

9/25

Институт Общей и Неорганической Химии им. Н. С. Курнакова  
Академии Наук С. С. С. Р.

На правах рукописи.

П. Я. Яковлев

РАЗРАБОТКА ФТОРИДНОГО (КРИОЛИТОВОГО) МЕТОДА  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ НА  
НИКЕЛЕВОЙ И ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ.

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук.

Научный руководитель - Чл. корр. АН СССР И. В. Тананаев

М о с к в а

1951г.

Разработка быстрого и точного метода определения алюминия в сложнелегированных сталях и сплавах на никелевой и железной основе является весьма важным и актуальным вопросом для промышленности. Эта задача была разрешена нами на основе применения фтористого натрия в качестве осадителя для алюминия.

В первой части работы приведен литературный обзор существующих методов определения алюминия (67 стр.).

Во второй части описана методика работы и приведены экспериментальные данные по прямому (без предварительного отделения) осаждению алюминия в виде криолита в двойных смесях:

1) алюминий - молибден; 2) алюминий - вольфрам;

3) алюминий - ниобий; 4) алюминий - ванадий;

5) алюминий - цирконий; 6) алюминий - титан;

7) алюминий - железо (90 стр.). На основе полученных при этом положительных результатов разработан новый метод определения алюминия в нескольких вариантах.

В третьей части описаны результаты применения разработанных вариантов определения алюминия в виде криолита для определения алюминия в стандартных образцах УИМа и различных образцах производственных сплавов (13 стр.).

В конце диссертации дана (в качестве приложения) подробная инструкция для определения алюминия в сталях и сплавах различных типов и список цитируемой литературы в количестве 242 названий.

В работе дано 33 иллюстрации к тексту.

На основании критического обзора литературных данных по методам определения алюминия сделан вывод о том, что в настоящее время не существует достаточно удобных, быстрых и надежных методов определения алюминия, пригодных для массовых анализов сложнoleгированных сталей и сплавов.

Установлено, что основным недостатком всех существующих методов определения алюминия является их применимость только к растворам, не содержащим посторонних примесей или содержащих лишь очень ограниченное число последних. Поэтому определение алюминия в присутствии других металлов обычно производится после отделения последних различными способами, что сильно усложняет методы, снижает их точность и зачастую делает их малоприменимыми при массовых анализах.

Из всех известных методов определения алюминия наибольшего внимания заслуживает метод осаждения алюминия при помощи фтористого натрия в виде криолита, т.к. большинство других металлов образуют хорошо растворимые фтористые соединения и не осаждаются фтористым натрием.

Проведенное исследование является продолжением и дальнейшим развитием работ И.В. Тананаева с соотр. впервые предложивших метод выделения алюминия из раствора в виде криолита и рекомендовавших этот метод для определения алюминия в некоторых сплавах. Однако, методика, разработанная предыдущими авторами оказалась достаточно сложной, т.к. требовала применения платиновой посуды, значительного времени для удаления ионов фтора выпариванием и была предложена для ограниченного круга сплавов, в связи с чем она не нашла распространения.

В результате критической проверки этих методов и изучения влияния анионов минеральной кислоты на осаждение алюминия фтористым натрием в присутствии ряда металлов, обнаружено весьма важное свойство анионов серной кислоты давать прочные растворимые комплексные соединения со многими металлами, что в сочетании с предложенным нами комплексообразователем (щавелевоуксусный + лимоннокислый аммоний) для удержания в растворе никеля, кобальта и др. металлов, позволило разработать простой и быстрый метод осаждения алюминия в присутствии никеля, кобальта, титана и небольших количества железа.

Метод проверен на жаропрочных сплавах на никелевой основе и титано-никелевой лигатуре.

На основании высокой растворимости фторидов двухвалентного железа и неспособности их сосуществовать с криолитом, разработан метод осаждения алюминия фтористым натрием из растворов содержащих большие количества (0,5 г) железа. Для восстановления трехвалентного железа до двухвалентного предложена, в этом случае, цинковая амальгама.

Метод проверен на легированных сталях и сплавах на железной основе и стандартных образцах УИМа.

Сперво изучены условия осаждения алюминия фтористым натрием в присутствии молибдена, вольфрама, ванадия, ниобия и циркония. Доказано, что алюминий при этом осаждается свободным от названных металлов.

Проведены опыты по определению алюминия осаждением фтористым натрием из растворов, содержащих одновременно хром, никель, молибден, вольфрам, ванадий, ниобий, цирконий, титан и железо. Полученные при этом результаты (см. таблицу 1) позволили рекомендовать этот метод при условии осаждения криолита

из слабо-сернокислой среды в присутствии комплексообразователя состоящего из щавелевокислого и лимоннокислого аммония. Железо предварительно восстановленное цинковой амальгамой до двухвалентного, удерживается в растворе в виде соответствующих растворимых фтористых соединений. Метод проверен на сложносегированных сталях и сплавах на никелевой и железной основе.

ТАБЛИЦА 1

Определение алюминия в смесях растворов металлов.

№ ОПЕ- ТА.	Взято металла										Взято алюми- ния в пере- счете на окись	Полу- чено окси алюми- ния
	Молиб- ден	Вольф- рам	Вана- дий	Ниобий	Цирко- ний	Ти- тан	Железо	Никель	Хром			
1.	0,063	0,05	-	-	-	-	-	0,1	-	-	0,0066	0,0062
2.	0,063	0,05	0,02	-	-	-	-	0,1	-	-	0,0066	0,0064
3.	0,063	0,05	0,02	0,03	-	-	-	0,1	-	-	0,0660	0,0654
4.	0,063	0,05	0,02	0,03	0,0115	-	-	0,1	-	-	0,0660	0,0658
5.	0,063	0,05	0,02	0,03	0,0115	0,025	-	0,1	-	-	0,0132	0,0128
6.	0,063	0,05	0,02	0,03	0,0115	0,025	0,05	0,1	-	-	0,0132	0,0133
7.	0,063	0,05	0,02	0,03	0,0115	0,025	0,5	0,1	-	-	0,0132	0,0132
8.	-	-	-	-	-	-	0,05	0,7	0,2	-	0,0132	0,0129
9.	-	-	-	-	-	-	0,05	0,7	0,2	-	0,0132	0,0128
10.	-	-	-	-	-	-	0,05	0,7	0,2	-	0,0132	0,0132

Доказано, что с целью удаления ионов фтора выпаривание раствора криолита в борносоляной смеси может быть осуществлено в фарфоровых чашках без ущерба для точности определения алюми-  
ния. Замена платиновых чашек фарфоровыми по иному рисует воз-  
можность применения на практике криолитового метода определения

алюминия при проведении массовых анализов и может сыграть полезную роль при выполнении других работ, связанных с применением фтористых соединений.

С целью изыскания быстрых и удобных методов осаждения алюминия в присутствии ионов фтора проведено исследование методов определения алюминия осаждением орто-оксихинолином.

Из литературных данных известно, что осаждение алюминия орто-оксихинолином может быть проведено при наличии в растворе лишь небольших количеств (0,0030 г) ионов фтора. Однако в процессе работы удалось решить задачу осаждения алюминия в виде оксихинолята в присутствии 0,05 г ионов фтора. В результате рекомендован удобный метод, заключающийся в осаждении алюминия орто-оксихинолином из слабо аммиачного раствора в уксуснокислой среде, содержащей уксуснокислый аммоний. Присутствующие в растворе ионы фтора связываются при этом в прочный комплекс с борной кислотой, являющейся составной частью борно-солянокислой смеси, рекомендованной для растворения осадка криолита. Анализ заканчивается прокаливанием осадка оксихинолята до окиси алюминия.

На основе экспериментальных данных, полученных по всем разработанным вариантам, составлено подробное описание метода определения алюминия в сложнелегированных сталях и сплавах.

Сущность метода состоит в осаждении алюминия фтористым натрием из слабокислой среды в присутствии комплексообразователя. В сталях и сплавах на железной основе производится предварительное восстановление железа цинковой амальгамой. Полученный осадок криолита растворяется в смеси борно-соляной кислот и в полученном растворе алюминий осаждается орто-

оксинолином. Анализ заканчивается прокаливанием и газещиванием осадка окиси алюминия.

Рекомендуемый метод имеет следующие преимущества перед другими методами:

1. Определение алюминия возможно производить в присутствии всех металлов входящих в состав сложнелегированной стали или сплава.
2. Метод является простым, удобным и точным.
3. Метод сокращает продолжительность анализа в три раза по сравнению с ртутно-купферозо-аммиачным методом.

Все варианты криолитового метода определения алюминия в сложнелегированных сталях и сплавах внедрены в производство на заводе "Электросталь", Златоустовском металлургическом заводе, заводе п/я. № 2382, ЦНИИЧермете, ВИАМе и Институте Стали им. И. В. Сталина.