит следующие формулы строения Fe_3C :



² A. Carnot et Goutal, C. R. 128, 207, 1899; P. Williams, C. R. 127, 483, 1898; H. Moissan et A. Kouznetzow, C. R. 137, 292, 1903.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА

1. Приготовление карбида марганца

Впервые карбид марганца, состава Mn_3C был получен Тростом и Отфейлем¹ в печи с дутьем в виде корольков.

Муассан² получил этот же карбид (Mn_3C) в электрической печи и изучил свойства его, в частности, разложение Mn_3C водой.

Для получения карбида Муассан нагревал смесь сахарного угля с Mn_2O_4 (50 г сахарного угля и 200 г Mn_2O_4) в угольной трубке, закрытой с одного конца, ввиду сильной летучести марганца при температуре электрической печи.

Mn_3C разлагается на воздухе в течение нескольких дней, как это показали Трост и Отфейль. Разбавленные кислоты разлагают карбид, причем образуются жидкие углеводороды.

При обработке карбида марганца водой образуются, почти в равных объемах, водород и метан, а не этилен и ацетилен. По Муассану реакция протекает по уравнению



Муассан определил плотность Mn_3C при 17° С и нашел ее равной 6,89 г/см³, что совпадает с данными Троста и Отфейля.

Муассан указывает, что если восстановление окисла марганца вести при избытке угля, то содержание углерода повышается и может достигнуть 14,59%, т. е. получается сильно углеродистый металл. Четыре плавки, произведенные Муассаном, дали следующие результаты:

	I	II	III	IV
Марганец	85,00%	85,82%	90,60%	94,06%
Углерод	14,59 "	13,98 "	10,20 "	6,35 "

Если восстановление Mn_2O_4 вести при недостатке угля, содержание углерода сильно уменьшается и может упасть, в условиях электрической печи, до 4—5%.

Теоретически состав карбида Mn_3C выражается содержанием Mn — 93,21% и C — 6,79%.

По Муассану при взаимодействии карбида марганца с меньшим количеством углерода, чем это требуется по формуле Mn_3C , с водой получается больше водорода; один из таких образцов дал при обработке водой 56,43% H_2 и 43,57% CH_4 .

Бюлье³ приготовил этот карбид (Mn_3C) сплавлением карбида кальция с хлористым марганцем.

¹ Troost et Hautefeuille, C. R. 80, 909, 1875.

² H. Moissan, „Ann. de chim. phys.“ 9, 286, 1896.

³ Bullier, „Chem. Zentralbl.“, 1, 604, 1901.

Гин и Леле¹ считают, что Mn_3C разлагается при высоких температурах, и температура диссоциации его лежит ниже, чем температура улетучивания.

Штаделер² получал сплавы марганца с углеродом в криптовых печах, причем в своих опытах он исходил из марганца (полученного по методу Гольдшмидта) и сахарного угля. Плавки производились им в шамотовых и угольных тиглях. Наивысшая температура криптовой печи была 1400—1500° С. Сделанные им пять плавов, продолжительностью в один час для каждой плавки, при указанных условиях, дали максимальное содержание углерода — 3,60%. Для получения сплавов марганца с углеродом с более высоким содержанием марганца, Штаделер нагревал хорошо перемешанную смесь марганца с сахарным углем в угольном тигле с угольной крышкой при температуре 2000° С, оставляя расплавленный марганец в течение часа при этой температуре, для насыщения углеродом.

Сплавы, полученные в этих условиях, содержали углерод от 4 до 6,72%. Наивысшее содержание углерода почти точно соответствует формуле Mn_3C (6,79%).

Робертс и Райт³ нагревали порошкообразный марганец с древесноугольной пылью при температуре красного каления в течение 24 час.; полученные сплавы имели только 3,68% С. При более высокой температуре содержание углерода в сплаве достигло 6,93%.

Гаррисон⁴ нашел, что при работе в условиях, указанных Муассаном, регулярно образуется карбид марганца Mn_3C , и больше, чем 6,79% углерода сплавы не содержат.

Однако Робертс и Райт⁴ возражают против этого, считая, что можно получить сплав марганца с углеродом, с содержанием углерода больше, чем 6,79%, т. е. больше, чем это соответствует формуле Mn_3C .

Фогель и Дёринг⁵ получили Mn_3C , исходя из марганца (с 98% Mn; 0,8% Fe; 0,5% Si; 0,3% Al и со следами S, P и C), при нагревании в графитовом тигле, при температуре 1500° С, в течение 1/2 часа. Они считают, что большие количества карбида марганца получить трудно, так как он разлагается при высоких температурах. По их наблюдениям Mn_3C даже в эксикаторе существует всего несколько часов.

Штаделер⁶ указывает, что все сплавы марганца с углеродом, с содержанием последнего выше 3%, сразу же разлагаются водой. На воздухе эти сплавы разлагаются в течение нескольких дней. В плотно закрытом стаканчике сплавы сохраняются в течение нескольких недель.

¹ Gin et Leleux, C. R. 126. 749, 1896.

² Stadelcr, Beitrag zur Kenntniss des Mangans und seiner Legierungen mit Kohlenstoff, „Metallurgie“, 260—267, 1908.

³ Garrison, Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 21, 887, 1893.

⁴ Roberts a. Wright, Journ. Iron and Steel Inst., 20, 229, 1902.

⁵ Vogel u. Döring, Arch. f. Eisenhüttenwesen, 5, 247, 1935.

⁶ loc. cit.

Муассан наблюдал также, что сплавы марганца с углеродом разлагаются влажным воздухом и тем сильнее, чем выше содержание углерода. Однако, по Муассану в электрической печи, в отсутствие влаги и воздуха, разложения сплавов марганца не происходит, что противоречит опытам Гина и Леле и опытам Штаделера, которые установили разложение карбида марганца (Mn_3C) при температуре электрической печи.

Температура плавления карбида марганца (Mn_3C) $1265^\circ C$. При $1525^\circ C$ карбид марганца распадается на парообразный марганец и графит.

Яковсон и Вестгрэн¹ считают, на основании рентгенографических исследований Омена, что наряду с Mn_3C в системе $Mn-C$ существуют карбиды Mn_2C_3 и Mn_4C , аналогичные карбидам Cr_7C_3 и Cr_4C .

Однако Фогель и Дёрниг при изучении тройной системы железо—марганец—углерод, на основании тепловых эффектов и характера структуры, никаких данных, подтверждающих существование карбида Mn_4C (с $4,9\%$ C), не обнаружили.

Для приготовления карбида марганца мы исходили из двуокиси марганца² и чистой голландской сажи (с содержанием золы $0,003\%$).

Двуокись марганца предварительно была прокалена в графитовом тигле при температуре $700-800^\circ C$ для превращения в Mn_2O_4 , так как при работе непосредственно с MnO_2 можно было ждать слишком бурной реакции.

Исходные вещества в определенных соотношениях (по Муассану: 4 части Mn_2O_4 и 1 часть сажи) тщательно перемешивали и помещали в небольшой графитовый тигель, уплотняли пес­тиком, сверху засыпали еще небольшим количеством сажи и закрывали тигель графитовой крышкой с отверстием. Плавку мы производили в печи сопротивления типа Таманна в металлургической лаборатории Ленинградского политехнического института, при температуре $1300-1400^\circ C$, в течение 1—2 час. По охлаждении печи, сплав, полученный в виде королька, подвергался анализу. В тигле, почти во всех случаях, оставалась частично непрореагировавшая смесь, состоявшая преимущественно из сажи.

Корольки имели вид плотной массы серебристого цвета, под действием холодной воды не разлагались, горячая вода также почти не действовала; в разбавленных кислотах сплав легко рассыпался в порошок и при кипячении растворялся нацело. Содержание углерода в полученных сплавах колебалось от $3,08$ до $3,71\%$. Следующую плавку мы произвели в тех же условиях ($1300-1400^\circ C$), удлив время плавки до $3,5$ час., полученный сплав содержал $3,62\%$ углерода.

Дальнейшие плавки мы производили при более высоких температурах в высокочастотной печи в Фотометрической лаборатории Всесоюзного института метрологии.

¹ Westgren u. Jakobson, „Ztschr. f. phys. Chem.“ 20, 361—367, 1933.

² Препарат фирмы Кальбаум (Kahlbaum).

Плавки велись в графитовых тиглях, прикрытых графитовой крышкой. Исходные материалы были те же; сверх уплотненной смеси сажи и Mn_2O_4 насыпали слой сажи. Графитовый тигель помещали в шамотовый тигель большого размера, промежутки засыпали песком и оба тигля вставляли в спираль высокочастотной печи, изолируя асбестом. Продолжительность плавки 13—15 мин.

Первые три плавки сразу же дали сплав марганца с углеродом с содержанием последнего, почти точно соответствующим теоретическому содержанию углерода в карбиде марганца, а именно 6,76%, 6,80% и 6,81% С. Карбид получался в виде серебристых королек на дне тигля; сверху во всех трех случаях оставалась непрореагировавшая сажа. На крышке тигля с внутренней стороны образовались мелкие корольки марганца.

Следующие три плавки мы вели в тех же условиях с той лишь разницей, что время плавки составляло 15—17 мин. и было несколько увеличено содержание сажи в смеси.

Полученные карбиды имели также вид королек серебристого цвета. Содержание углерода в них было гораздо выше, чем в предыдущих, а именно 7,35%, 7,40% и 7,39% С.

Три последние плавки проведены в тех же условиях, но в течение 17—22 мин. Полученные карбиды марганца показали еще более высокое содержание углерода, а именно: 7,60%, 7,56% и 7,59%.

Таким образом, полученные нами сплавы марганца с углеродом представляют три серии карбидов марганца:

I серия с содержанием С = 6,76%, 6,80% и 6,81% соответствующим карбиду с формулой Mn_3C (теоретическое содержание углерода — 6,79%);

II серия с содержанием С — 7,35%, 7,40% и 7,39%, что соответствует карбиду с эмпирической формулой $Mn_{11}C_4$ (теоретическое содержание С — 7,36%);

III серия с содержанием С — 7,60%, 7,56% и 7,59%, что соответствует карбиду с эмпирической формулой Mn_8C_3 (теоретическое содержание С — 7,56%).

Анализ полученных карбидов, с эмпирической формулой $Mn_{11}C_4$ и Mn_8C_3 , показал отсутствие в них свободного углерода в виде графита.

Все полученные карбиды немагнитны, легко разлагались разбавленными кислотами и с течением времени (одна или несколько недель) даже при хранении в закрытой бюксе рассыпались в порошок. Холодная вода на карбиды действовала слабо, горячая заметно разлагала их с выделением углеводородов (газообразных), причем королек сначала рассыпался в порошок, а затем уже разлагался; при прибавлении разбавленной соляной кислоты, порошок растворялся нацело.

Для рентгенографического исследования в дальнейшем применялся карбид марганца с 6,76% С, наиболее близко совпадающий с теоретическим составом карбида формулы: Mn_3C (6,79% С).

2. Получение карбида железа

Как известно, в медленно охлажденном, т. е. незакаленном железе и стали, связанный углерод присутствует всегда в виде карбида железа состава Fe_3C^1 ; в зависимости от содержания углерода в металле карбид железа находится в виде самостоятельной составляющей (цементит) или в виде эвтектической смеси железо — карбид железа (перлит).

Милюс, Ферстер и Шене² нашли, что при растворении медленно охлажденной стали в разбавленных минеральных кислотах, без доступа воздуха, карбид железа выделяется почти количественно в виде осадка серого или коричневатого цвета.

Растворение навески и фильтрование при этом необходимо производить в атмосфере водорода или светильного или углекислого газа.

Цементит мы получили растворением стали в атмосфере углекислого газа, в разбавленной серной кислоте (плотностью 1,10), из которой предварительно удалялся кислород, продолжительным пропусканием CO_2 .

Два образца стали, из которых мы выделяли цементит, имели следующий состав:

1) C = 1,08 %	Si = 0,20 %	P = 0,023 %
S = 0,011 „	Mn = 0,23 „	
2) C = 0,90 „	Si = 0,22 „	P = 0,017 „
S = 0,013 „	Mn = 0,24 „	

Полученные карбиды железа имели следующий состав:

Из образца № 1		Из образца № 2	
C	Fe	C	Fe
6,55 %	93,36 %	6,64 %	93,26 %

Оба порошка после высушивания имели темносерый цвет.

В дальнейшем для рентгенографического исследования служил карбид железа, выделенный из образца стали № 2, по содержанию углерода в большей степени соответствующий карбиду с формулой Fe_3C (6,68 % C).

3. Выделение двойных карбидов

Для выделения карбидов из ферромарганцев мы исходили из тех же условий, какие необходимы для выделения шлаковых включений из образцов стали, так как известно, что наряду со шлаковыми включениями почти всегда выделяются карбиды.

¹ Müller „Stahl und Eisen“ 292, 1888 и Abel „Engineering“, 39, 150—200; 1885, первые установили формулу карбида железа Fe_3C .

² Mylius, Foerster u. Schöne, „Ztschr. anorg. Chem.“, 13, 38, 1897.

Методы выделения¹ шлаковых включений можно разделить на две группы:

I. Методы химического растворения:

- а) действием кислот;
- б) " галогенов и
- в) " различных солей.

II. Методы электролитического растворения—растворение образца с помощью электрического тока в водном растворе (анодное растворение).

Выделение карбидов мы производили по методу химического растворения, так как наши опыты получения карбидов из ферромарганцев электролитическим путем не привели к положительным результатам, вследствие анодного окисления карбидов марганца до MnO_2 и даже до MnO' .

При выборе растворителя мы руководствовались легкой растворимостью ферромарганцев, в особенности с большим содержанием марганца, в разбавленных минеральных и органических кислотах и в растворах солей, например, в растворе хлористого аммония. Далее, приходилось учитывать то, что богатые марганцем ферромарганцы разлагаются при действии кипящей воды с выделением жидких и газообразных углеводородов в смеси с водородом. Ввиду легкой окисляемости карбидов марганца и железа, исключалась возможность применения галогенов в качестве растворителей. Процесс растворения мы производили в отсутствии воздуха, т. е. в атмосфере инертного газа.

Карно и Гуталь² описывают выделение двойных карбидов железа и марганца под действием различных растворителей на мелкоизмельченные образцы ферромарганцев. Мы остановимся несколько подробнее на этой работе, ввиду того, что она является единственным источником, в котором непосредственно затрагивается тема настоящей работы.

В качестве растворителей Карно и Гуталь применяли уксусно-аммониевую соль, уксусную кислоту и другие растворители. Растворение образцов ферромарганцев они производили в отсутствии воздуха. На основании своих исследований они пришли к следующим заключениям: в ферромарганцах углерод образует двойные углеродистые соединения железа и марганца различного состава в зависимости от содержания марганца в сплаве, а именно:

$Fe_3C \cdot 4Mn_2C$ для ферромарганцев с содержанием	85—74% Mn
$Fe_2C \cdot 2Mn_2C$ " " "	74—60 " "
$2Fe_2C \cdot Mn_2C$ " " "	60—30 " "
$4Fe_2C \cdot Mn_2C$ " " "	ниже 18 " "

¹ Kirpe u. Meyer, "Archiv f. Eisenhüttenwesen", 10, 93—101, 1936; Лукашевич-Дуванова, "Сообщения ЦИМ", № 16, 1934.

² A. Carnot et Goutal, "Contribution à l'étude des alliages", Paris, 1901, p. 493—517.

Последний карбид ($4\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$) авторам выделить не удалось; они предполагают, что этот двойной карбид находится в шпигелях.

Все выделенные карбиды не притягиваются магнитом и очень близки между собой по своим свойствам.

Мы подвергли исследованию шесть образцов ферромарганцев с содержанием марганца от 19 до 80%. Содержание углерода в образцах колебалось от 4,89 до 7,48%. Ниже приводим состав образцов с нумерацией их, применяемой в дальнейшем:

Образец № 1	C — 5,00%	Mn — 19,74%
№ 2	C — 4,89 "	Mn — 31,80 "
№ 3	C — 5,98 "	Mn — 62,80 "
№ 4	C — 6,13 "	Mn — 69,26 "
№ 5	C — 6,23 "	Mn — 80,61 "
№ 6	C — 7,48 "	Mn — 75,08 "

Растворение мы производили в различных растворителях, в зависимости от содержания марганца, в атмосфере инертного газа (CO_2 или N_2). Для растворения служила эрленмейеровская колба с двумя отводными трубками для пропускания газа. Предварительно образцы были тщательно измельчены в тонкий порошок.

Навески мы брали от 3 до 10 г. Выделенные осадки после просушивания подвергали анализу на содержание углерода, марганца и железа; при этом, почти во всех осадках наблюдалось присутствие некоторого количества кремния.

Углерод определяли сожжением в струе кислорода при температуре $1150-1200^\circ\text{C}$. При этой температуре навески выделенных карбидов сгорали полностью и отпадала надобность вводить добавки.

Железо определяли по способу Циммермана-Рейнгарда, титрованием марганцовокалиевой солью после восстановления хлористым оловом.

Для определения марганца мы воспользовались способом Фольгарда, а также очень удобным способом Е. И. Денисова.¹

Предварительная проверка способа Е. И. Денисова на образцах ферромарганцев с известным содержанием Mn, а также сравнение этого метода с другими методами определения Mn — способом Фольгарда, висмутным и другими, показала хорошую сходимость.

Высушивание карбидов мы производили в специальном маленьком термостате при температуре $150-180^\circ\text{C}$, при непрерывном токе инертного газа.

Образцы ферромарганцев № 3, 4 и 5 мы растворяли при слабом кипячении, в струе инертного газа, в 10% растворе уксусно-аммониевой соли, слегка аммиачном. Время растворения для образца № 5 (80% Mn) 1—1,5 часа, для образцов № 3 и № 4 (с содержанием Mn 63 и 69%) — 1,5—2 часа.

¹ Журн. „Зав. Лаб.“ 6, 670, 1938.

Таблица 1

Результаты анализа карбидов Mn и Fe, выделенных из образцов № 3, 4 и 5 при действии растворов уксусно-аммониевой соли

Элементы	Теоретический состав карбида: $Fe_3C \cdot 4Mn_3C$	Образец № 3 C = 5,98%; Mn = 62,80%		Образец № 4 C = 6,13%; Mn = 69,26%		Образец № 5 C = 6,23%; Mn = 80,61%	
		I	II	I	II	I	II
C	6,76%	6,04%	5,89%	6,19%	6,09%	6,77%	6,84%
Mn	74,32%	63,02%	62,74%	70,01%	69,34%	74,16%	73,89%
Fe	18,92%					18,65%	19,06%

При более продолжительном кипячении образец № 5 растворялся почти полностью.¹ Результаты анализа выделенных остатков приведены в табл. 1.

Данные этой таблицы показывают, что ферромарганцы № 3 и 4 аммиачным раствором уксусно-аммониевой соли не разлагаются, так как состав выделенных остатков почти полностью соответствует составу исходных ферромарганцев.

Что касается остатка от растворения ферромарганца № 5, то по своему составу он соответствует карбидам, выделенным Карно и Гуталем из ферромарганцев с большим содержанием марганца, которым они придали формулу $4Mn_3C \cdot Fe_3C$. Выделенный остаток немагнитен, легко растворялся в разбавленной уксусной и минеральных кислотах. По внешнему виду он представлял собой серый с черным оттенком порошок, очень медленно окисляющийся на воздухе. При хранении в плотно закрытой бюксе он сохранялся в течение долгого времени.

Для растворения образцов № 3 и 4 в дальнейшем служила в качестве растворителя разбавленная уксусная кислота (5:100). Растворение длилось 5 суток.

Результаты анализа выделенных карбидов приведены в табл. 2. Данные этой таблицы показывают, что образец № 3 уксусной кислотой не разлагается. Что касается ферромарганца № 4, то здесь, наоборот, разложение происходит даже с выделением элементарного углерода и общее содержание углерода достигло 9—10%. Очевидно, для образца № 3 следовало применить более сильный растворитель, а для ферромарганца № 4—менее энергичный. Поэтому в дальнейшем мы растворяли ферромарганец

¹ Полного растворения можно избежать, если время от времени прибавлять в колбу небольшие количества аммиака, т. е. нейтрализовать уксусную кислоту, образующуюся при разложении CH_3COONH_4 . Остаток после сжигания в струе кислорода содержал 17,55% C.

Таблица 2

Результаты анализа карбидов Mn и Fe, выделенных из образцов № 3 и 4 при растворении в уксусной кислоте

Элементы	Образец № 3 C = 5,98%; Mn = 62,80%		Образец № 4 C = 6,13%; Mn = 69,26%	
	I	II	I	II
C	6,00%	5,94%	9,09%	10,14%
Mn	62,71 .	62,90 .		

№ 3 при слабом кипении в 10-процентном растворе уксусно-аммониевой соли, слабо кислом, а образец № 4 — в том же растворе, но почти нейтральном, при температуре, близкой к кипению, не доводя однако до кипения. Результаты анализа выделенных остатков приведены в табл. 3. Данные этой таблицы не позволяют сделать каких-либо выводов. Полученные карбиды по составу не подходят к определенным формулам типа $x\text{Fe}_3\text{C} \cdot y\text{Mn}_3\text{C}$, так как показывают пониженное содержание углерода, и, вероятнее всего, они представляют собой смесь карбидов с остатками частично неразложившей навески ферромарганца.

Таблица 3

Результаты анализов карбидов Mn и Fe, выделенных из образцов № 3 и 4, при растворении в уксусно-аммониевой соли

Элементы	Образец № 3 C = 5,98%; Mn = 62,80%		Образец № 4 C = 6,13%; Mn = 69,26%	
	I	II	I	II
C	6,48%	6,53%	6,31%	6,51%
Mn	63,77 .	64,49 .	71,74 .	70,49 .
Fe	29,41 .	28,47 .	21,04 .	22,40 .

Ферромарганцы № 1 и 2, бедные марганцем, подвергались действию разбавленной уксусной кислоты (1:10). Растворение длилось трие суток на холоду.

Результаты анализов, выделенных карбидов (приведенных в табл. 4), показывают, что ферромарганец № 2 при действии разбавленной CH_3COOH почти не разлагается, так как хотя остаток и показывает несколько повышенное содержание марганца по сравнению с исходным образцом, но содержание углерода изменилось мало.

Остаток, выделенный из образца № 1, был по составу близок к формуле $4\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}^1$. Выделенный карбид — серо-черного

¹ В табл. 4 приведен теоретический состав и для карбида $3\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$, так как возможно, что здесь мы имеем смесь двух карбидов (двойных): $4\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$ и $3\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$, так как содержание Mn и Fe в полученном карбиде не совсем совпадает с формулой $4\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$.

Таблица 4

Результаты анализа карбидов Mn и Fe, выделенных из образцов № 1 и 2, растворенным в уксусной кислоте

Элементы	Образец № 1 C = 5,0%; Mn = 19,74%		Образец № 2 C = 4,89%; Mn = 31,80%			Теоретический состав карбида: 4 Fe ₃ C · Mn ₂ C	Теоретический состав карбида: 3 Fe ₃ C · Mn ₂ C
	II		I	II	III		
	C	6,77%	6,71%	5,40%	5,03%		
Mn	19,89	20,16	31,93	31,81	31,64	19,46	23,06
Fe	72,99	73,02				73,84	70,24

цвета, при хранении в эксикаторе почти не изменялся. Интересно отметить, что образец № 2, более богатый марганцем, уксусной кислотой не разлагался, в то время как образец № 1 дал остаток, по составу значительно отличающийся от исходного материала.

Таким образом, в результате всех предыдущих опытов были выделены следующие карбиды: 4 Mn₂C · Fe₃C — из ферромарганца с 80% Mn и очень близкий к формуле 4 Fe₃C · Mn₂C — из ферромарганца с 19,64% Mn.

Для разложения образца ферромарганца № 2 мы применили разбавленную серную кислоту плотностью 1,10. На такой концентрации H₂SO₄ мы остановились из следующих соображений: известно, что при обработке железных сплавов на холоду разбавленными минеральными кислотами (серной или соляной) выделяется почти количественно цементит (Fe₃C), если растворение вести в отсутствие воздуха. Дейсс¹ приводит описание количественного определения карбида железа разложением навески железного сплава серной кислотой (плотностью 1,10). Поэтому можно было ожидать, что при обработке ферромарганца № 2 серной кислотой в остатке выделится карбид железа (Fe₃C). Что касается Mn₂C, то ввиду того, что последний разлагается кислотами, он должен быть разложен и будет отсутствовать.

Образец № 2 подвергался действию H₂SO₄ (плотностью 1,10) в течение суток, на холоду, в отсутствие воздуха.

Результаты анализов этих остатков показывают:

- 1) C — 6,66%
Fe — 62,45
Mn — 30,70
- 2) C — 6,78%
Fe — 62,45
Mn — 30,79

¹ Дейсс, Анализ железа и стали, Госхимиздат, 1933, стр. 30.

Состав выделенных остатков в точности соответствует формуле: $2\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}^1$, отвечающей следующему теоретическому составу:

C — 6,71%; Fe — 62,57% и Mn — 30,72%.

В дальнейшем было решено подвергнуть обработке серной кислотой (плотностью в 1,10) все исследуемые образцы ферромарганцев. Результаты этих опытов приводятся ниже.

Образец № 1 (19,64% Mn) в тех же условиях дал при анализе следующие результаты:

C — 6,74%
Mn — 20,04 „
Fe — 72,94 „

Полученный остаток полностью совпадает по составу с порошком, выделенным из ферромарганца № 1 действием разбавленной уксусной кислоты (см. табл. 4) и соответствует (вернее приближается) формуле $4\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$. Таким образом, действием различных растворителей на образец № 1, были получены совершенно аналогичные результаты. Полученные карбиды и по составу и по свойствам неразличимы.

Образцы № 3 и 4 были обработаны в тех же условиях.

Растворение с помощью серной кислоты мы производили на холоду в течение суток, в отсутствии воздуха. Полученные остатки при анализе показали следующие результаты:

Образец № 3

C — 7,96%
Fe — 23,89 „
Mn — 67,62 „

Образец № 4

C — 8,28%
Fe — 21,38 „
Mn — 69,92 „

Эти результаты показывают, что при действии разбавленной серной кислоты на образцы № 3 и 4 происходит разложение выделенных карбидов с образованием элементарного углерода.

Почти аналогичную картину показывает и образец ферромарганца № 5 (с 80,61% Mn), с той лишь разницей, что в этом случае разложение идет дальше.

Анализ остатка образца № 5 дал следующие результаты:

C — 10,80%
Fe — 9,01 „
Mn — 79,94 „

Разложение образца № 6 (75% Mn) серной кислотой представляло особый интерес ввиду того, что он содержит 7,48% углерода, т. е. значительно больше углерода, чем в карбиде марганца (Mn_3C).

¹ Аналогичный по составу остаток был выделен Карно и Гуталем из образцов ферромарганца с содержанием Mn от 60 до 30%.

Обработанный в тех же условиях образец № 6 при действии разбавленной серной кислоты дал при анализе следующие результаты:

C — 7,22%
 Fe — 19,96%
 Mn — 72,30%

Эти данные показывают, что хотя выделенный карбид и содержит меньшее количество углерода, чем исходный образец ферромарганца, однако по составу он не подходит к формуле типа $x\text{Fe}_3\text{C} \cdot y\text{Mn}_3\text{C}$, а почти в точности соответствует формуле $\text{Mn}_{11}\text{C}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{C}$, имеющей следующий теоретический состав:

C — 7,21%; Fe — 20,14% и Mn — 72,65%.

В результате опытов с серной кислотой мы приходим к выводу, что ни в одном случае при этом не выделяется какой-либо один карбид железа или марганца, а постоянно получаются оба вместе в виде смеси карбидов или в виде химического соединения.

Таким образом, в результате наших опытов были получены следующие двойные карбиды:

4 $\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$	из ферромарганца № 1	с 5 % C	и 19,64% Mn
2 $\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$	№ 2	4,89 %	31,80 %
4 $\text{Mn}_3\text{C} \cdot \text{Fe}_3\text{C}$	№ 5	6,23 %	80,61 %
$\text{Mn}_{11}\text{C}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{C}$	№ 6	7,48 %	75,08 %

Три первых карбида по составу могут быть выражены общей формулой типа $x\text{Fe}_3\text{C} \cdot y\text{Mn}_3\text{C}$; последний карбид — $\text{Mn}_{11}\text{C}_4 \cdot \text{Fe}_3\text{C}$ к этой формуле не подходит.

II. ПРИРОДА ВЫДЕЛЕННЫХ КАРБИДОВ

Что же представляют собою выделенные карбиды марганца и железа: смесь карбидов Mn_3C и Fe_3C , или химические соединения строго определенного состава, или же, наконец, твердые растворы?

К разрешению этого вопроса можно подойти с разных сторон. Еще в 1875 г. Трост и Отфейль¹ с помощью калориметра Бертело установили, что: 1) карбиды железа образуются с поглощением тепла при непосредственном соединении железа с углеродом, из чего они сделали вывод, что чугуны относятся к категории растворов; 2) при соединении марганца с углеродом происходит сильное выделение тепла и, следовательно, карбид марганца (Mn_3C) можно отнести к соединениям устойчивым; 3) при соединении железа, марганца и углерода также выделяется значительное количество тепла, вследствие чего ферро-

¹ Troost et Hautefeuille, C. R. 80, 564, 1875.

марганцы можно тоже рассматривать, как настоящие химические соединения.¹

Ариольд и Ред² определили состав карбидов, выделенных из стали, содержащей различные количества марганца и практически одно и то же количество углерода, и считают, что трудно решить, представляют ли оба карбида химическое соединение или только механическую смесь. Однако, на основании калориметрических определений общего содержания углерода, можно с большой степенью вероятности утверждать, что до 4,98% Mn карбиды представляют механическую смесь и что в сплавах с 11,21 и 13,38% Mn имеется химическое соединение $3\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Mn}_3\text{C}$, так как согласно Стэду карбид марганца не дает окрашивания при растворении в азотной кислоте плотностью в 1,20.

Далее, Карно и Гуталь указывают, что ферромарганцы не содержат, по крайней мере в значительном количестве, простого карбида марганца — Mn_3C , так как при разложении последнего водой, как показал Муассан, выделяется смесь водорода и метана, в равных объемах, в то время, как богатые марганцем ферромарганцы при обработке водой образуют наряду с водородом смесь жидких и газообразных углеводородов.

Весьма интересны работы Милиуса и Ферстера,³ Муассана⁴, а также Шенка, Гизена и Вальтера⁵ по исследованию продуктов разложения минеральными кислотами сплавов железа, марганца и углерода, а также карбидов железа и марганца. Все эти работы дают некоторое освещение природы ферромарганцев.

Для решения вопроса о природе карбидов, выделенных из ферромарганцев, мы прибегли к структурному анализу при помощи рентгеновских лучей.

Имея в виду, что рентгенографический структурный анализ является весьма ценным добавлением⁶ к другим методам иссле-

¹ По литературным данным [Ruff u. Gersten („Ber. chem. Ges.“ 45, 63, 1912) — теплота образования Fe_3C составляет — 15,1 ккал; по Н. Maxwell и Hayes („Journ. Amer. chem. Soc.“ 48, 592, 1926) — $3\text{Fe} = \alpha + \text{C}$ (графит) = Fe_3C — 19,6 ккал.

Roth u. Müller (Arch. f. Eisenhüttenwesen 3 (5), 1929) нашли, что теплота образования Fe_3C равна — 3,9 ккал.

Ruff u. Gersten („Ber. chem. Ges.“ 46, 400, 1913) дают для реакции $3\text{Mn} + \text{C} = \text{Mn}_3\text{C} + 12,19 \pm 2,1$ ккал; по Le-Chatelier, $3\text{Mn} + \text{C} = \text{Mn}_3\text{C} + 9,9$ ккал.

Roth u. Grau („Zeltschr. f. angew. Chem.“ 12, 983, 1929) нашли, что теплота образования Mn_3C составляет + 23 ккал (± 2 ккал).

² loc. cit.

³ Mylius u. Foerster, „Ber. chem. Ges.“ 29, 2994, 1896.

⁴ C. R. 122, 716, 1896.

⁵ Schenck, Giesen u. Walter, „Ztschr. anorg. allg. Chem.“ 127, 101—122, 1923.

⁶ Рентгенографический структурный анализ, например, не всегда может самостоятельно решить вопрос, имеем ли мы дело с механической смесью компонентов или с твердым раствором. Рентгенограмма твердого раствора, в общем, имеет те же линии, что и рентгенограмма растворителя. Поэтому, рентгенографические исследования почти всегда производятся в связи с диаграммой состояния.

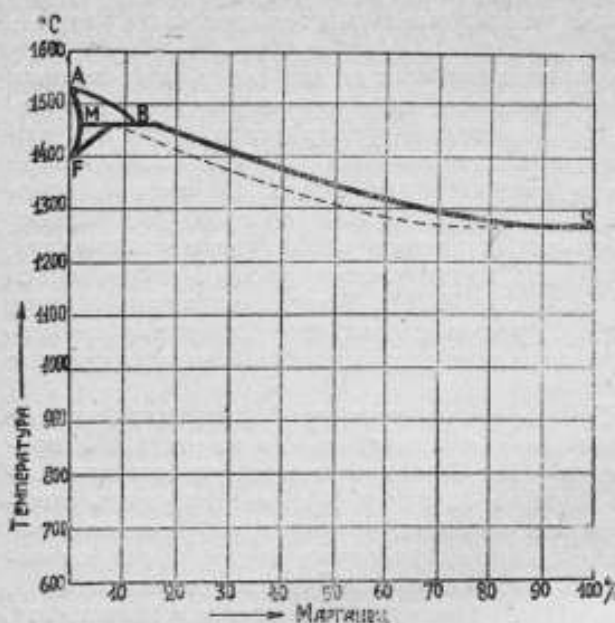


Рис. 1. Диаграмма состояния железо-марганец (Рюмелин и Фикк).

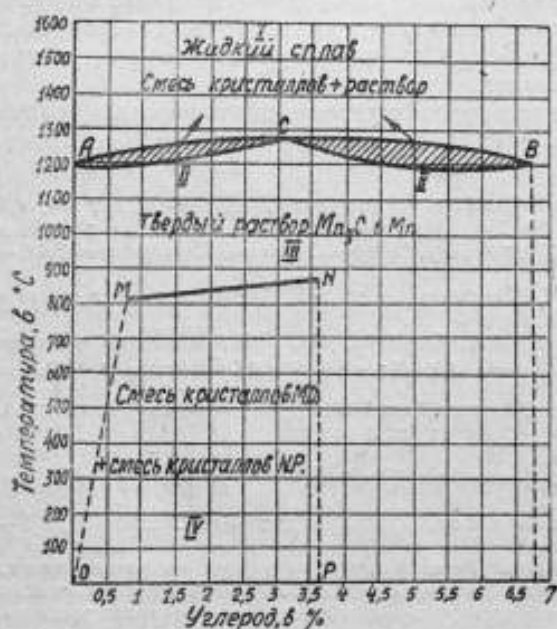
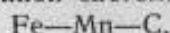


Рис. 2. Диаграмма состояния сплавов марганец-углерод (Штаделер).

дования, в частности, к термическому анализу, целесообразно предварительно рассмотреть диаграмму состояния тройной системы:



1. Диаграмма состояния тройной системы Fe—Mn—C

Для изучения тройной системы железо—марганец—углерод необходимо знание двойных систем: железо—марганец, марганец—углерод и железо—углерод.¹

Диаграмма состояния сплавов железо—марганец была изучена Рюмелином и Фиком², Левным и Тамманом³, Эссером и Обергофером⁴, Гейлером⁵, Кривоноком⁶ и другими.

¹ Изучение двойной системы карбид железа—карбид марганца представляет значительные трудности, вследствие сложности производства опытов, поэтому эта диаграмма выводится косвенным образом из фактов, полученных при изучении тройной системы.

² Rumelin u. Fick, „Ferrum“, 12, 41, 1914-15.

³ Levin u. Tamman, „Zeitschr anorg. Chem.“ 47, 141, 1903.

⁴ Esser u. Oberholfer, „Bericht.“ № 69, 1925.

⁵ Gayler, Journ. Iron Steel Inst., 128, 293, 1933 и „Stahl und Eisen“, 53, 1368, 1933.

⁶ Krivonok, „Heat Treat. and Forg.“, 1538, 1930; 153, 1931.

Согласно диаграмме (рис. 1) железо и марганец обладают в жидком состоянии полной взаимной растворимостью. Равным образом β - и γ -железо растворяют марганец во всех пропорциях. Чистый марганец обладает превращением при 1146° . Температура превращения понижается с прибавлением железа и наблюдается при содержании железа не выше 10%.

Диаграмма состояния сплавов марганец-углерод была изучена Атенем¹, Штадлером², Хуго³ и другими. Согласно этой

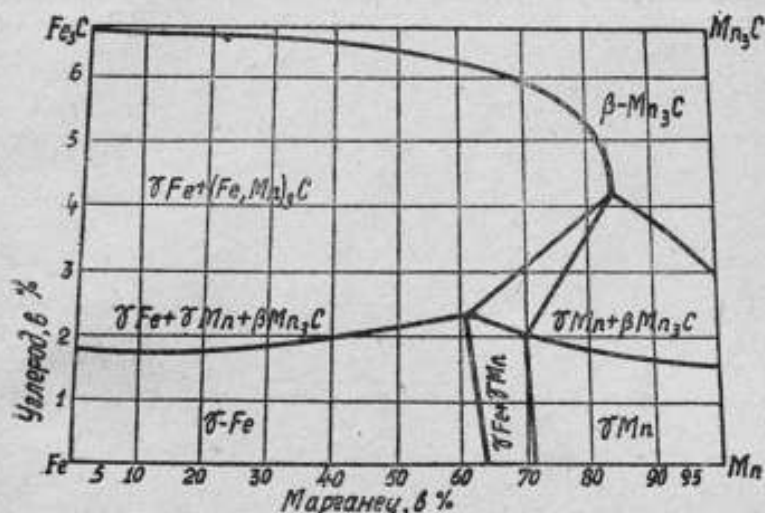


Рис. 3. Диаграмма состояния системы: Mn—Fe—C (Вюст, Геренс и Байн).

диаграмме (рис. 2) марганец растворяет свой карбид в любых отношениях в жидком, а также в твердом состоянии вне области IV. Кривая liquidus'a обнаруживает максимум при 3% углерода⁴. В области *OMNP* (область IV) наступает разрыв сплошности твердых растворов. В ней твердый раствор, образовавшийся при затвердевании, распадается на два других твердых раствора, состав которых дается кривыми *MO* и *NP*.

Вюст⁵ и Бэн⁶ приводят диаграмму состояния Fe—Mn—C, построенную на основании ряда разрезов, идущих частично через угол углерода, а частично параллельно стороне железо—марганец (рис. 3).

¹ Aten, „Zeitschr. phys. Chem.“, 78, 578, 1910.

² Stadeler, „Metallurgie“, 5, 260—267 и 281—288, 1908.

³ Hugo, Sci. Rep., Tohoku Univ. 9, 305—310, 1920.

⁴ В противоположность исследованиям Штадлера (Stadeler) и Хуго (Hugo), Дёринг и Фогель (l. c.) при изучении системы Fe—Fe₃C—Mn₃C—Mn указывают, что приблизительно при 3,5% C кривая liquidus'a обнаруживает минимум.

⁵ Wüst, „Metallurgie“, 6, 3—14, 1909.

⁶ Bain, „Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ“, 467, 1932.

Обергоффер¹ приводит диаграмму состояния сплава железо—марганец—углерод по данным Вюста, Геренса, изображенную на рис. 4. Этот рисунок является частью проекции тройной системы Fe—Mn—C. Для большей ясности масштаб для марганца и углерода взят различный. Все сплавы, лежащие вне области EC^1D , обнаруживают выделение твердого раствора только одного вида и состоят, следовательно, из тройного твердого раствора.

Сплавы, лежащие внутри области EC^1D , затвердевают как двойные железо-углеродистые сплавы зоны концентраций EC^1D . Затвердевание сплавов, лежащих в этой области влево от

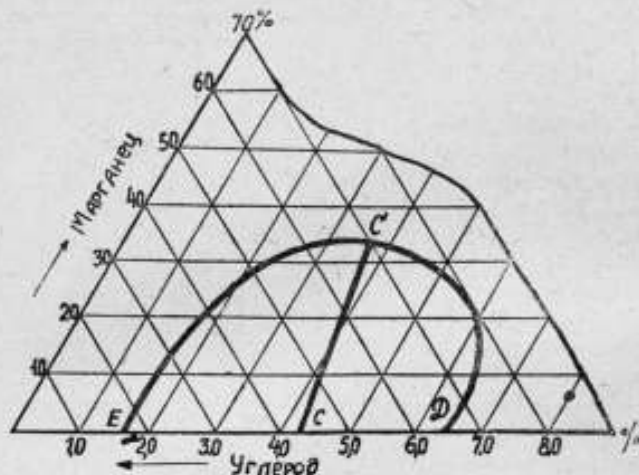


Рис. 4. Диаграмма состояния сплавов железо-марганец-углерод (Вюст, Геренс).

CC^1 , начинается выделением тройного твердого раствора железа, карбида железа и карбида марганца.

Сплавы, находящиеся справа от CC^1 , выделяют при затвердевании первичные кристаллы твердого раствора карбидов железа и марганца. Процесс затвердевания всех сплавов внутри области EC^1D заканчивается одновременным выделением кристаллов обоих родов: тройного твердого раствора и двойного раствора карбидов железа и марганца. Сплавы, лежащие по кривой CC^1 , не дают, очевидно, никаких первичных выделений, а затвердевают, как двойной эвтектический сплав C , выделяя одновременно кристаллы обоих твердых растворов. Конечная точка кривой CC^1 лежит при 32% Mn.

В соответствии с диаграммой, сплавы с высоким содержанием марганца и углерода, лежащие вне области EC^1D , должны затвердевать в виде тройного твердого раствора.

¹ Oberhoffer, „Das technische Eisen“, русск. перевод ч. I, ОНТИ стр. 110—114, 1933.

Гёренс¹ делит тройные железо-углеродистые сплавы на две категории: в одних сплавах остаются те же критические точки, как и в Fe—C, только они более или менее сдвинуты (сюда относится система Fe—Mn—C); в сплавах другой категории появляется новая критическая точка, отвечающая тройной эвтектике.

Гёренс указывает, что вследствие полной взаимной растворимости Fe—Mn, Fe₃C и Mn₃C в диаграмме тройной системы

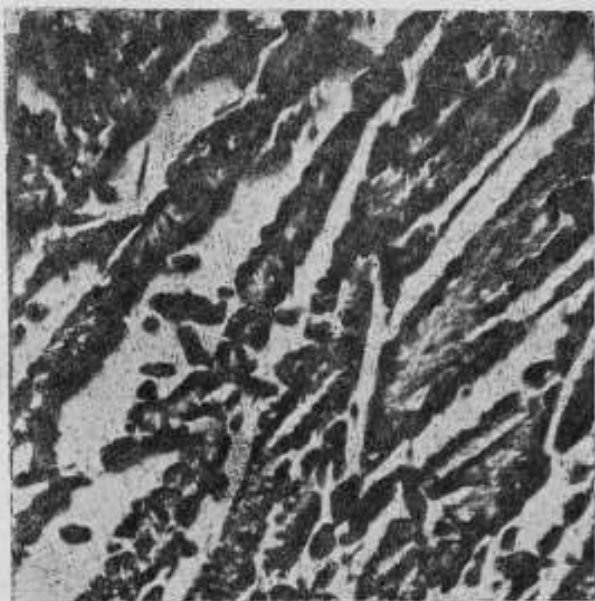


Рис. 5. Ферромарганец № 1 — цементит + ледебурит

Fe—Mn—C нет поверхности третичной кристаллизации, а отдельные поверхности первичной и вторичной кристаллизации постепенно переходят друг в друга.

Фогель и Дёринг² приводят очень сложную диаграмму состояния Fe—Fe₃C—Mn₃C—Mn, установленную на основании изучения тепловых эффектов и структуры. Авторы указывают, что до 60% Mn соотношения подобны таким, какие мы имеем в двойной системе железо-углерод. При более высоких содержаниях марганца соотношения становятся более сложными. Вследствие превращений Mn и Mn₃C появляются четыре четырехфазных поверхности, из которых три являются переходными, в то время как четвертая соответствует тройному эвтектоидному распаду.

¹ Goerens, „Metallurgie“, 6, 531—539, 1909; см. также Oberhoffer, *ibid.* 612, 1909.

² Vogel u. Döring, „Archiv f. Eisenhüttenwesen“, 5, 247—252, 1935.



Рис. 6. Ферромарганец № 2 — цементит + ледобурит.

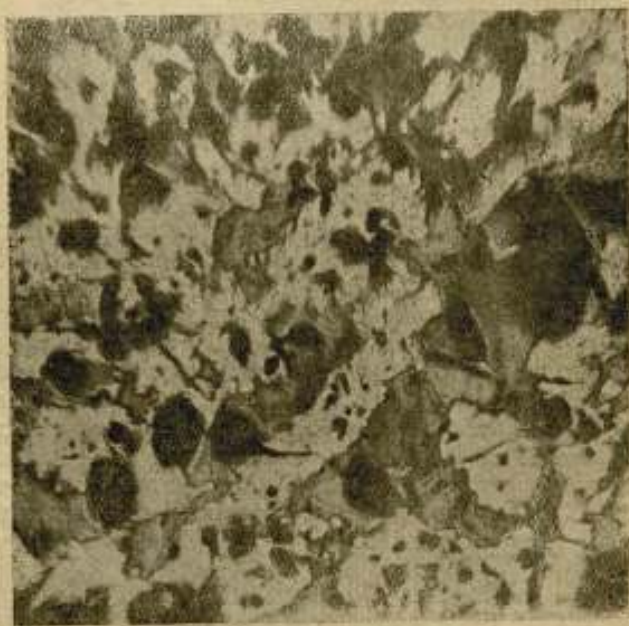


Рис. 7. Ферромарганец № 3 — цементит + ледобурит.



Рис. 8. Ферромарганец № 4 — цементит + ледобурит.



Рис. 9. Ферромарганец № 5 — цементит.

Для изучения диаграммы состояния системы Fe—Mn—C, Вюст¹ применил металлографическое исследование. При этом он нашел, что растворимость углерода быстро возрастает с увеличением процентного содержания марганца; уже при 51% Mn содержание углерода достигает 6,7% — максимума, отвечающего карбиду (Fe, Mn)₃C.

Микроскопическое исследование обнаружило в сплавах, содержащих до 30% Mn, два структурных элемента — цементит и эвтектику (цементит + мартенсит); в сплавах от 30 до 50% Mn — цементит и твердый раствор цементита в γ -железе (аустенит); в сплавах выше 50% Mn — цементит (Fe, Mn)₃C.

При микроскопическом исследовании было также найдено, что идеальный эвтектический сплав отвечает составу — 16% Mn и 4,06% C; таким образом, Mn сдвигает эвтектическую точку в сторону железа лишь очень незначительно.

Имевшиеся у нас образцы ферромарганцев (за исключением образца № 6) были подвергнуты металлографическому исследованию. Микрофотографии, приведенные на рис. 5—9, показывают следующие структурные составляющие:

ферромарганцы № 1 (5,00% C и 19,64% Mn) и № 2 (4,89% C и 31,80% Mn) — цементит + ледебурит;

ферромарганцы № 3 (5,98% C и 62,80% Mn) и № 4 (6,13% C и 69,26% Mn) — цементит + ледебурит в незначительном количестве;

в ферромарганце № 5 (6,23% C и 80,61% Mn) — один структурный элемент — цементит.

Полученные результаты вполне согласуются с данными Вюста.

Таким образом, из рассмотрения диаграммы состояния системы: железо—марганец—углерод следует, что в ферромарганцах карбиды железа и марганца образуют твердые растворы.

2. Рентгенографическое исследование

Ввиду того, что исследуемые материалы представляют порошки, т. е. мелкие кристаллы, рентгенограммы могли быть сняты лишь по методу Дебая-Шеррера². Снимки произведены в камерах, диаметр которых равен 46,01 мм.

Источником рентгеновских лучей служила трубка Хаддингса с Fe-антикатодом (длина волны: $K\alpha = 1,934\text{Å}$ и $K\beta = 1,753\text{Å}$). Фильтр не применялся, следовательно, на снимках присутствуют отражения, как от $K\alpha$, так и от $K\beta$ -излучения.³

Экспозиция для всех образцов была одинакова, а именно 145 мАг, при напряжении около 35 кв. Диаметр столбика 1 мм.

¹ loc. cit.

² Рентгеновские снимки были сделаны во Всесоюзном геолого-разведочном институте инж. Г. Ковалевым.

³ Н. В. Агеев, Рентгенография металлов и сплавов; R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 1927; М. Нейбургер, Рентгенография металлов и сплавов, 1932.

Рентгенографическому исследованию были подвергнуты образцы ферромарганца № 1, 5 и 6, карбид состава $4\text{Fe}_3\text{C}$, Mn_3C (выделенный из ферромарганца № 1) и Mn_{11}C_4 , Fe_3C (выделенный из ферромарганца № 6).

В качестве эталонов, для сравнения рентгенограмм, были взяты карбид марганца Mn_3C и карбид железа Fe_3C ¹.

Рентгенограммы снятых образцов изображены на рис. 10.

Расстояния между парами симметричных линий на рентгенограмме измерялись циркулем. Каждая пара линий измерялась три раза. Для дальнейших вычислений бралось среднее арифметическое из трех измерений. По этим средним величинам находили углы отражения θ и затем по таблицам — расстояния между плоскими сетками кристаллов, деленные на порядок отражения $\left(\frac{d}{n}\right)$, по которым и производилось сравнение исследованных образцов друг с другом и каждого образца с эталонами.

Интенсивность линий I оценена на глаз по десятибалльной шкале. Для устранения факторов, влияющих на положение линий на рентгенограммах, введены поправки по способу Г. Отта и Р. Вайкоффа.²

Результаты рентгенографического исследования приведены в таблице 5.

Рассматривая данные таблицы можно установить следующее.

1. Из 20 промеренных пар линий, имеющихся на рентгенограмме — Fe_3C , семнадцать (№ 1, 2, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 16, 18, 21, 23, 27, 31, 35, 38 и 39) присутствуют как на рентгенограммах двойных карбидов, так и на рентгенограммах соответствующих ферромарганцев № 1 и 6, но отсутствуют (кроме линий № 2, 4, 6, 16, 18 и 35) на рентгенограмме наиболее богатого марганцем ферромарганца № 5. Кроме того, линия № 23 отсутствует на рентгенограмме ферромарганца № 6 с 75% Mn, но присутствует на рентгенограмме ферромарганца № 5 с 80% Mn.

2. Шесть пар линий из числа упомянутых выше (№ 2, 4, 6, 12, 18 и 35) являются общими как для карбида железа (Fe_3C), так и для карбида марганца (Mn_3C), и, за исключением линии № 12 (отсутствующей в ферромарганце № 5 с 80% Mn), присутствуют на рентгенограммах обоих двойных карбидов и всех трех ферромарганцев.

3. Шесть пар линий (№ 10, 14, 17, 20, 32 и 34) карбида марганца (Mn_3C), интенсивностью в 1—4 балла, присутствуют только на рентгенограмме наиболее богатого марганцем ферромарганца

¹ Рентгенографическое исследование цементита и системы Mn — C см.:

A. Westgren u. G. Phragmen, „Journ. Iron and Steel Inst.“ 105, 241, 1922, 109, 159—172, 1924.

F. Wever, „Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch.“, 4, 67, 1922.

Sterling B. Hendricks, „Ztschr. Krist.“ 74, 534—545, 1930.

A. Westgren u. G. Phragmen, „Zeitschr. phys. Chem.“ 102, 1—25, 1922.

A. Westgren u. A. Zindh, „Zeitschr. phys. Chem.“ 98, 181—210, 1921.

B. Jakobson u. A. Westgren, „Zeitschr. phys. Chem.“ 20, 361—367, 1933.

² „Ztschr. f. Physik“, 24, 209, 1923.

Результаты рентгенографического исследования

№	Эталон Mn_2C		Ферромагнетик № 5 80,61% Mn		Ферромагнетик № 6 75,08% Mn		Двойной карбид: $Mn_{11}C_4$ Fe_2C		Ферромагнетик № 1 19,64% Mn		Двойной карбид: 4 Fe_3C Mn_3C		Эталон Fe_3C	
	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>I</i>
1														
2	2,268	5	2,278	6	2,381	5	2,395	5	2,385	5	2,392	6	2,371	5 p
3			(2,185)	4	2,268	3	2,270	3	2,267	3	2,267	3	2,156	5
4	2,117	6	2,119	5	2,106	4	2,110	3	2,112	4	2,107	4	2,104	4
5	2,056	1			2,069	4	2,070	4	2,067	2	2,067	3	2,067	3
6	2,022	10	2,033	10 <i>u</i>	2,020	10	2,025	10	2,026	10	2,026	10	2,024	10 p
7	1,995	1												
8					1,978	3	1,980	3	1,978	4	1,978	4	1,980	3
9	1,937	1	1,950	3	1,926	2								
10	1,901	1	1,906	1										
11					1,880	2	1,878	2	1,877	3	1,877	4	1,871	5
12	1,861	2			1,853	2	1,855	2	1,853	3	1,861	5	1,848	5
13														
14	1,802	3												
15					1,768	2	1,767	3	1,765	4	1,765	4	1,782	3
16					1,770	1							1,758	2
17	1,728	2	1,732	2										
18	1,700	1	1,702	1	1,691	3	1,694	3	1,692	4	1,692	4	1,683	3
19														
20	1,598	1	1,606	1	1,584	4	1,586	3	1,584	4	1,584	4	1,586	4
21														
22			1,508	1										
23														
24	1,457	1			1,414	0,5	1,412	0,5	1,412	1	1,410	1	1,512	1
25														
26	(1,352)	2			1,334	2	1,332	2	(1,329)	4	(1,329)	4	(1,329)	2
27					(1,259)	1	1,261	1	(1,258)	1	(1,258)	1	(1,278)	1
28														
29			(1,238)	1	1,223	3	1,222	3	1,221	5	1,219	5	1,242	1
30													1,219	3
31	1,207	4 p	1,207	4							1,196	1		
32														
33														
34	1,178	3	1,179	2	1,162	2	1,161	2	1,160	3	1,163	3	(1,157)	2
35	1,157	4 p	1,153	3							(1,153)	1		
36														
37					1,136	2	1,137	2	1,132	3	1,132	3		
38					1,129	2	1,129	2	1,124	3	1,125	3	1,126	3
39			(1,104)	1	(1,104)	1	1,106	2	1,104	2	(1,104)	2-3	1,106	2

Примечание.

1. Знак *p* указывает на размытость линии. Знаком *u* обозначена широкая линия, представляющая собой слияние нескольких линий.
2. Скобки показывают, что на линию α наложилась линия β .

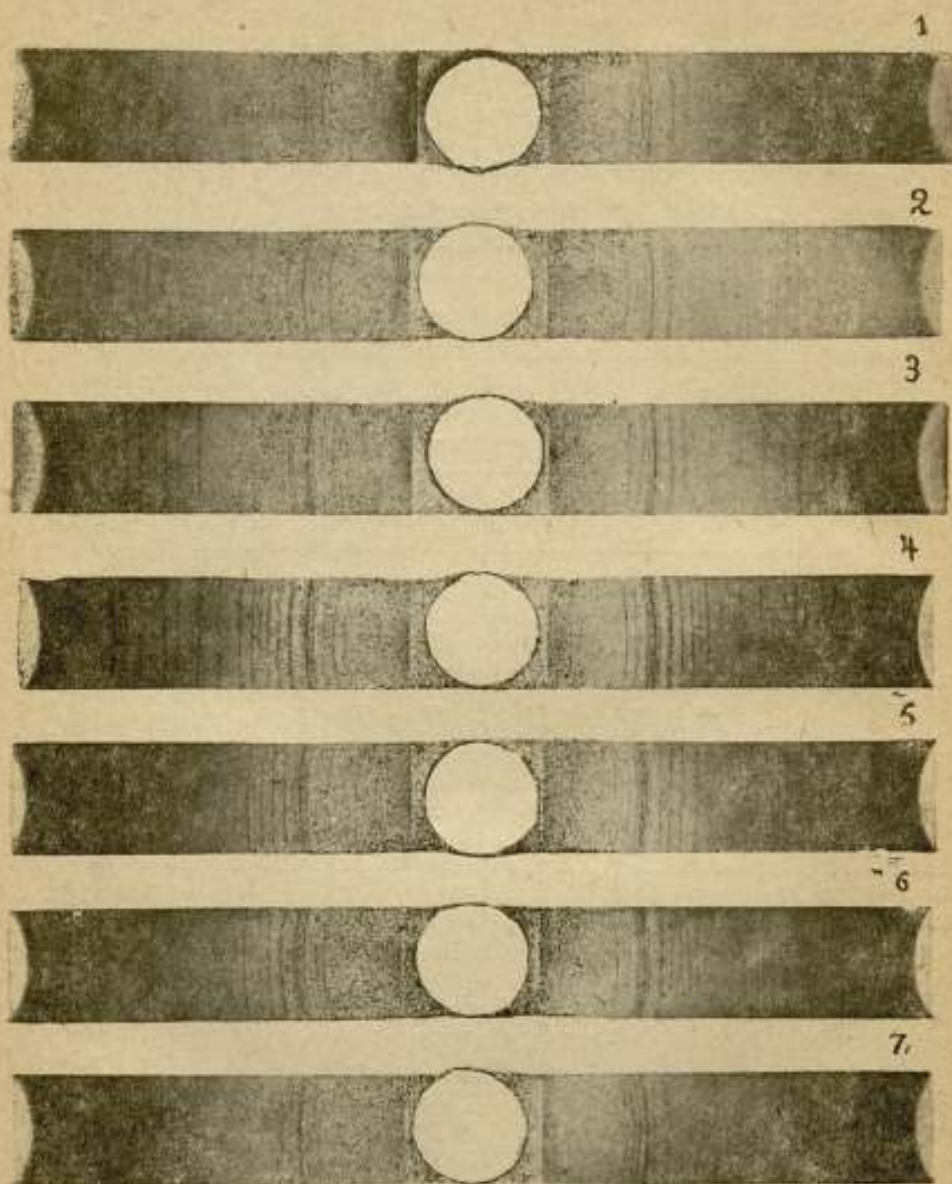


Рис. 10.

1—карбид марганца, 2—карбид железа, 3—ферромарганец № 1, 4—двойной карбид $4Fe_3C, Mn_3C$, 5—ферромарганец № 6, 6—двойной карбид $Mn_{10}C, Fe_3C$, 7—ферромарганец № 5.

№ 5 и одна пара линий, интенсивностью в 3 балла (№ 9), присутствует на рентгенограммах двух наиболее богатых марганцем ферромарганцев № 5 и 6. Все семь пар линий (№ 9, 10, 14, 17, 20, 32 и 34) отсутствуют на рентгенограммах двойных карбидов и наиболее бедного марганцем ферромарганца № 1.

4. Кроме перечисленных линий на рентгенограмме ферромарганца № 5 с 80% Mn обнаружены две пары линий (№ 3 и 13), которые отсутствуют как на рентгенограммах чистых карбидов (Mn_3C и Fe_3C), так и в двойных карбидах и остальных ферромарганцах.

5. Три пары линий, интенсивностью в 1—2 балла, (№ 7, 24 и 26) присутствуют только на рентгенограмме карбида марганца (Mn_3C).

6. Две пары линий, интенсивностью в 1—3 балла, (№ 15 и 28) присутствуют только на рентгенограмме карбида железа (Fe_3C).

7. Четыре пары линий, интенсивностью в 0,5—3 балла, (№ 19, 25, 29 и 37) присутствуют на рентгенограммах двойных карбидов и соответствующих ферромарганцев (№ 1 и 6) и отсутствуют на рентгенограммах чистых карбидов и ферромарганца № 5.

8. Три пары линий (№ 22, 33 и 36), интенсивностью в 1 балл, присутствуют лишь на рентгенограмме двойного карбида: $4 Fe_3C \cdot Mn_3C$.

9. Одна пара линий (№ 30), интенсивностью в 1 балл, является общей только для карбида железа (Fe_3C) и наиболее богатого марганцем ферромарганца № 5 с 80% Mn.

Анализируя все сказанное, приходим к следующим заключениям:

1. Перечисленные в п. 1 линии Fe_3C присутствуют на всех рентгенограммах, что объясняется наличием Fe_3C в ферромарганцах и двойных карбидах.

2. Линии Fe_3C , отмеченные в п. 2, являются общими и для Mn_3C , что объясняется близостью параметров решеток Fe_3C и Mn_3C .¹

3. Отмеченные в п. 3 линии Mn_3C присутствуют только на рентгенограмме наиболее богатого марганцем ферромарганца № 5 с 80% Mn, что объясняется наличием в нем Mn_3C ; кроме того, одна пара линий Mn_3C (№ 9) присутствует также и на рентгенограмме ферромарганца № 6, тоже богатого марганцем (75%), что также свидетельствует о наличии Mn_3C в ферромарганце № 6.

4. Линии, обнаруженные только на рентгенограмме ферромарганца № 5, перечисленные в пункте 4, отсутствуют на других рентгенограммах, что можно объяснить присутствием посторонних примесей.

5. Упомянутые в п. 5 линии присутствуют только на рентгенограмме карбида марганца (Mn_3C), что можно объяснить малой

¹ Jacobson и Westgren („Ztschr. phys. Chem.“, 20, 361—367, 1933) указывают, что по данным E. Ohman'a Mn_3C имеет такую же структуру, как цементит Fe_3C .

интенсивностью их; эти линии совершенно исчезают при уменьшении содержания Mn.

6. Отмеченные в п. 6 линии присутствуют только на рентгенограмме карбида железа (Fe_3C), что можно объяснить также, как и в п. 5, малой интенсивностью линий Fe_3C , совершенно исчезающих при уменьшении содержания железа.

7. Линии, указанные в п. 7, присутствуют только на рентгенограммах двойных карбидов и соответствующих ферромарганцев (№ 1 и 6).

8. Перечисленные в п. 8 линии присутствуют только на рентгенограмме двойного карбида $4 Fe_3C \cdot Mn_3C$, что можно объяснить присутствием посторонних примесей.

9. Наконец, линия, отмеченная в п. 9, является общей только для карбида железа (Fe_3C) и наиболее богатого марганцем ферромарганца № 5 с 80% Mn; причина этого остается невыясненной.

Как известно, в случае образования двумя компонентами механической смеси, на рентгенограмме должны быть две серии линий, отвечающих решеткам обоих компонентов механической смеси.

Химическое соединение является независимым компонентом системы и имеет свою особую кристаллическую решетку. Образование химического соединения должно вызвать появление новых линий на рентгенограмме.

Произведенный анализ данных рентгенографического исследования приводит нас к выводу, что выделенные двойные карбиды не являются химическими соединениями.

Новых линий, отличных от линий эталонов, на рентгенограммах двойных карбидов фактически не обнаружено, что касается четырех пар линий № 19, 25, 29 и 37, присутствующих только на рентгенограммах двойных карбидов (и соответствующих исходных ферромарганцев), то ввиду их малой интенсивности (0,5—1 балл) они вряд ли могут свидетельствовать об образовании химических соединений.

Почти полное совпадение рентгенограмм двойных карбидов с рентгенограммами соответствующих исходных ферромарганцев, дает нам основание заключить, что и в самих ферромарганцах карбиды Fe_3C и Mn_3C химических соединений между собой не образуют.

3. Заключение

Образование твердых растворов (смешанных кристаллов) связано с понятием изоморфизма.

Гримм¹ поставил в связь способность химических элементов давать изоморфные соединения со строением их атомов и с радиусами этих атомов в состоянии ионов, найденными с помощью рентгеновского анализа кристаллов.

По Гримму изоморфизм имеет место при одновременном соблюдении следующих основных условий: 1) однотипности мо-

¹ Д. И. Менделеев, Основы химии, т. II, ст. Г. В. Вульфа „Изоморфизм“, Госиздат, 1927, стр. 625—630.

лекулярного строения компонентов, 2) подобного друг другу строения их элементарных ячеек и 3) достаточно близких размеров элементарных ячеек.

Рассматривая вопрос о возможности образования твердых растворов карбидами марганца и железа Mn_3C и Fe_3C с точки зрения понятия об изоморфизме, мы можем установить:

1) однотипность молекулярного строения компонентов (Mn_3C и Fe_3C);

2) близость радиусов Mn и Fe : $1,29 \text{ \AA}$ (для Mn) и $1,27 \text{ \AA}$ (для Fe)¹ и атомных объемов Mn и Fe : $7,7$ (для Mn) и $7,3$ (для Fe); кроме того:

3) углерод растворяется в марганце таким же образом, как и в γ -железе (путем проникновения в решетку между атомами металла, а не путем замещения атомов металла²;

4) твердые растворы железа и марганца дают рентгенограммы сходные с рентгенограммами α -или β -марганца, лишь с той разницей, что все их линии равномерно сдвинуты. На этом основании мы приходим к выводу, что Mn_3C и Fe_3C должны быть изоморфны, что находится в полном согласии с диаграммой тройной системы $Fe-Mn-C$.

Сопоставляя данные рентгенографического исследования с диаграммой состояния тройной системы марганец—железо—углерод, мы приходим к следующему заключению:

1. Выделенные двойные карбиды марганца и железа, которые очень близко отвечают формуле $xFe_3C \cdot yMn_3C$, следует признать в полном соответствии с металлографическими исследованиями и на основании рентгенографического анализа, твердыми растворами карбидов железа и марганца.

2. Полное совпадение рентгенограмм двойных карбидов и соответствующих исходных ферромарганцев дает основание считать, что и в самих ферромарганцах (с высоким содержанием углерода) карбиды марганца и железа образуют твердые растворы.

Выводы

Задача настоящего исследования состояла в выделении двойных карбидов марганца и железа из ферромарганцев (с высоким содержанием углерода), в установлении состава выделенных карбидов и выяснении их природы. На основании произведенных исследований, мы пришли к следующим выводам:

1. Двойные карбиды марганца и железа могут быть получены из ферромарганцев растворением последних в разбавленных кислотах или в растворах солей в отсутствие воздуха.

2. Двойные карбиды, как показал химический анализ, имеют формулу типа $xFe_3C \cdot yMn_3C$.

3. Независимо от растворителя (а также от состава исходного ферромарганца) методом химического растворения по-

¹ G. Högg, „Zeitschr. phys. Chem.“ 6, 221—232, 1929.

² Westgren u. G. Phragmen., „Zeitschr. Physik“ 33, 777—788, 1925.

стоянно получают оба карбида — Mn_3C и Fe_3C , а не какой-либо один из них.

4. Карбид марганца (Mn_3C) может быть получен в виде серебристых королек сплавлением Mn_3O_4 с сажей в высокочастотной печи в течение 10—15 мин.

5. Можно получить карбиды марганца с более высоким содержанием углерода, чем это соответствует формуле Mn_3C (6,79% C). Были получены карбиды марганца, соответствующие эмпирическим формулам $Mn_{11}C_4$ (C = 7,36%) и Mn_8C_3 (C = 7,56%).

6. На основании сопоставления данных рентгенографического исследования с диаграммой состояния тройной системы марганец — железо — углерод, двойные карбиды типа $xFe_3C \cdot yMn_3C$ следует признать твердыми растворами карбидов железа и марганца.

7. Полное совпадение рентгенограмм двойных карбидов и соответствующих исходных ферромарганцев, дает основание считать, что и в самих ферромарганцах (с высоким содержанием углерода) карбиды марганца и железа образуют твердые растворы.

В заключение приношу глубокую благодарность академику А. А. Байкову за руководство и помощь, а также профессору С. В. Липину за ценные советы и указания в настоящей работе.

Ответственный редактор *Г. М. Крупицкий*

М39060

Тираж 1000

Зак. 5066

Подписано к печати 27/II 1941 Печ. л. 4. Авт. л. 5,1. 48 000 т. зн. в п. л.

Тип. ПК, Ленинград, пр. Володарского, 58

СССР

КОМИТЕТ ПО ДЕЛАМ МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ ПРИ СНИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
„ВНИИМ“

Ленинград, ГСП 141, Международный пр., 19

Тел. 1-58-21 и 579-89

ТРУДЫ ВНИИМ

Вышли из печати:

1. **Широманометры. Анмометры**, № 20(36), под редакцией проф. Доброхотова А. Н. Цена 5 р.
2. **Электрические исследования и измерения**, № 21(37), под ред. проф. Маренина Н. А. Цена 4 р.
3. **Исследования в области измерения длины**, № 22(38), под ред. проф. Барникова В. А. Цена 10 р.
4. **Исследования в области светоизмерительных ламп и световых измерений**, № 23(39), под ред. проф. Тиходеева П. М. Цена 12 р.
5. **Исследования в области электрических измерений**, № 24(40), под ред. проф. Маренина Н. А. Цена 10 р.
6. **Исследования в области рентгенометрии**, № 25(41), под ред. проф. Поройнова И. В. Цена 4 р.
7. **Исследования в области радиологии**, № 26(42), под ред. проф. Богоявленского Л. Н. Цена 4 р.
8. **Магнитные исследования и измерения**, № 1(43), под ред. проф. Шрамова Е. Г. Цена 8 р.
9. **Механические измерения**, № 2(44), под ред. проф. Доброхотова А. Н. Цена 5 р.
10. **Высокочастотные исследования и измерения**, под ред. проф. Кьяндского Г. А. Цена 7 р.
11. **Потенциометры**. Кротова В. И. Монография. Ц. 9 р. 75 к.
12. **Эталон времени**. Россовская В. А. Монография. Ц. 1 р.
13. **Современное состояние эталонов длины и методы точного измерения длины**. Проф. Барников В. А. Монография. Цена 11 р.
14. **Краткий обзор важнейших научно-исследовательских работ лабораторий ВНИИМ** (бесплатно).
15. **Исследования в области измерения длины и качества обработки поверхности**, под ред. проф. Барникова В. А.
16. **Исследования в области тепловых измерений**, под ред. проф. Кондратьева Г. М.
17. **Исследования в области оптических измерений**, под ред. д. чл. Романовой М. Ф. Цена 3 р.

Печатаются:

1. **Исследования в области светоизмерительных ламп**, под ред. проф. Тиходеева П. М.
2. **Точные измерения в приборо-и машиностроении**, под ред. проф. Барникова В. А.
3. **Исследования в области термометрии**, под ред. проф. Кондратьева Г. М.

Заказы на сборники и отчеты о научно-исследовательских работах, указанных в вышедшем из печати „Кратком обзоре важнейших научно-исследовательских работ лабораторий ВНИИМ“, направлять в Ленинград, 5, Международный пр., 19, Планово-производственный отдел ВНИИМ.

Цена 4 руб.

СКЛАД ИЗДАНИЙ

Ленинград. Международный проспект, 19. ВНИИМ