

有色金属中的气体分析法

第一册

冶金部有色金属研究院分析室 編

• 内部发行 •

冶金部冶金学院资料室

冶金工业出版社

分号 061-7 4.067

有色金屬中的气体分析法

第一冊

冶金部有色金屬研究院 編

內部發行

讀者注意

本書系內部資料，只供有關部門、人員工作參考，所有材料、數據，未經冶金工業部同意，不得在公開書籍、文章上引用，亦不得翻印。

冶金工業出版社

有色金屬中的气体分析法（第一册）

冶金部有色金屬研究院 編

——*——

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第 093 号

冶金工业出版社印刷厂印 本社发

——*——

1960年1月北京第一版

1960年1月北京第一次印刷

印数3,140册

开本850×1168•1/32•46,000字•印张1 $\frac{28}{32}$ •

——*——

統一書号 15062·2027 定价 0.32 元

作者的話

在1958年大跃进中，我院同其他单位一样，在研究工作上取得了很大的成就。这本书是我们大跃进成果的一部分。内容主要是有色金属中各种气体的实际分析方法、分析工作注意事项，同时也作了理论上的必要说明。

本书分两册出版，第一册主要包括化学分析方法，同时也介绍一部分关于测定金属中氧、氮、氢、碳、硫等元素的物理方法。第二册主要是介绍物理分析方法。

由于时间仓促，编者知识有限，错误之处在所难免。我们热诚欢迎读者提出批评意见。

目 录

第一章 金属中的气体.....	1
§1. 气体和金属作用时的主要规律〔1〕	1
§2. 气体对金属性质的影响	7
第二章 金属钛、锆和钒中氧的溴化法测定 方法要点和基本原理〔2,3〕	10
第三章 金属铍中氧化铍的氯化法测定.....	17
第四章 金属中总碳量的测定.....	21
§1. 气体容量法测定碳	21
§2. 氢氧化钡容量法测定碳	27
§3. 电导法测定碳	30
第五章 硬质合金中游离碳的测定.....	35
第六章 金属中硫的碘量法测定.....	37
第七章 金属中氮的蒸馏法测定.....	42
第八章 金属钛中氢的真空热抽取法测定.....	47
参考文献.....	54

第一章 金屬中的气体

§ 1. 气体和金屬作用时的主要規律 (1)

金屬中所含一般的气体物質呈游离状态的叫做“金屬中的气体”。有时气体在金屬中只处于气态（气泡），而大部分构成特殊的固相，或含在金屬相的組份中。

在金屬中最常发现的是单質气体——氧、氢和氮；化合物——水蒸汽、二氧化碳、一氧化碳和氨等。

金屬中的气体主要是在火法冶炼或用电解法制取金屬时渗入的；热处理或化学处理金屬时也吸收少量气体。在这种情况下，金屬中的气体是从爐内气氛（氧、氮、一氧化碳、水蒸汽和二氧化硫等）、爐料（湿爐料中的水蒸汽和碳酸盐中的碳酸气）、湿法冶炼所用的溶剂和酸洗（水或酸中的氢）时渗入的。

气体呈下列状态含在金屬中：1) 气体夹杂物或气泡；2) 固态化合物——氧化物、氮化物和氢化物；3) 液态和固态溶液，即以原子状态分布于原子之間或分布在母体金屬的晶格里；4) 吸附在金屬表面的薄层。

气体在固态和液态金屬中的溶解度主要与溫度和金屬上气体的分压有关。气体在金屬中的溶解度照例随溫度的升高而增大，因为气体在金屬中的溶解是吸热反应。溶解度与溫度的定量关系由下列方程式得出等压綫。

$$S = C \cdot e^{-\frac{Q}{2RT}},$$

式中 S ——气体在金屬中的溶解度，一般按 100 克金屬中气体的毫升数来表示；

C ——常数，随选用的测量单位而定；

e ——自然对数底；

Q——气体的溶解热；

R——气体普适常数；

T——绝对温度。

此方程式的对数形式为一直线：

$$\ln S = \ln C - \frac{Q}{2RT}.$$

氢在某些金属（门捷列夫元素周期表中IV和V族“过渡金属”，以及稀土金属镧、铈和放射性钍）中的溶解度随温度的升高而减小（图1上半部曲线）。这证明了上述金属和氢作用是放热反应。

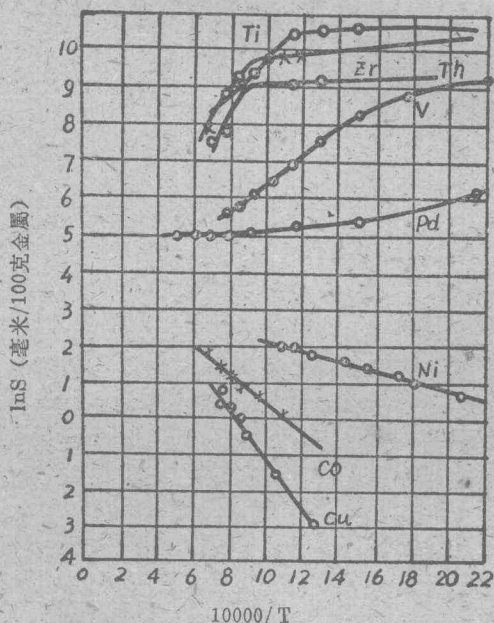


图 1 氢在各种金属中的溶解度数据（在氢的气压下）

在这些金属中氢的溶解度比在其他过渡金属中大数倍，并接近碱金属和碱土金属氢化物中的氢含量。例如，氢在固体铁中的

飽和溶液在熔點 (1535°) 時, 1 原子僅占有 0.0006 原子氫, 而在室溫時的鈦, 每原子卻占有 1.75 原子氫; 氫化鈣的分子式為 CaH_2 。因此, 氫在鈦、鈮、鎢、鋁、鎳、鉍和鈷中的固體溶液一般叫做氫化物; 但是這種氫化物與真正氫化物不同之點是: 一原子金屬含非整數原子氫, 按這種特征來看, 它是固體溶液。

氫在各種金屬中的溶解度數據列於表 1。

表 1

在不同溫度下氫在金屬中的溶解度
(在 760 毫米水銀柱下 100 克金屬所溶的毫升數)

溫 度 $^{\circ}\text{C}$	溶解度 S (每 100 克金屬所溶的毫升數)	溫 度 $^{\circ}\text{C}$	溶解度 S (每 100 克金屬所溶的毫升數)
鎳		銀	
300	2.35	400	0.055
500	4.10	600	0.176
700	6.50	800	0.334
900	9.10	銅	
1100	12.15	500	0.16
1300	14.7	700	0.49
1500(液態)	41.6	900	1.08
1600	43.1	1083	2.10(固), 6.00(液態)
鈷		1200	8.1
700	1.22	1400	11.8
900	2.52	鈳	
1100	4.33	20	1500
1150	4.85	300	6500
1200	5.44	400	3800
鉍		600	1000
420	0.167	800	440
617	0.189	1000	250
791	0.244	鉬	
995	0.566	20	5500
鋁 (液態)		300	4440
700	0.15	400	3680
800	0.493	500	2270
900	1.480	600	988
940	1.867	800	330
1000	3.0	1000	163
鉑		鎢	
409	0.067	20	23550
827	0.10	600	18400
1033	0.233	800	16500
1200	0.52	1000	7800
1400	1.15		

續表

溫 度 °C	溶解度 S (每 100 克金 屬所溶的毫升數)	溫 度 °C	溶解度 S (每 100 克金 屬所溶的毫升數)
	鋁	1200	5300
20	4600		鈦
300	3300		
400	2500	300	164
600	700	400	126
800	250	600	927
1000	140	800	840
1200	100	1000	785
	鈷	1200	712
20	21500		鈦
300	18400		
400	17600	20	40740
600	16000	400	38770
800	14500	600	33470
1000	13000	800	14090
		1000	6610

气体在金屬中的溶解度与气氛中这种气体的分压力的关系可用“平方根定律”表示——在一定溫度下，气体的溶解度与該气体在金屬上分压力值的平方根成正比。但当二原子的气体离解而被金屬吸收，其中的一个原子和其他物質形成溶液或化合物时，这个定律才适用。例如， $N_2 \rightarrow 2N$ （氮在金屬中的溶液）或 $2XSi + N_2 \rightarrow 2Si_xN$ （氮化硅）。

当气体分子溶于金屬中或与金屬作用而分解成許多部份时，溶解度与分压力的关系比較复杂。例如，二氧化硫在純銅中的溶解度用等溫方程式表示：

$$S = K\sqrt[3]{P}$$

式中 S——在 100 克金屬中的溶解度（毫升）；

P——二氧化硫的分压力（大气压）。

二氧化硫溶解于銅时所发生的反应，便能說明立方根定律。如，



这时二氧化硫的分子式分解成为三部分，一个硫原子和两个氧原子。根据質量作用定律，由以上反应式很容易得出“立方根定

律”。

因此，在金屬中便滲入由气体分子离解而形成的大部分原子，气体分子的溶解度随溫度的升高而增大，因为这时离解增强。气体在金屬中的溶解度与溫度和压力的关系可用下式表示：

$$S = S_0 \sqrt{P} \cdot e^{-\frac{Q}{2RT}}$$

式中 S_0 ——常数。其他符号同于溶解度和溫度关系的方程式。

在低溫下，在电解过程或酸洗时气体很容易被金屬吸收，因为在这些过程中首先形成大量原子状态的气体，特别是氢。

溶解的气体和金屬反应得出产物的性質，除取决于上述因素外，金屬和气态物質原子电負性的强弱及原子的大小皆为气体溶于金屬时的两个决定性的内部因素。例如，根据这两个因素，已知氢和金屬有四种化合物。氢和原子大的、电負性强的硷金屬或硷土金屬原子形成类盐离子氢化物 (NaH 、 CaH_2 等)，氢在这种化合物中为負离子。氢和周期表中第Ⅳ和第Ⅴ主族中原子不大的、电負性极强的金屬和半金屬原子产生气态共价氢化物，氢原子在这种化合物中具有正极化性或电中性 (SnH_4 、 BiH_3 等)。周期表中的副族金屬（过渡金屬）如果极化时形成离子的能力接近氢原子，則它們和氢生成固体溶液。氢在这些金屬中处于金屬状态，占据金屬的晶格空間。这时在ⅣB和ⅤB族过渡金屬中氢的浓度較大，这两族过渡金屬对电子亲和力最大，过渡金屬中的原子最大。在低溫时，氢原子在这些金屬晶格中几乎占据全部空間。每列过渡金屬的电負性随原子序数的增大而增加，而原子大小随之降低。因此氢在Ⅵ—Ⅷ族和Ⅰ族过渡金屬中的溶解度减小，氢只占据晶格的很少空間。

氮、氧和硫等气体的原子比氢原子大，因此根据原子大小的因素，它們的溶解度应比氢小。此外，氮的电負性（尤其是氧）比氢大得多，因此它們和过渡金屬易生成固有晶格的化合物。看来，此規律对氮在金屬中的溶解度也能适用，根据此規律，氮能

溶于和它生成氢化物的金属中。氧显然只能溶于电性最负的过渡金属（铜、银）中，而在其他金属中和氧同时产生氧化物。这样，在最容易溶解氧的固体银中，一原子银最多有 0.0005 原子氧，气体在金属上的分压力为 760 毫米水银柱；在熔化的银中此数值达 1 原子银有 0.02 原子氧。今在表 2 内列出一些氧和氮在某些金属中的溶解度数据。

表 2

在不同温度下氧和氮在一些金属中的溶解度
(在 760 毫米水银柱下 100 克金属所溶的毫升数)

金 属	气 体	温 度	溶 解 度	金 属	气 体	温 度	溶 解 度
铜	氧	600	5.0	钨	氮	1200	0.001
		800	6.6			1600	0.015
		950	7.0			2000	0.088
		1050	10.9			2400	0.304
钴	氧	600	4.2	钼	氮	1200	0.84
		810	11.2			1600	3.44
		875	7.0			2000	8.4
		945	4.9			2400	16
		1000	5.6	银	氧	923	5.43
		1200	9.1			973	213.5(液态)
						1075	193.9

气体在金属中的溶解速度与下列因素有关：聚集状态，金属表面状态，结晶组织，气体压力，温度，熔池搅动的情况。例如，气体溶于液态金属中的速度大于溶于固态金属。金属表面的氧化一般阻碍气体的吸收过程。在固态时金属的渗气性决定于金属的结晶组织。

渗透值随温度的升高而迅速增大。渗透性按指数定律增大，化学反应速度或液体上的蒸汽压同样也随温度的升高而增大。气体经过金属的扩散速度和在金属中溶解度的关系，同样与该气体的分压力有关，可用平方根定律表示。气体经过金属扩散速度的总

式如下：

$$D = \frac{K_0}{\alpha} \times \sqrt{P} \times e^{\frac{-b_0}{T}},$$

式中 K_0 和 b_0 —— 常数；

α —— 金属层的厚度（毫米）；

P —— 该气体的分压力（毫米水银柱）；

T —— 绝对温度；

e —— 自然对数底。

§ 2. 气体对金属性质的影响

镍中含有大量氢和氧或只含氢，视制取方法而定。镍中未发现含氮。电解铬中含有大量氢，也含有氮和氧。

钨和钼中一般含有大量氢。其中氮和氧的含量较少。

氧溶于铜中而形成氧化亚铜，氢和二氧化硫也溶于铜中；当溶解时，后者形成氧化亚铜和氧化亚铜的硫化物。

铝中一般含有氢和氮。处理这种金属时，水蒸汽吸附在铝的氧化表面而成产生氢气的一个来源。

银对氢具有很大的溶解力和渗透性，银对氧也是如此。

气体在二元合金中的溶解度视合金组份不同随下述两个规律之一而定：（1）如果气体能溶解在组成合金组份的每种金属中，那么气体在合金中的溶解度与各组份的溶解能力和相对含量成正比；（2）如果气体只能溶于一种组份中，那么在合金组份固定的情况下，气体的溶解度将达到最大，然后剧烈降低。

气体在比较复杂的合金（三元、四元等合金）中的溶解规律至今尚未确定。

气体对金属性质的影响，要看气体在金属中存在的形式如何。在高温时，气体一般都溶于液态金属中。冷却时，尤其是凝固时，气体在金属中的溶解度便降低，以致从溶液中首先逸出。这时气体以气态析出，或以化合物状态析出。例如，氢一般以分子

状态析出，氧多以气态化合物形式析出，或以液态和固态产物（氧化铁、氧化锰、氧化硅、氧化铝等）形式析出。

析出的气体总是来不及从錠中跑出，便在金属中形成气泡和气孔，从而减小金属的密度并降低质量。某些金属中的气体是在热机械加工和热处理时析出的，因此也生成气泡和裂缝。例如，热处理的铝合金板和铍青铜板中的气泡就是这样产生的。

在某些金属（铜、镍）中，处于固态溶液中的氢在特殊温度下和氧化物杂质的氧起反应。这样就生成不溶于金属中的水蒸汽，因而产生脆性并出现裂缝。

成为氧化物或硫化物的固体杂质，视其物理性质、分布和形状的不同，对金属的性质呈现或多或少的有害影响。沿金属颗粒边界分布的低熔点杂质能造成热脆性。具有明显结晶稜角的高硬度杂质能造成冷脆性。高熔点圆形杂质（例如硅酸盐）害处较小。任何形状的固体非金属杂质一般都会降低金属的耐蚀性。

金属和气体反应时形成的化合物固体表面膜往往起良好作用，能使金属制品不受腐蚀或使金属表面具有特殊的硬度和耐磨性。钢的氧化处理，铝、镁和其他金属的阳极化处理等等就是工业上利用表面膜有用性质的一些例子。

溶于固体金属中的气体对金属的机械性能有影响。已知固体溶液中的氢会降低一些金属（钛、钽等）的塑性。从过饱和固态溶液中除去氢的退火操作能恢复塑性，并能消除脆性。在某些情况下，金属中所溶的气体可能起良好作用。例如，一定量溶于镍铬合金中的氮起合金元素作用，能代替部分镍。

溶解的气体对金属的电、磁和化学等性质也有影响。

气体一般能加大电阻（例如铜中氧）并减小磁导率。溶解的气体 and 固体非金属杂质同样也降低金属的耐腐蚀性。

气体在金属表面的吸附，能改变气体分子或原子的力能状态，在催化过程中，用来加速吸附在金属催化剂表面的气体间的反应。气体的吸附也能改变金属中电子的发射功，这在电子技术

中有用途。在金属加工工业中热处理铝和某些铝合金时，气体的吸附也有意义。

在许多情况下，金属中的气体对金属的质量有影响，应当检查气体含量，并且要采用特殊的措施来防止金属中渗入气体，并除去气体。目前，采用各种方法来测定各种金属中气体的含量。各方法中最准确的是真空熔融提取气体，然后进行分析。

第二章 金屬鈦、鋯和鈮中氧的溴化法

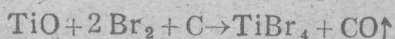
測定方法要点和基本原理^[2,3]

測定金屬鈦和鈦基合金中的氧是非常重要的，因为氧会使它們的延性減弱，·增加硬度和細晶化。氧溶解在具有金屬鏈的鈦晶格里，而形成 TiO 、 TiO_2 和 Ti_2O_3 固相。氧和鈦有很大的亲和力，所以鈦中氧不以气泡形态存在。鈦和鈦基合金曝露在大气內，它的表面形成氧化鈦薄层。如果在空气中加热（例如，在热处理过程中），这些金屬被氧化，它們的表面氧化层愈加厚了。

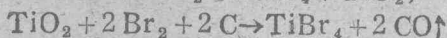
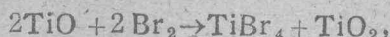
鈦及鈦基合金和石墨粉混合，用氩气做载体，在 925°C 下通溴素溴化之。鈦和溴反应生成四溴化鈦，而鈦中氧与碳作用生成一氧化碳析出，通过热的氧化銅轉化成二氧化碳，再用鈉石棉吸收。由吸收前后重量差得出二氧化碳重，然后算成氧的含量。

溴和所生成的四溴化鈦用干冰和酒精保溫冷却器冷却除去（ -70°C ），而一氧化碳不被冷却下来。残余的少量溴通过无水硫酸銅和酸洗过的石棉混合物去掉。

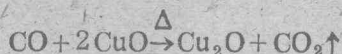
反应过程：



或用下列反应表明，



一氧化碳和热的氧化銅反应过程：



溴有激化石墨作用，加速石墨同氧化合。溴和石墨作用形成“溴碳”化合物，它通过硫酸銅和石棉混合物即能除掉。

这个方法用来测定工业鈦、海棉鈦和鈦基合金中的氧，可以

測到 0.05% 氧含量。可以应用这个方法測定金屬鈮、鈳、鉻和鋼鉄中的含氧量。

鈦和鈦基合金中的氧，也可以用高真空融熔法进行測定，但需要比較昂貴的設備和熟練的工作人員。本方法的設備比較簡單經濟，但只能測到 0.05% 以上氧含量。如果鈦合金含有多量錳時，用高真空融熔法測定則不适宜。因为錳揮发凝聚在仪器上而同氧化合，使結果低，故用此法比較合适。

需要試剂

1. 氧化銅，絲狀，分析純試剂。
2. 銅屑，99.5% 左右的电解銅。
3. 烧碱石棉，化学純試剂。
4. 过氯酸鎂，化学純試剂。
5. 玻璃絲。
6. 酒精，95% 的工业用試剂。
7. 硫酸，比重 1.84，化学純試剂。

8. 石墨粉，光譜純——将光譜純石墨棒的表面层刮去，然后用刮刀刮成粉末，过 80 篩目。儲存在玻璃瓶內。刮刀要清洁无油，用前用四氯化碳洗滌。

9. 溴，化学純——用前要用硫酸(1.84)洗滌数次。为了减小空白值可按以下方法提純。使氧气通过鈉石棉和过氯酸鎂提純氧气。把已提純的氧气引入盛有 500 毫升溴和 200 毫升硫酸瓶里，另一口和反应管（外面有管式爐）接連。反应管的另一端連接两个水加干冰的陷井。用 30°C 水溫热溴瓶，通氧气使其通过 1000°C 的反应管。純溴即冷凝在陷井里，然后去掉干冰，把它儲存在干燥清洁的玻璃瓶里。

10. 氬气，99.8% 純度。
11. 干冰。
12. 四氯化碳，化学純。

13. 硫酸銅和石棉試劑——把純石棉用酸洗滌后烘干，在馬弗爐內灼燒1小時，除掉有机物。混合三份的石棉和一份的無水硫酸銅（化學純試劑），在密閉瓶內搖動混勻。然後在150°C烘箱內干燥2小時。

14. 氨水，工業用試劑。

需要的儀器（見圖2）

測定手續

I. 當試樣含氧量小於0.5%時。按圖1儀器準備。加熱管式爐（9）和（39），控制到400°C溫度，但反應管的管式爐（26）暫時不要加熱。往溴瓶里注入約150毫升純溴和50毫升硫酸（1.84）。暫時不要同反應管的系統方面連接起來，經支管（a）通入氬氣15分鐘。然後關閉活塞（a）和（b），與反應管的系統連接起來，轉開活塞（20）和系統中所有的活塞。通入氬氣10分鐘，赶走空氣，並分段檢查是否漏氣。

把碎片狀的試樣，用四氯化碳洗滌，然後在50°C下烘干，以後不能用手摸了。稱取2克試樣（亦可酌情稱取0.5克試樣）和1.5—2克石墨粉（如取0.5克試樣可稱0.75克石墨粉）。把約一半的石墨粉鋪在石英舟上（用鉑或金舟），將試樣放到里面，上面蓋上余下的石墨粉。然後放到石英反應管的中心地方。暫不要把U形吸收管和系統連接起來。加快氬氣流速數分鐘后，降低氬氣流速為每分鐘210個氣泡，在瓶（37）處計算。

同時加熱管式爐（26），並往陷阱（30）注入約150毫升水和一些干冰，使容積為三分之二，往陷阱（34）和（36）分別注入酒精再加入干冰至不冒泡為止。

反應管的爐溫到達925°C時，把U形吸收管同系統連接，通氬氣10分鐘，然後關閉吸收管的活塞，由系統取下，旋轉活塞向大氣立即閉上，然後稱量。反復通氣稱量，至兩次重量差不超過 ± 0.0002 克為止。