

que emeten en ésser colpejades amb un martell en idèntiques condicions. L'observació de la *duració del so* permet assenyalar les peces que presenten esclatxes molt fines,

L'observació del to del so produït proporciona, en el cas del ferro-colat, un índex sobre la resistència del metall, independentment dels defectes físics, per la raó que el mòdul d'elasticitat varia amb la resistència, cosa que no ocorre amb els acers, el mòdul dels quals és sensiblement constant.

*Assaig de porositat* a l'aigua o a l'aire, sota pressió, per a les peces buides.

L'ús dels raigs X resulta complicat i requereix una instal·lació costosa.

#### *Investigació dels defectes d'una peça determinada:*

En primer lloc pot recórrer's als procediments que acaben d'indicar-se, exceptuant l'assaig de sonoritat, per requerir termes de comparació, així com la densitat aparent, que s'ha d'interpretar en relació a la d'una peça sana.

Quan no es vulgui sacrificar les peces, per ésser massa costoses (arbres de turbines) es pot recórrer a l'examen pels raigs X.

Quan es tracta d'una peça que constitueix l'assaig d'una modificació de les condicions de fabricació o és una mostra retirada d'una sèrie de peces idènticament fabricades, la qual es vol examinar des del punt de vista dels defectes sistemàtics, es sacrifica procedint a talls o fractures efectuats de manera molt curosa, i recurrent, en cas necessari, als procediments macrogràfics.

## JUDICI CRÍTIC DELS MÈTODES D'ANÀLISI DEL CARBONI TOTAL EN ELS PRODUCTES FERRIS

per Ernest LLAMAS DEL TORO

### DIVERSES MENES DE CARBONI EN ELS PRODUCTES SIDERÚRGICS

En els productes siderúrgics el carboni pot existir a l'estat lliure o formant combinacions químiques (carburs).

En el carboni a l'estat lliure es distingeixen dues formes: el grafit pròpiament dit i el designat amb el nom de carboni grafitic, de recuit.

Referent al carboni combinat es consideren, també, dues formes: el carboni de carbur ( $Fe_3C$ , cementita) i el designat amb el nom de carboni de tremp o carboni d'enduriment.

Les dues formes de carboni a l'estat lliure es diferencien, solament, en l'estructura cristal·lina que ofereix el grafit, mentre que el carboni de recuit forma una polsina tan finament dividida que a la senzilla observació es presenta com a una substància amorfa.

Fins a la data, no es coneix cap procediment químic per determinar quantitativament i per separat, aquestes dues menes de carboni; s'han dosificat conjuntament i a aquesta suma se li dóna el nom de *Carboni grafitic total*.

A més de les quatre formes de carboni que acabem d'esmentar, alguns químics han indicat l'existència d'altres: MÜLLER assenyala l'existència d'un carboni de fórmula  $C_8Fe$  i ARNOLD la de  $CFe_{24}$ ; malgrat això, aquestes investigacions sembla que no han estat suficientment comprovades.

Allò que resulta, en canvi, més cert, és que el carboni es pot trobar en ocasions en els productes siderúrgics a l'estat de diamant, com MOISSAN per un cantó i FRANCK per un altre han demostrat.

No obstant, aquestes formes del carboni no presenten gran interès des del punt de vista de la fabricació i emplen dels ferro-colats i acers.

Referint-nos al nostre cas, carboni total, les operacions successives de l'anàlisi són:

a) Elecció i presa de mostres; b) Rentat de la mostra, i c) Pesada.

Es tracta, després, d'obtenir el C total a l'estat de  $CO_2$  i això s'aconsegueix: 1) Per combustió en vas tancat amb oxigen; 2) Per combustió en tub obert i corrent d'O., i 3) Per atac mitjançant reactius apropiats per obtenir el  $CO_2$ .

Aquests mètodes del tercer grup són anomenats per via humida, i són més llargs i no més precisos que els del primer i segon grup, d'aquí que ens referim a aquests solament.

#### ESTUDI CRÍTIC

La descripció de mètodes i detalls operatoris es troben en les obres més corrents que tracten d'aquesta disciplina; l'autor n'afegeix alguns que han influenciat l'exactitud o rapidesa dels seus treballs.

##### *Primer grup. - Aparèll de Mahler i Gontal*

La pràctica d'aquest aparell no és tan senzilla com de la descripció es desprèn. En primer terme perquè és necessari al final de la combustió que la pressió en l'interior de la bomba no baixi per sota de certs i determinats límits que depenen de la naturalesa i quantitat de material amb el qual s'opera. A més, en el cas d'acers i al·ligacions de ferro, cal afegir al costat de l'oxidant, constituït per peròxid de plom, acer de baixa carburació i això

implica una pesada més. No es té en compte, tampoc, l'error degut a la combustió del sofre.

#### *Aparell Nolly*

Crema el producte en vas ple d'oxigen, fent saltar espurnes elèctriques per separació de les branques d'un commutador. No és dels més pràctics, car és difícil arribar a la completa combustió i sempre hi haurà, junt amb residus de  $\text{CO}_2$ , fraccions de  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  formades amb el N de l'aire, difícil d'expulsar per complet, les quals falsejaran les ulteriors operacions en ésser absorbides per l'hidròxid.

#### *Segon grup - Cain Maxwell-Ströhlein*

En aquest aparells es fa la combustió en corrent d'oxigen. És condició essencial que la temperatura del forn no sigui inferior a  $1200^\circ$ , per tal que tot el C és transformi en  $\text{CO}_2$ . L'autor emprà un rotllet de fil de coure que omple el tub en una extensió de 8 cm en la regió en què la temperatura és d'uns  $250^\circ$ . Amb això s'aconsegueix oxidar el CO i retenir el  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  que es forma per combustió del sofre. L'oxigen ha d'ésser depurat especialment de substàncies orgàniques i amb aquest objecte se'l fa passar per l'interior d'un tub ple de Ocu portat al roig. La velocitat de l'O ha d'ésser regulada; la pràctica assenjala, com a màxim, 400 cc per minut.

L'autor mesura la temperatura per mitjà d'un termo-element platí—platí-rodí, la soldadura del qual coincideix a l'exterior amb el punt en què està plaçada la petita càpsula.

En ço que pertoca a la mena de forns són aconsellables els elèctrics i, entre ells, els de quatre barres de carborundum que permeten enlairar la temperatura ràpidament.

Una vegada format el  $\text{CO}_2$ , es determina la seva quantitat per procediments: gaso-volumètrics, gravimètrics, volumètrics, i físico-químics.

*Gaso-volumètrics.*—L'aparell més conegut és el construït per la casa Ströhlein & Co., de Düsseldorf, que és una modificació de l'antic i conegut de WIBORGHs.

El volum de  $\text{CO}_2$  es determina per diferència; després és absorbit sobre potassa en una pipeta HAMPEL; el percentatge de carboni es llegeix directament sobre una taula annexa a l'aparell amb les dades i correccions per temperatura i altres detalls que consten en la descripció del mètode. Segons la casa constructora permet operar en tres a cinc minuts i amb major exactitud que un mètode volumètric; però aquesta opinió no és compartida per l'autor de la memòria.

*Gravimètrics.*—S'absorbeix l'anhidrid per substàncies apropiades contingudes en recipients adequats coneguts de tots. El senyor LLAMAS DEL TO-

ro empra la calç sodada en granets, i en la cambra superior posa anhídrid fosfòric.

Avui es recomana molt, en lloc de la calç sodada, l'"ascarita" que es prepara amb amiant impregnat en sosa càustica.

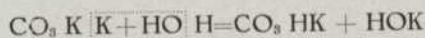
*Volumètrics.*—El mètode dels químics del "Bureau of Standars", de Washington, mereix especial atenció. I. R. CAIN recull  $\text{CO}_2$  sobre una solució titulada de barita càustica; filtra i renta ràpidament, esprement a la trompa el  $\text{CO}_3\text{Ba}$ , el qual dissol en un excés d'àcid clorhídric N/10 en presència d'ataronjat de metil com a indicador.

Segons CAIN poden fer-se 50 determinacions en vuit hores; però l'autor difereix d'aquesta opinió en ço que pertoca a l'exactitud i a la rapidesa.

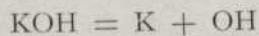
El mètode de NOLLY és molt emprat i són diversos els aparells indicats per executar-lo. Entre ells, el que reuneix més detalls és el projectat pels senyors MUSATI i CROCE, de l'"Istituto Científico-Técnico Ernesto Breda", de Milà.

Els autors l'anomenen *Mètode per titolació directa*, i és aplicable a ferro-colats i acers especials; segons ells, poden fer-se de set a vuit determinacions per hora. El mitjà per a la mesura i regulació de l'O és quasi l'adoptat pels senyors STETSER i NORTON; la depuració es fa a través de flascons rentadors de Greiner i Friedrich. El forn és de quatre barres de carborundum amb reostat de regulació. El líquid d'absorció és la barita càustica N/10 i com a indicador utilitzen la fenolftaleïna.

Tals mètodes han d'utilitzar-se solament quan tinguin suficients resultats aproximats i quan llur aplicació convingui a una matèria de rutina. És sabut que els carbonats de bases enèrgiques, i aquest és el nostre cas, es comporten com a substàncies bàsiques enfront de molts indicadors (tor-nasol, ataronjat de metil, etc.); la causa d'això és la formació hidrolítica d'una petita quantitat de base lliure i la seva immediata dissociació iònica. Així, per exemple, el  $\text{CO}_3\text{K}_2$  en l'aigua es comporta segons l'equilibri hidrolític següent:



i la quantitat d'HOK lliure produeix la basicitat de la dissolució d'aquesta manera.



ja que l'acidesa que pogués atribuir-se al  $\text{CO}_3\text{HK}$  és despreciable a causa de la baixa capacitat per a la dissociació electrolítica de l'àcid carbònic, d'on deriva el  $\text{CO}_3\text{HK}$ . Com a resum de tal dissolució predominaran els ions oxhidrils i tal solució presentarà caràcters bàsics.

Si en una tal dissolució, barreja de  $\text{CO}_3\text{K}_2$  i de KOH fem una tito-

lació alcalimètrica, per mitjà de la solució N/10 de CH, les quantitats emprades d'aquest àcid per assolir el punt de viratge variaran segons l'indicador que utilitzem. Així, amb l'ataronjat de metil, observarem solament el canvi de color quan haurem neutralitzat la suma total de  $\text{CO}_3\text{K}_2$  i de HOK existents, sense poder determinar independentment el moment en què s'acaba la neutralització del HOK, i després, del  $\text{CO}_3\text{K}_2$ ; si emprem, en canvi, la fenolftaleïna, el viratge tindrà lloc en el moment en què s'ha neutralitzat el total de HOK i solament la meitat del  $\text{CO}_3\text{K}_2$  existent. Això és degut a què el viratge dels diferents indicadors correspon a concentracions d'ions d'hidrogen i d'oxhidril molt diferents i no al moment mateix de l'exacta neutralitat, o sigui aquell en què les concentracions iòniques de l'hidrogen i de l'oxhidril són exactament iguals, ja que no existeix solució aquosa desproveïda d'ambdues classes de ions en equilibri; com ja se sap, en l'aigua més pura i més neutra que s'ha pogut obtenir, existeixen per litre  $10^{-7}$  grams-ions d'hidrogen i la mateixa quantitat de ions-gram oxhidril, entenen-se per neutralitat química aquest estat d'equilibri.

*Mètodes físico-químics.*—El mètode dels senyors CAIN i MAXVELL es fonamenta en la resistència òhmica que experimenta una solució de barita càustica de coneguda resistència (mitjançant concentració oportuna) per precipitació d'una quantitat de  $\text{CO}_3\text{Ba}$ , equivalent a l'anhidrid carbònic.

Del punt de vista elèctro-químic es circumscriu, com a combinació de base i àcid, a una disminució de ions oxhidril per neutralització dels ions de l'àcid carbònic. La diversa capacitat d'aquests ions per transportar càrregues elèctriques a través d'una dissolució és allò que s'utilitza en aquest mètode.

Segons els autors, és possible assolir amb aquest mètode aproximacions de 0'01 a 0'02 per cent de C en els acers ardinaris.

\* \* \*

Entre els moderns mètodes electro-analítics, es distingeixen els següents: a) Anàlisi electrolític; b) Anàlisi electromètric, anàlisi potenciomètric i anàlisi conductomètric, i c) Anàlisi electrostàtic.

*Anàlisi electromètric.*—En aquests últims anys els anàlisis químics electromètrics han adquirit un desenrotllament grandíós. Pel fet de mesurar les concentracions de ions hidrògens, ofereixen un mitjà molt convenient per a la mesura de l'acidesa o alcalinitat efectiva de les solucions, factor completament diferent del de l'acidesa o alcalinitat total.

L'acidesa o alcalinitat total d'una solució (la reacció total) indica el total d'àcid o de base present, mentre que l'acidesa o alcalinitat efectiva es

refereix a l'àcid o a la base existents a l'estat iònic. La concentració de ions hidrogen en una solució és una mesura de l'àcid dissociat i, per tant, de l'acidesa efectiva, així com la concentració de ions oxhidril en una solució és una mesura de la base dissociada i, per tant, de l'alcalinitat efectiva. És un fet que ambdós ions, hidrogen i oxhidril, existeixen en una relació definida, i com a conseqüència d'això, si es coneix la concentració d'un d'ells, la de l'altre serà, també, coneguda.

Per mesurar les concentracions de ions hidrogen de les solucions, el mètode electromètric és el millor, mitjançant el qual es determina l'acidesa o alcalinitat efectiva per la mesura de la f. e. m. o voltatge desenrotllat entre elèctrodes apropiats submergits en la dissolució.

Els perfeccionaments en els aparells de mesura fan de l'anàlisi electromètric el mètode per excel·lència, car reuneix els avantatges següents:

- 1) No és necessària la titolació per la mesura de la reacció actual.
- 2) Per titolació proporciona una indicació segura de punt final equivalent.
- 3) Per a tots els graus de concentració, des de l'acidesa normal a la basicitat normal, resulta eficient un sol aparell.
- 4) El color o enterboliment de la solució, i les condicions d'il·luminació, no afecten la sensibilitat i exactitud del mesurament.
- 5) El mètode permet obtenir major sensibilitat i precisió que l'aconseguida en els mètodes colorimètrics.
- 6) El mètode electromètric és fonamental, ja que els indicadors colorjats han de calibrar-se pel mètode colorimètric.
- 7) Cap altre mètode per l'estudi de les solucions no proporciona un coneixement tan clar i profund de la mesura de l'acidesa.
- 8) Fa possible el registre i control automàtic de l'acidesa i alcalinitat, utilitzant l'aparell elèctric de control i registre potenciomètric.

*Mètode potenciomètric.*—El mètode potenciomètric (mesura dels potencials de piles galvàniques) es basa sobre el fet que el potencial d'un elèctrode submergit en la solució que s'ha de dosar varia amb els ions que es titolen.

En el punt equivalent, aquesta variació es manifesta sota forma d'un salt de potencial. Es tracta, en principi, de seguir les reaccions que determina l'anàlisi, mitjançant mesuraments de potencial.

En el líquid absorbent del  $\text{CO}_2$ , es submergeixen dos elèctrodes, el d'hidrogen i el de calomelans. El primer no és altra cosa que una lamina o fil de platí, recoberta electrolíticament amb negre del mateix metall, el qual es satura, per oclusió, amb hidrogen en atmosfera d'aquest gas.

Mitjançant aquest dispositiu, aconseguim posar en contacte amb els

ions de la solució una làmina o pel·lícula de l'esmentat cos; el platí representa un rol purament passiu de conductor elèctric i de suport, mentre que l'altre elèctrode, el de calomelans, no desempenya cap més missió que la de recollir el potencial de la dissolució i modificar-lo en el potencial propi d'aquest elèctrode que permaneceix constant, en ésser independent de la variació experimentada per la concentració d'hidrogenions o oxhidrilions en la dissolució.

El conjunt així format, elèctrodes d'hidrogen i de calomelans, submergit en la dissolució, constitueix una pila, en la qual la diferència de potencial entre els seus terminals és funció de la concentració de ions hidrogen o oxhidril en el líquid. l'alcalinitat o acidesa del qual s'investiga.

Com sigui que l'elèctrode de calomelans posseeix, segons s'ha dit, un potencial  $E_0$  característic i constant, l'equació de NERNST, que expressa el potencial  $E$  corresponent a la pila així formada, serà la que segueix:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log_e C$$

$C$  representa la concentració de ions hidrogen. És, correntment, expressada en una fracció decimal amb molts zeros; tenint en compte que això no és còmode, es simplifica l'escriptura acudint a les potències de 10.

En aquesta fórmula, el què interessa és el logaritme de  $C$ , que és negatiu, però SÖRENSEN el canvia de signe i el representa per  $Ph$ .

*Variacions de la valor de Ph.*—Segons els principis de la teoria dels ions, una solució aquosa és neutra quan la quantitat de ions  $H$  i  $OH$  que conté és la mateixa; àcida si predominen els  $H$ ; i alcalina si és major el de  $OH$ .

Hem esmentat ja que a l'aigua  $C = 10^{-7}$ ; per tant, doncs,  $Ph = 7$ . Aquesta valor 7 correspon, aproximadament, a la neutralitat d'un líquid.

Ensems que augmenta la quantitat de ions hidrogens, el líquid es torna cada vegada més àcid i és evident que l'exponent de 10 disminueix, amb la qual cosa, en calcular el  $Ph$  s'obté una valor inferior a 7. Si el líquid és alcalí succeeix el contrari.

*Importància de la valor de Ph en alguns casos.*—Es dona avui gran importància a la determinació de la valor de  $Ph$ , principalment en Biologia. Abans, l'acidesa dels líquids es mesurava per la quantitat d'alcali que podien neutralitzar; però el concepte d'*acidesa actual*, és molt diferent. Dues dissolucions, una d'àcid acètic  $N/10$  i una altra d'àcid  $ClH$   $N/10$ , neutralitzen la mateixa quantitat de sosa, i tenen, malgrat això, una *acidesa actual* molt diferent.

\* \* \*

Feta aquesta, enc que petita, important digressió, diem, ara, que el mètode potenciomètric utilitza el procediment de l'electròmetre de quadrant: el fonamentat en l'ús d'un condensador electrostàtic i la seva descàrrega ràpida a través d'un galvanòmetre balístic; el basat en els mesuraments potenciomètrics, segons el mètode de POGGENDORFF i KELLEY i, per últim, el d'amplificació per mitjà de les vàlvules electròniques de la telefonia inalàmbrica. L'autor resumeix els cinc primers i dedica especial atenció al darrer, a propòsit del qual fa interessants manifestacions. Vegem, doncs, com es disposa un anàlisi potenciomètric valent-se del triode o vàlvula electrònica.

El vas de titulació, elèctrode indicador i elèctrode de confrontació (pila en conjunt) es connecta en sèrie amb una tensió negativa de reixa entre el càtode i la reixa d'un triode receptor; en el circuit anòdic es col·loca en derivació un mil·livoltímetre de sensibilitat mitjana. La part del corrent anòdic constant està compensada amb un corrent igual i contrari que es pren del circuit d'encesa. Tota la corba de titulació vindrà mesurada sobre el troç rectilini de la característica, per tal que existeixi proporcionalitat directa entre els potencials successius de la pila de titulació i les desviacions corresponents de l'agulla del mil·livoltímetre.

Això s'aconsegueix regulant oportunament la tensió primària de reixa, ensems que la resistència, sobre la qual es col·loca en derivació el mil·livoltímetre, amb el qual es pot, també, mesurar tota la corba de titulació sobre l'escala d'aquest aparell. Les lleis fonamentals d'un tub electrònic de RICHARDSON, LANGMUIR i V. V. SCHOTTKI, demostren, segons W. D. TREADSWELL, que el caràcter de la corba no varia del tipus comú si es mesura la corba mitjançant les variacions del corrent anòdic, per tal com es roman sempre en la part mitja rectilínia de la característica.

Aquest dispositiu presenta sobre els altres positius avantatges de seguretat i rapidesa.

#### *Possibilitat d'utilitzar l'anàlisi electromètric en el laboratori siderúrgic*

Les múltiples avantatges dels mètodes electroquímics esmentades, permeten, mitjançant llur aplicació, resoldre la major part dels problemes que a l'analista se li ofereixen en el laboratori siderúrgic.

Els elements químics que més freqüentment és necessari dosificar són els següents: C, P, S, Si, Mn, Ni, Cr, W, V, Mo, Co, i, menys correntment, As, T, Cu, Ce, O, N, B, etc.

Per al dosatge de la major part d'ells, hom preveu la possibilitat d'aplicar els mètodes potenciomètrics: per a alguns, el Cr, Mn, i V, existeixi-



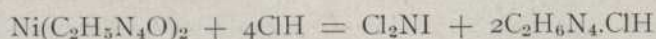
xen aparells com el de KELLEY, que permeten llur determinació amb una exactitud i senzillesa remarcables.

La determinació del fòsfor en les seves dues variants—acidimetria a retorn i permanganimetria—prèvia reducció del  $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$ ,  $12\text{MOO}_3$ , amb zenc o amalgames líquides, segons els moderns treballs de K. SOMEYA, és susceptible de resoldre's amb els mètodes fonamentats en la variació dels potencials d'acidesa o de reducció.

Referent a la dosificació del sofre, podria, una vegada transformat en  $\text{SH}_2$ , absorbir-se per solució valorada d'una sal argèntica i determinar per argentimetria potenciomètrica l'excés d'Ag no precipitat a l'estat de  $\text{SAg}_2$ , el què donaria, per diferència, el sofre.

El conegut mètode volumètric al cianur per dosar el níquel, és susceptible d'ésser avantatjosament modificat amb l'auxili de la potenciomètria, utilitzant com a potencial de viratge el corrent en la formació del complex  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{CNK}$  o el  $\text{AgCN} \cdot 2\text{NK}$ .

Un altre dels procediments per a la determinació del níquel, al qual, també, és possible aplicar la titulació potenciomètrica, és el de la dicianidamida, car, segons les investigacions de P. FLUCH, el precipitat de Ni-dicianidamida,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , es pot dosar acidimètricament amb  $\text{ClH}$ , utilitzant el roig de metil com a indicador:



Respecte del molibdèn, es concebeix la possibilitat del seu dosat potenciomètric, partint de les reaccions proposades anteriorment per a la dosificació del fòsfor, prèvia separació d'aquell element a l'estat de  $\text{S}_3\text{Mo}$ , oxidació d'aquest i reducció pels mètodes esmentats.

KINICHI i SOMEYA, per mitjà de l'amalgama de Bi, han assolit reduir quantitativament l'àcid túngstic a l'estat pentavalent, la qual reacció, segons el mateixos químics, pot ésser utilitzada per dosar el tungstèn. Amb resultats semblants poden utilitzar-se les amalgames de cadmi o de zenc.

No fóra possible aprofitar aquests procediments per dosar potenciomètricament amb  $\text{MnO}_4$  el W, en els productes siderúrgics?

En aquest mateix sentit, s'orienten actualment moltíssimes de les investigacions seguides en el camp de l'anàlisi químic siderúrgic. BUCHNER i SCHUPP, després d'estudiar potenciomètricament la reducció de les sals cúpriques per diferents reductors i llur oxidació amb  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , arriben a proposar un mètode de resultats molt satisfactoris per dosar ràpidament el Cu i el Fe, utilitzant la forta capacitat reductora del  $\text{Cl}_2\text{Cr}$  i les variacions brusques de potencial provocades per la solució de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ .