

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

ИЗВЕСТИЯ
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

2



ТАТКНИГОИЗДАТ
КАЗАНЬ 1966

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

ИЗВЕСТИЯ
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Выпуск 2



ТАТКНИГОИЗДАТ
Редакция научно-технической литературы
КАЗАНЬ 1955

Ответственный редактор
академик А. Е. Арбузов

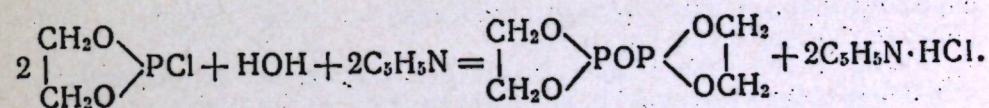
Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, Г. М. Винокурова,
О. Н. Федорова, З. Г. Шишова

О НЕКОТОРЫХ ГЛИКОЛЕВЫХ ЭФИРАХ ПИРОФОСФОРИСТОЙ
КИСЛОТЫ

Изучение эфиров пирофосфористой кислоты было начато в 1932 году, когда А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов [1] впервые синтезировали и выделили в чистом виде этиловый эфир пирофосфористой кислоты. Это соединение было получено, наряду с другими, реакцией действия брома на диэтилфосфористый натрий. С тех пор синтезировано еще три эфира, а именно: пропиловый, изопропиловый [2] и бутиловый [3] эфиры пирофосфористой кислоты. Этим, по существу, и исчерпываются исследования в области синтеза новых эфиров пирофосфористой кислоты. В дальнейшем работа велась в направлении усовершенствования методов синтеза эфиров пирофосфористой кислоты. Она увенчалась успехом. В настоящее время тетраалкилпирофосфиты могут быть получены с выходами 60—62% от теории [4].

Данное исследование представляет собой развитие работ в области синтеза эфиров пирофосфористой кислоты. В настоящем сообщении приводятся данные синтеза циклических эфиров пирофосфористой кислоты, а также смешанных эфиров пирофосфористой кислоты, образованных гликолями и одноатомными спиртами.

Удобным методом синтеза эфиров пирофосфористой кислоты оказалась реакция действия воды на хлорангидриды гликольфосфористых кислот в присутствии связывающих хлористый водород средств (пиридин, диметиланилин, триэтиламин и др.).



Синтез циклических гликолевых эфиров пирофосфористой кислоты осуществлялся путем медленного прибавления рассчитанного количества воды и пиридина к охлажденному до -5° хлорангидриду соответствующей гликольфосфористой кислоты, разбавленному 2,5—3-кратным количеством эфира. Реакция проводилась при перемешивании и охлаждении и заканчивалась при комнатной температуре. После отделения солянокислого пиридина и удаления эфира продукт реакции очищался вакуум-перегонкой. Полученные таким путем циклические гликолевые эфиры приведены в табл. 1.

П 11038
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. П. Киргизской ССР

Таблица 1

Название и формула	Температура кипения	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %
Диэтиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OCH}_2 \\ \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	100—101° при 4 мм	1,4293	1,4900	40
Дипропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH} \\ \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	82—83° при 2—3 мм	1,2772	1,4625	44,5
Ди- α -хлорпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \\ \\ \text{OCH} \\ \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	144—145° при 3 мм	1,5126	1,5130	44
Дибутилен-1,3-гликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OCH}_2 \end{array}$	118—120° при 3 мм	1,2329	1,4745	34,8

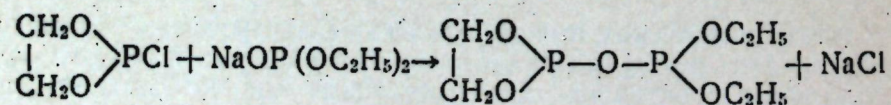
Циклические эфиры пирофосфористой кислоты представляют собой бесцветные жидкости со слабым эфирным запахом. Как производные трехвалентного фосфора, они обладают способностью к реакциям присоединения (присоединяют одновалентные соли меди, серу).

Они бурно реагируют с водой. Реакция идет с большим выделением тепла. Так, при прибавлении 0,2 г воды к 4—5 г эфира температура поднимается на 80—100°.

С азотной кислотой эти соединения реагируют со вспышкой.

Наряду с описанным выше синтезом полных циклических эфиров пирофосфористой кислоты был осуществлен синтез смешанных эфиров пирофосфористой кислоты.

Эфиры этого типа были получены действием хлорангидридов гликольфосфористых кислот на натриевые соли диалкилфосфористых кислот.



Реакция осуществлялась прибавлением циклического хлорангида к эфирному раствору натриевой соли диалкилфосфористой кислоты.

Полученные таким образом смешанные эфиры приведены в таблице 2.

Таблица 2

Название и формула	Т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %
Диэтилэтиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	84—85° при 2 мм	1,1890	1,4557	60
Дипропилэтиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ и} \\ \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ и} \end{array}$	93—94° при 2 мм	1,1446	1,4600	51
Диизопропилэтиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} - \text{O} - \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ изо} \\ \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ изо} \end{array}$	90—91° при 2 мм	1,1392	1,4515	47,4
Дибутилэтиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ и} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ и} \end{array}$	111—112° при 2 мм	1,110	1,4593	10,2
Диэтилпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	73—74° при 3 мм	1,1493	1,4520	68,1
Дипропилпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ и} \\ \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ и} \end{array}$	110° при 2 мм	1,1090	1,4530	38,46
Диизопропилпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ изо} \\ \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ изо} \end{array}$	86—88° при 3 мм	1,1070	1,4530	24,5

Название и формула	Т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %
Дибутилпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ и} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ и} \end{array}$	120—121 при 3 мм	1,080	1,4550	19,6
Диэтилбутилен-1,3-гликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	113—113,5 при 5 мм	1,1368	1,4563	53,3
Дипропилабугилен-1,3-гликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ и} \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ и} \end{array}$	110—114 при 2 мм	1,1001	1,4580	56,4
Диизопропилбутилен-1,3-гликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ изо.} \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ изо.} \end{array}$	98—102 при 2 мм	1,0645	1,4460	32,7
Дибутилбутилен-1,3-гликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ и} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ и} \end{array}$	152—156 при 7 мм	1,0663	1,4580	40,1
Диэтил- α -хлорпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	110 при 1—2 мм	1,2470	1,4660	15

Название и формула	Т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %
Дипропил- α -хлорпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ и} \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ и} \end{array}$	126—129 при 1,5 мм	1,1990	1,4690	20
Дибутил- α -хлорпропиленгликольпирофосфит $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ и} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \text{ и} \end{array}$	146—149 при 2,5 мм	1,1986	1,473	20

Смешанные эфиры пирофосфористой кислоты, представленные в таблице 2, являются бесцветными, со слабым запахом жидкостями. Они так же, как и вышеописанные полные эфиры пирофосфористой кислоты, являются весьма реакционноспособными соединениями. При действии воды они расщепляются на соответствующие кислоты, присоединяют одногалогидные соли меди, серу. Реагируют с галогидными алкилами.

Необходимо отметить, что с увеличением углеводородного радикала диалкилфосфористых кислот в результате реакции симметризации выход смешанных эфиров пирофосфористой кислоты уменьшается. Так, в случае взаимодействия дибутилфосфористого натрия с хлорангидридом этиленгликольфосфористой кислоты при перегонке продукта реакции выделен тетрабутилпирофосфит с 10% выходом. Тетрабутилпирофосфиты выделены и в реакциях с другими хлорангидридами гликольфосфористой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение диэтиленгликолевого эфира пирофосфористой кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником, термометром и мешалкой, помещалось 41 г хлорангидрида этиленгликольфосфористой кислоты и 100 мл сухого эфира. Хлорангидрид этиленгликольфосфористой кислоты получался по способу А. Е. Арбузова и Зороастровой [5]. К эфирному раствору хлорангидрида этиленгликольфосфористой кислоты прикапывалась при охлаждении до 0° смесь 25,6 г пиридина и 2,91 г воды. После прибавления всего количества пиридина и воды содержимое колбы подвергалось энергичному перемешиванию в течение 5 часов. Затем образовавшийся при реакции осадок солянокислого пиридина отфильтровывался, эфир удалялся, а остаток разгонялся в вакууме из арбузовской колбы. В результате разгонки были выделены хлорангидрид этиленгликольфосфористой кислоты с 20,74% выходом и т. кип. 40—43° при 4 мм и циклический этиленгликолевый эфир пирофосфористой кислоты с т. кип. 100—101° при 4 мм, n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 1,4293 и выходом 40%. M_{R_D} найдено 40,05, вычислено для $C_4H_8O_5P_2$ 40,71.

$C_4H_8O_5P_2$ Найдено %: P 31,35; 31,34.
Вычислено %: P 31,31.

Получение дипропиленгликолевого эфира пирофосфористой кислоты

Дипропиленгликолевый эфир пирофосфористой кислоты получался аналогично предыдущему. К 28 г хлорангидрида пропиленгликольфосфористой кислоты в 70 мл сухого эфира при охлаждении 0—+4° прибавлялось 16,8 г пиридина (избыток 6%) и 2 г воды (небольшой избыток). Образовавшийся солянокислый пиридин отфильтровывался, эфир удалялся, а остаток перегонялся из арбузовской колбы. В результате двух разгонок был выделен искомый эфир с т. кип. 82—83° при 2—3 мм, n_D^{20} 1,4625, d_4^{20} 1,2772 и выходом в 44,5%. MR_D найдено 48,65, вычислено для $C_6H_{12}O_5P_2$ 50,1.

$C_6H_{12}O_5P_2$ Найдено %: P 27,0; 27,15.
Вычислено %: P 27,4.

Получение ди- α -хлорпропиленгликолевого эфира пирофосфористой кислоты

К 150 мл эфира и 35 г хлорангидрида α -хлорпропиленгликольфосфористой кислоты при охлаждении до -5° прибавлялась смесь пиридина (15,8 г) и воды (1,8 г): После прибавления всего количества пиридина и воды реакционная смесь перемешивалась еще в течение 3 часов. Образовавшийся осадок отделялся центрифугированием, эфир отгонялся. Остаток разгонялся в вакууме. В результате многочисленных разгонок был выделен искомый ди- α -хлорпропиленгликольпирофосфит с 44% выходом.

Т: кип. = 144—145° при 3 мм, d_4^{20} = 1,5126, n_D^{20} = 1,5130.

Найдено MR_D 58,5, вычислено для $C_6H_{10}O_5Cl_2P_2$ 58,36.

Найдено %: P 21,5; 21,55.

$C_6H_{10}O_5Cl_2P_2$ Вычислено %: P 21,05.

Найдено %: Cl 24,23; 24,11.

$C_6H_{10}O_5Cl_2P_2$ Вычислено %: Cl 24,01.

Получение дибутулен-1,3-гликолевого эфира пирофосфористой кислоты

Дибутулен-1,3-гликолевый эфир пирофосфористой кислоты получался аналогично трем первым подобным эфирам. Из 45 г хлорангидрида бутуленгликольфосфористой кислоты в 150 мл сухого эфира, 23 г пиридина и 2,6 мл воды.

Двукратной разгонкой продукта реакции были выделены:

1. Не вступивший в реакцию хлорангидрид бутуленгликольфосфористой кислоты с константами: т. кип. 52—53° при 3 мм; n_D^{20} — 1,4800. Вес 10,5 г или 23,3% от количества хлорангидрида, взятого в реакцию.

2. Циклический дибутулен-1,3-гликолевый эфир пирофосфористой кислоты с т. кип. 118—120° при 3 мм; n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 1,2329. Выход чистого продукта 12,8 г или 34,8%. MR_D найдено 57,95, вычислено для $C_8H_{16}O_5P_2$ 59,15.

$C_8H_{16}O_5P_2$ Найдено %: P 24,15; 24,29.

Вычислено %: P 24,41.

3. Бутуленгликольфосфористая кислота с т. кип. 135—136° при 3 мм представляет собой кристаллы, расплывающиеся на воздухе; т. пл. 58°.

$C_4H_8O_5P$ Найдено %: P 23,16; 23,00.

Вычислено %: P 22,80.

Получение диэтилового эфира этиленгликольпирофосфористой кислоты

В круглодонной колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, приготавливалась натриевая соль диэтилфосфористой кислоты. Для этого к 5 г металлического натрия в 100 мл прибавлялось 30 г диэтилфосфористой кислоты, и реакционная смесь нагревалась в продолжение 3 часов на водяной бане. К приготовленному таким образом эфирному раствору этой соли при охлаждении до -5°—0° приливалось 27 г хлорангидрида этиленгликольфосфористой кислоты. Реакция заканчивалась при перемешивании при комнатной температуре в течение 2—3 часов. Затем осадок хлористого натрия отделялся центрифугированием, растворитель удалялся в вакууме, а остаток разгонялся из арбузовской колбы. Был получен искомый эфир с т. кип. 84—85° при 2 мм, n_D^{20} 1,4557, d_4^{20} 1,1890 и выходом в 60%. Найдено MR_D 52,09, вычислено для $C_6H_{14}O_5P_2$ 52,14.

$C_6H_{14}O_5P_2$ Найдено %: P 27,44; 27,45.

Вычислено %: P 27,19.

Получение дипропилового эфира этиленгликольпирофосфористой кислоты

Сначала в 70 мл сухого эфира приготавливалась натриевая соль дипропилфосфористой кислоты из 3,63 г металлического натрия и 26,2 г дипропилфосфористой кислоты. Затем к дипропилфосфористому натрию, охлажденному ниже 0°, приливалось 20 г хлорангидрида этиленгликольфосфористой кислоты. Смесь перемешивалась при комнатной температуре в продолжение 2 часов и оставлялась на ночь.

На следующий день осадок отделялся центрифугированием, а растворитель удалялся водоструйным насосом. Оставшееся вещество перегонялось из колбы Арбузова в вакууме.

При разгонке продукта реакции был выделен дипропиловый эфир этиленгликольпирофосфористой кислоты с т. кип. 93—94° при 2 мм, n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,1446. Выход 20,7 г или 51%, найдено 61,32; MR_D вычислено для $C_8H_{18}O_5P_2$ 61,38.

$C_8H_{18}O_5P_2$ Найдено %: P 24,41; 24,34.

Вычислено %: P 24,42.

Получение диизопропилового эфира этиленгликольпирофосфористой кислоты

Эта реакция проводилась аналогично предыдущим. К 100 мл абсолютного эфира и 4,6 г металлического натрия прибавлялось 33,2 г диизопропилфосфористой кислоты.

К полученному диизопропилфосфористому натрию, охлажденному до 0°, приливался хлорангидрид этиленгликольпирофосфористой кислоты в количестве 25,3 г. Перемешивание при комнатной температуре продолжалось 4—5 часов.

Осадок отделялся центрифугированием, растворитель удалялся в вакууме. Остаток в количестве 33,5 г подвергался перегонке из колбы Арбузова.

При перегонке было выделено искомое вещество с т. кип. 90—91° при 2 мм, d_4^{20} 1,1392, n_D^{20} 1,4515. Выход 23,8 г или 47,4%. MR_D найдено 60,57; MR_D вычислено для $C_8H_{18}O_5P_2$ 61,38.

$C_8H_{18}O_5P_2$ Найдено %: P 24,51; 24,54.

Вычислено %: P 24,22.

Получение дибутилового эфира этиленгликольпирофосфористой кислоты

Как и в предыдущем опыте, вначале готовилась натриевая соль дибутилфосфористой кислоты из 5,45 г металлического натрия и 46 г дибутилфосфористой кислоты. К приготовленной соли в эфире постепенно при охлаждении добавлялось 30 г хлорангидрида этиленгликольфосфористой кислоты. Реакция заканчивалась при перемешивании при комнатной температуре в течение 2 часов. На следующий день осадок отделялся фильтрованием, эфир отгонялся в вакууме. Оставшееся вещество подвергалось перегонке.

После многократных перегонок из колбы со спиральным дефлегматором было выделено 6 фракций:

1 фр.	60—85°	при 2 мм;	5,0 г или	7,4%
2 фр.	85—86°	" 2 мм;	4,5 г или	6,7%
3 фр.	86—112°	" 2 мм;	5,9 г или	8,4%
4 фр.	112—114°	" 2 мм;	16 г или	23,76%
5 фр.	114—134°	" 2 мм;	6,5 г или	9,33%
6 фр.	135—137°	" 2 мм;	7,1 г или	10,6%

1, 3 и 5 фракции разделить дальше не удалось.

Фракция с т. кип. 85—86° имеет константы n_D^{20} 1,4695.

Найдено %: P 28,07; 28,3.

4 фракция представляет собой дибутиловый эфир этиленгликольпирофосфористой кислоты с т. кип. 111—112° при 2 мм; d_4^{20} 1,110; n_D^{20} 1,4593, M_{RD} найдено 70,62, M_{RD} вычислено для $C_{10}H_{22}O_5P_2$ 70,60.

$C_{10}H_{22}O_5P_2$ Найдено %: P 22,20; 22,20.

Вычислено %: P 21,82.

6 фракция представляет собой бутиловый эфир пирофосфористой кислоты с т. кип. 136—137° при 2 мм; n_D^{20} 1,4466; d_4^{20} 0,9970.

$C_{10}H_{20}O_5P_2$ Найдено %: P 16,41; 16,88.

Вычислено %: P 16,76.

Получение диэтилового эфира пропиленгликольпирофосфористой кислоты

К эфирному раствору натриевой соли диэтилфосфористой кислоты, приготовленной из 3,2 г металлического Na и 19,6 г диэтилфосфористой кислоты, прибавлялось при охлаждении до 0° 20 г хлорангидрида пропиленгликольфосфористой кислоты. После этого содержимое колбы перемешивалось еще в течение 3 часов при комнатной температуре и колба оставалась на ночь. На следующий день осадок отделялся центрифугированием, эфир удалялся в вакууме, а остаток разгонялся.

В результате 2 перегонок был выделен диэтиловый эфир пропиленгликольпирофосфористой кислоты с т. кип. 73—74° при 3 мм, n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 1,1493; M_{RD} найдено 56,80, вычисл. для $C_9H_{16}O_5P_2$ 56,76. Выход 23,5 г, т. е. 68,1%.

$C_9H_{16}O_5P_2$ Найдено %: P 25,80; 25,80.

Вычислено %: P 25,62.

Получение дипропилового эфира пропиленгликольпирофосфористой кислоты

Вначале готовилась натриевая соль дипропилфосфористой кислоты. Для этого к 3,2 г металлического натрия в 100 мл сухого эфира прикапывалось 23,5 г дипропилфосфористой кислоты. Затем

к приготовленному эфирному раствору этой соли было прибавлено 20 г хлорангидрида пропиленгликоль-1,2-фосфористой кислоты. Температура реакции при этом поддерживалась от -5° до +6°. Выпавший хлористый натрий отделялся, а фильтрат разгонялся из арбузовской колбы. В результате нескольких вакуум-разгонок было выделено 13 г искомого эфира с т. кип. 100° при 2 мм, n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 1,1090; найдено M_{RD} 65,80; вычислено для $C_9H_{20}O_5P_2$ M_{RD} 66,15.

$C_9H_{20}O_5P_2$ Найдено %: P 23; 23,22.

Вычислено %: P 22,96.

Получение диизопропилового эфира пропиленгликольпирофосфористой кислоты

Вначале из 25 г диизопропилфосфористой кислоты и 4,3 г натрия (Na взят с избытком) в 120 мл серного эфира была получена натриевая соль диизопропилфосфористой кислоты. Затем при охлаждении (-2—0°) был прибавлен 21 г хлорангидрида пропиленгликольфосфористой кислоты. Колба оставалась на ночь. Эфир удалялся отсасыванием водоструйным насосом, продукт реакции очищался вакуум-перегонкой.

Был получен искомый эфир с т. кип. 86—88° при 3 мм, n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 1,1070. найдено M_{RD} 65,91.

$C_9H_{20}O_5P_2$ Найдено %: P 22,2; 22,3.

Вычислено %: P 23,0.

Получение дибутилового эфира пропиленгликольпирофосфористой кислоты

К натриевой соли дибутилфосфористой кислоты, полученной из 2,5 г металлического Na и 21 г дибутилфосфористой кислоты в 70 мл сухого эфира, прибавлялось 15,2 г хлорангидрида пропиленгликольфосфористой кислоты. Температура реакции во время прибавления хлорангидрида удерживалась ниже 0°. Затем содержимое колбы перемешивалось в продолжение 3 часов при комнатной температуре, и колба оставалась на ночь. На следующий день осадок отделялся, эфир удалялся в вакууме, а остаток разгонялся. В результате нескольких вакуум-разгонок из колбы с винтовой насадкой было выделено 6 фракций:

1 фр.	60—92°	при 3 мм;	5,1 г
2 фр.	92—93°	" 3 "	2,9 г
3 фр.	93—120°	" 3 "	5,2 г
4 фр.	120—121°	" 3 "	6,3 г
5 фр.	121—143°	" 3 "	4,3 г
6 фр.	143—145°	" 3 "	3,5 г

Остаток 1 г.

1, 3 и 5 фракции дальше разделить не удалось. 2 фракция с т. кип. 92—93° при 3 мм представляет вещество с константами:

n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,1717.

Найдено %: P 24,76; 24,76.

Повидимому, эта фракция содержит некоторую часть циклического эфира пирофосфористой кислоты.

4 фракция представляет собой дибутиловый эфир пропиленгликольпирофосфористой кислоты. Его константы: т. кип. 120—121° при

3 мм, d_4^{20} 1,080; n_D^{20} 1,4550, MR_D найдено 74,86, MR_D вычислено для 75,23. Выход 19,6%.

$C_{11}H_{24}O_5P_2$ Найдено %: P 21,25; 21,22.
Вычислено %: P 20,81.

6 фракция представляет собой бутиловый эфир пиррофосфористой кислоты с т. кип. 143—145° при 3 мм, n_D^{20} 1,4472, d_4^{20} 0,9985.

Получение диэтилового эфира бутиленгликоль-1,3-пиррофосфористой кислоты

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, приготавливалась натриевая соль диэтилфосфористой кислоты в эфирном растворе. Для этого к 5,9 г металлического натрия в 100 мл сухого эфира прикапывалось 26,7 г диэтилфосфористой кислоты. Затем к приготовленному эфирному раствору соли прибавлялось 30 г хлорангидрида бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты. Температура реакции поддерживалась от -5° до +6°. Образовавшийся хлористый натрий отделялся, фильтрат очищался вакуум-перегонкой из арбузовской колбы. В результате двух разгонок было выделено 25 г диэтилового эфира бутиленгликоль-1,3-пиррофосфористой кислоты: т. кип. 113—113,5° при 5 мм, n_D^{20} 1,4563; d_4^{20} 1,1368; найдено MR_D 61,26, вычислено для $C_8H_{18}O_5P_2$ 61,53.

$C_8H_{18}O_5P_2$ Найдено %: P 24,14.
Вычислено %: P 24,21.

Получение дипропилового эфира бутиленгликоль-1,3-пиррофосфористой кислоты

К приготовленной натривой соли дипропилфосфористой кислоты в эфирном растворе из 4 г Na, 26,8 г кислоты в 100 мл сухого эфира прибавлялось при охлаждении (-5—+5°) и непрерывном перемешивании 25 г хлорангидрида бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты. Продукт реакции по отделении выпавшего хлористого натрия разгонялся из арбузовской колбы.

В результате нескольких разгонок было получено 25,9 г дипропилового эфира бутиленгликоль-1,3-пиррофосфористой кислоты; т. кип. 110—114°/2 мм; n_D^{20} = 1,4580; d_4^{20} = 1,1001; найдено MR_D 70,46, вычислено для $C_{10}H_{22}O_5P_2$ MR_D 70,77.

$C_{10}H_{22}O_5P_2$ Найдено %: P 22,02; 21,89.
Вычислено %: P 21,83.

Получение диизопрпилового эфира бутиленгликоль-1,3-пиррофосфористой кислоты

Опыт 1. К эфирному раствору диизопрпилфосфористого натрия, приготовленного из 3 г металлич. натрия и 21,4 г кислоты в 100 мл сухого эфира, прибавлялось 20 г хлорангидрида бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты. Реакция проводилась при охлаждении (0—+5°) и непрерывном перемешивании. По отделении выпавшего хлористого натрия фильтрат разгонялся из арбузовской колбы. В результате многократных разгонок были выделены следующие фракции:

1) 7,6 г продукта с т. кип. 47—49°/2 мм; n_D^{20} 1,4242; d_4^{20} 1,0046.
Найдено %: P 17,27.

2) 12 г продукта с т. кип. 98—102°/2 мм, n_D^{20} 1,4460; d_4^{20} 1,0645, представляющего собой диизопрпиловый эфир бутиленгликоль-1,3-пиррофосфористой кислоты. Найдено MR_D 71,15, вычислено для $C_{10}H_{22}O_5P_2$ MR_D 70,77. Выход 32,7%.

$C_{10}H_{22}O_5P_2$ Найдено %: P 21,43.
Вычислено %: P 21,83.

3) 4,2 г продукта с т. кип. 122—125°/2 мм, n_D^{20} 1,4612; d_4^{20} 1,1786. Найдено %: P 22,19.

Опыт 2. Реакция проводилась аналогично предыдущей. Соль приготавливалась из 5,9 г металлического натрия и 42,9 г диизопрпилфосфористой кислоты. К приготовленному эфирному раствору этой соли прибавлялось 40 г хлорангидрида бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты. Продукт реакции отгонялся от осадка. В результате нескольких разгонок были выделены следующие фракции:

1) 9,7 г с т. кип. 53,5—54°/4 мм, n_D^{20} 1,4210;

2) 25,5 г диизопрпилового эфира бутиленгликоль-1,3-пиррофосфористой кислоты с т. кип. 97—100°/2 мм, n_D^{20} 1,4470;

3) 1 г с т. кип. 119—123°/3 мм. Последняя фракция ввиду малого количества не исследовалась.

Получение дибутилового эфира бутиленгликоль-1,3-пиррофосфористой кислоты

К приготовленному эфирному раствору 27,7 г дибутилфосфористого натрия в 100 мл сухого эфира прибавлялось 19,8 г хлорангидрида бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислоты. Реакция проводилась при -5°. После прибавления всего количества хлорангидрида реакционная смесь перемешивалась еще в течение 6 часов при комнатной температуре. Затем выпавший в осадок хлористый натрий отделялся, а фильтрат разгонялся в вакууме.

В результате нескольких разгонок было получено 16 г искомого эфира: т. кип. 152—156°/7 мм, n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,0663. Найдено MR_D 79,85, вычислено для $C_{12}H_{26}O_5P_2$ MR_D 80,01.

$C_{12}H_{26}O_5P_2$ Найдено %: P 20,06.
Вычислено %: P 19,87.

Получение диэтилового эфира α -хлорпропиленгликольпиррофосфористой кислоты

Вначале приготавливалась натриевая соль диэтилфосфористой кислоты из 27,6 г диэтилфосфористой кислоты и 5 г натрия. Затем при охлаждении и перемешивании прикапывался хлорангидрид α -хлорпропиленгликольфосфористой кислоты. По окончании прикапывания хлорангидрида, содержащее колбы перемешивалось в течение 3 часов при комнатной температуре. Образовавшийся NaCl удалялся центрифугированием, эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме.

Был выделен диэтиловый эфир α -хлорпропиленгликольпиррофосфористой кислоты с т. кип. 110° при 1 мм, d_4^{20} 1,2470, n_D^{20} 1,4660. Найдено MR_D 61,4, вычислено для $C_7H_{15}O_5P_2$ Cl 61,78.

$C_7H_{15}O_5P_2$ Cl Найдено %: P 22,6; 22,8.
Вычислено %: P 22,45.

Выход 8,4 г или 15% от теоретического.

Дипропиловый эфир

α -хлорпропиленгликольпирофосфористой кислоты

Реакция проводилась аналогично вышеописанной. В реакцию было взято 3,5 г Na, 150 мл эфира, 25 г дипропилфосфористой кислоты. Затем прибавлено 26,4 г хлорангидрида α -хлорпропиленгликольфосфористой кислоты.

При разгонке продукта реакции был выделен дипропиловый эфир α -хлорпропиленгликольфосфористой кислоты со следующими константами:

Т. кип. 126—129° при 1,5 мм, d_4^{20} 1,1990, n_D^{20} 1,4690. Найдено MR_D 70,73; вычислено для $C_9H_{10}O_5P_2Cl$ MR_D 70,92. Найдено %: P 20,2; 20,2.

$C_9H_{10}O_5P_2Cl$ Вычислено %: P 20,35%.

Выход 9 г, 20% от теоретического.

Дибутиловый эфир

α -хлорпропиленгликольпирофосфористой кислоты

Реакция проводилась аналогично предыдущей. В реакцию брались 2,8 г Na, 200 мл эфира, 22,2 г дибутилфосфористой кислоты, 20 г хлорангидрида α -хлорпропиленгликольфосфористой кислоты.

При разгонке продукта реакции был выделен дибутиловый эфир α -хлорпропиленгликольпирофосфористой кислоты с т. кип. 146—149° при 2,5 мм, d_4^{20} 1,1986, n_D^{20} 1,473, MR_D найдено 80,00 вычс. для $C_{11}H_{22}O_5ClP_2$ MR_D 80,23. Найдено %: P 18,4; 18,6.

$C_{11}H_{22}O_5ClP_2$ Вычислено %: P 18,5 %.

Выход 20% от теоретического.

Присоединение серы к циклическим эфирам пирофосфористой кислоты

Опыт 1. В арбузовскую колбочку, снабженную термометром, помещалось 2 г циклического 1,3-бутиленгликолевого эфира пирофосфористой кислоты, к ней добавлялось 0,25 г мелкоизмельченной серы. Температура в колбе при этом поднялась до 20—45°. Затем содержимое колбы нагревалось до 100° и выдерживалось при этой температуре 40 минут. Образовавшаяся в результате реакции густая бесцветная жидкость не перегонялась в вакууме (2—3 мм).

Опыт 2. В колбочку было помещено 2 г 1,3-бутиленгликолевого эфира пирофосфористой кислоты и затем прибавлено 0,5 г серного цвета. При этом температура в колбе возросла до 50°. Полностью сера растворялась при нагревании на масляной бане при температуре 100° в продолжение 3 часов. По охлаждении вся масса в колбе закристаллизовалась.

Трехкратной перекристаллизацией из бензола были выделены белые кристаллы с т. пл. 130—135°, что соответствует 1,3-бутиленгликолевому эфиру дитиопирофосфорной кислоты.

$C_8H_{16}O_5P_2S_2$ Найдено %: P 20,00; 20,01; S 20,22, 20,39.

Вычислено %: P 19,49, S 20,12.

Опыт 3. В колбочку помещалось 3 г этиленгликолевого эфира пирофосфористой кислоты и 0,5 г серного цвета. Температура при этом не изменилась. Нагревание до 100° привело к полному растворению серы.

В результате образовалась густая маслообразная жидкость слегка желтоватого цвета, не перегоняющаяся в вакууме при 2 мм. Попытка ее закристаллизовать не увенчалась успехом.

Опыт 4. В реакцию взято 3 г этиленгликолевого эфира и 1 г серного цвета. Температура в колбе осталась без изменения. Затем содержимое колбы нагревалось. Как только температура в бане достигла 75°, произошло резкое возрастание температуры в колбе до 130°. При этой температуре вещество нагревалось еще 3 часа.

После охлаждения образовавшаяся густая тягучая масса частично закристаллизовалась, однако кристаллы в чистом виде выделить не удалось.

Присоединение серы к диэтилэтиленгликолевому эфиру пирофосфористой кислоты

1. В колбочку, снабженную термометром, помещали 2,8 г диэтилэтиленгликолевого эфира пирофосфористой кислоты и вносились порциями 0,7 г серного цвета. Температура при этом повышалась до 55—60°.

Затем нагревали колбу на масляной бане до 150°. В результате реакции получена густая, слегка желтоватого цвета жидкость, не перегоняющаяся в вакууме.

2. При присоединении к 4,56 г диэтилэтиленгликолевого эфира пирофосфористой кислоты 0,64 г серного цвета температура самопроизвольно возрастала до 60°. В этом случае сера растворялась полностью при нагревании до 100° и 30-минутной выдержке. При разгонке продукта присоединения была выделена фракция с т. кип. 139—141° при 5 мм, n_D^{20} 1,4825, d_4^{20} 1,2694. MR_D найдено 58,47, MR_D вычислено для $C_8H_{14}O_5P_2S$ 57,20.

$C_8H_{14}O_5P_2S$ Найдено %: P 23,73; 24,08.

Вычислено %: P 23,85.

Действие иодистого этила на диэтиловый эфир бутиленгликоль-1,3-пирофосфористой кислоты

Смесь 8,9 г иодистого этила и 7,3 г исходного эфира запаивалась в трубке и нагревалась в течение 5 часов до 100—150°. По охлаждении заметно уменьшился объем реакционной жидкости. Продукт реакции разгонялся из арбузовской колбы. В результате разгонки было выделено 4,3 г иодистого этила с т. кип. 71—72°.

Остаток после отгонки иодистого этила разогнать не удалось.

Присоединение серы к дипропиловому эфиру бутиленгликоль-1,3-пирофосфористой кислоты

Присоединение 2 молей S

В арбузовской колбе помещалось 8 г исходного эфира, к которому порциями добавлялось 1,7 г серы. Присоединение серы проходило с разогреванием реакционной смеси до 62°. Последние порции серы присоединялись при нагревании до 160°. При этом образовалась медообразная желтоватая жидкость с сильным чесночным запахом. Разогнать продукт присоединения в вакууме с давлением в 2 мм не удалось.

n_D^{20} 1,4990.

Присоединение 1 моля S

К 4 г дипропилового эфира бутиленгликоль-1,3-пирофосфористой кислоты прибавлялось 0,44 г серы. При этом наблюдалось разогревание до 40°. Продукт присоединения разгонялся в вакууме. В результате разгонки было выделено вещество с т. кип. 138—141°/5 мм, n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,1292.

$C_{10}H_{22}O_5P_2S$ Найдено %: P 19,45; 19,50.
Вычислено %: P 19,62.

Присоединение иодистой меди к дипропиловому эфиру бутиленгликоль-1,3-пирофосфористой кислоты

К 5 г дипропилового эфира бутиленгликоль-1,3 прибавлялось 6,6 г Cu_2I_2 , при этом наблюдалось небольшое разогревание до 32°. После нескольких перекристаллизаций из кипящего спирта были получены белые кристаллы.

Темп. плавления 108—115°.

Действие воды на дибутулен-1,3-гликолевый эфир пирофосфористой кислоты

В маленькую колбу системы Арбузова помещали 3 г дибутулен-1,3-гликолевого эфира и было прибавлено 0,21 г воды. В течение нескольких секунд температура в колбе поднялась до 90°.

Затем продукт реакции перегонялся в вакууме при 4 мм. Была выделена 1,3-бутиленгликольфосфористая кислота с т. кип. 143—145° при 5 мм. Вес продукта 2,6 г, что составляет 80% от теории.

$C_4H_8O_3P$ Найдено %: P 22,82; 22,99.
Вычислено %: P 22,79.

Действие воды на диэтиленгликолевый эфир пирофосфористой кислоты

В круглодонную колбу помещалось 2 г диэтиленгликолевого эфира и было прилито 0,18 г воды. Температура в колбе мгновенно поднялась до 120°.

В колбе образовалась густая бесцветная жидкость, не перегоняющаяся в вакууме.

Действие воды на бутиленгликоль-1,3-этиловый эфир пирофосфористой кислоты

В арбузовскую колбу помещалось 7 г бутиленгликоль-1,3-этилового эфира пирофосфористой кислоты. К эфиру добавлялось 0,6 мл дист. воды (избыток 0,01 мл), при этом наблюдалось разогревание реакционной смеси до 140°.

Продукт реакции разгонялся в вакууме, в результате чего было выделено два продукта:

1) 3,2 г диэтилфосфористой кислоты — т. кип. 44—45°/3 мм,

n_D^{20} 1,4082; d_4^{20} 1,0727.

Согласно литературным данным, константы диэтилфосфористой кислоты следующие: т. кип. 72—74°/11 мм, n_D^{20} 1,4082; d_4^{20} 1,0735.

2) 3,3 г продукта с т. кип. 128—130°/3 мм, n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 1,2485, являющегося, по всей вероятности, не совсем чистой бутиленгликоль-1,3-фосфористой кислотой.

Действие воды на ди- α -хлорпропиленгликолевый эфир пирофосфористой кислоты

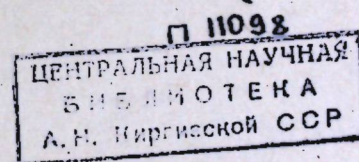
К эфиру 4,7 г прибавлялась вода 0,28 мл. Наблюдалось разогревание. Температура в реакционной колбе повысилась до 120°. Образовалась густая жидкость, которая разгонялась в вакууме. При вакуум-разгонке получена фр. с т. кип. 145—146° при 3 мм, n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 1,549, найдено MR_D 28,66, вычислено для $C_6H_8O_3PCl$ MR_D 28,51.

Выводы

1. Синтезировано четыре не описанных в литературе полных циклических гликолевых эфиров пирофосфористой кислоты.
2. Синтезировано 17 новых смешанных диалкилгликолевых эфиров пирофосфористой кислоты.
3. Изучены некоторые физические и химические свойства полных и смешанных гликолевых и алкилгликолевых эфиров пирофосфористой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов. ЖОХ, 2, 345 (1932); 371 (1932).
2. А. Е. Арбузов и А. И. Разумов. ЖОХ, 7, 1762 (1937).
3. А. Е. Арбузов и В. С. Абрамов. Труды Казанского хим.-техн. ин-та, 1, 28 (1934).
4. А. Е. Арбузов. Известия КФАН СССР, вып. 1, 5 (1950).
5. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова. Известия АН СССР, ОХН, № 5, 770 (1952).



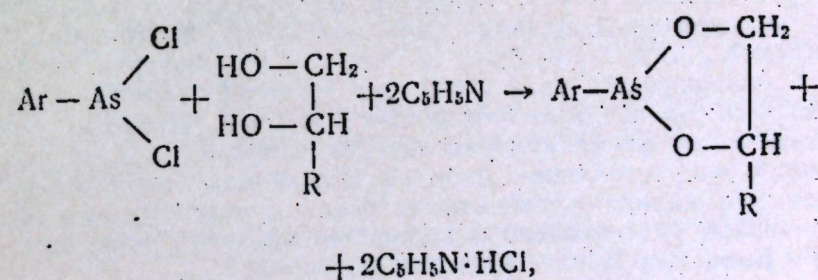
Гильм Камай и Н. А. Чадаева

О ПОЛУЧЕНИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ, α -АЛКОКСИПРОПИЛЕН-
ГЛИКОЛЕВЫХ И ПИРОКАТЕХИНОВЫХ ЭФИРОВ
ФЕНИЛМЫШЬЯКОВИСТОЙ И *n*-ТОЛИЛМЫШЬЯКОВИСТОЙ
КИСЛОТ

В развитие наших прежних исследований [1—2] в области циклических гликолевых эфиров мышьяковистой кислоты, в данной работе мы задались целью изучить способы получения некоторых циклических α - и β -гликолевых и пирокатехиновых эфиров фенилмышьяковистой и *n*-толилмышьяковистой кислот.

В качестве исходных веществ нами были взяты этиленгликоль, α -метоксипропиленгликоль, α -этоксипропиленгликоль, α -бутоксипропиленгликоль, триметиленгликоль, диэтиленгликоль, пирокатехин, фенилдихлорарсин и *n*-толилдихлорарсин.

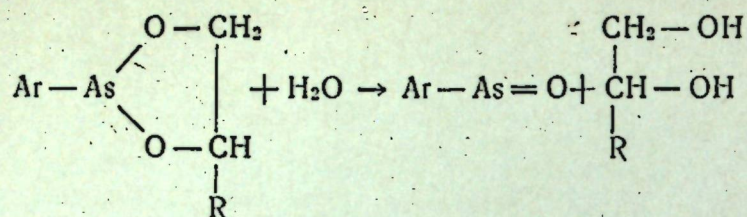
В результате поставленных опытов было найдено, что вышеуказанные эфиры арилмышьяковистых кислот с хорошими выходами получаются при проведении реакции взаимодействия арилдихлорарсина с соответствующими диоксисоединениями в среде абсолютного эфира и в присутствии пиридина по схеме:



где R — H, CH₃—, C₂H₅—, C₄H₉—.

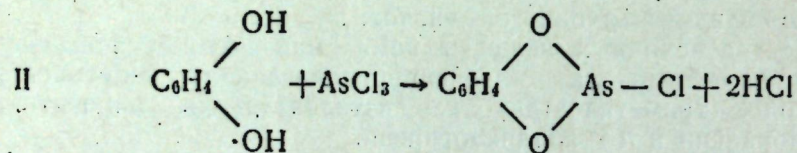
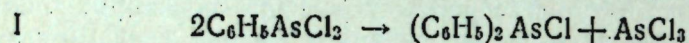
Выделенные нами циклические эфиры фенилмышьяковистой и *n*-толилмышьяковистой кислот, за исключением этиленгликолевого эфира *n*-толилмышьяковистой кислоты и пирокатехиновых эфиров фенилмышьяковистой и *n*-толилмышьяковистой кислот, представляют собой бесцветные без запаха жидкости, которые легко растворяются во многих органических растворителях.

Водой они сравнительно легко омыляются с образованием соответствующих окисей арилларсинов и гликолей по уравнению:



Пирокатехиновый эфир фенолмышьяковистой кислоты впервые был синтезирован Михаэлисом [3] при взаимодействии свинцового производного пирокатехина с фенилдихлорарсином. Этот циклический эфир нами был получен обычным способом, т. е. при реакции взаимодействия фенилдихлорарсина и пирокатехина в присутствии безводного пиридина и в среде этилового эфира.

Однако наши опыты по действию фенилдихлорарсина непосредственно на пирокатехин в различных условиях не привели к положительным результатам. Вместо ожидаемого пирокатехинового эфира фенолмышьяковистой кислоты при нагревании в запаянной трубке был выделен хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты. Образование последнего можно объяснить следующей схемой:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение этиленгликолевого эфира фенолмышьяковистой кислоты

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, загружалось 6,2 г этиленгликоля, 15,8 г пиридина и 300 мл абсолютного этилового эфира. К охлажденной до 0° смеси при размешивании прибавлялось из капельной воронки 22,3 г фенилдихлорарсина. После приливания всего количества фенилдихлорарсина реакционная масса кипятилась на водяной бане в течение 1 часа. На следующий день осадок (солянокислая соль пиридина) был отфильтрован, промыт три раза эфиром. После отгонки растворителя оставшаяся жидкость перегонялась в вакууме. Было выделено 2 фракции:

- 1 фр. т. кип. 117—126° при 14 мм; 3 г
- 2 фр. т. кип. 126—136° при 14 мм; 15 г.

После повторной перегонки 1 фракции было выделено 12,3 г продукта с т. кип. 122—123° при 10 мм. Выход 56,6% теории.

Найдено %: As 35,26; 35,33.
C₈H₆O₂As Вычислено %: As 35,32.

Циклический этиленгликолевый эфир фенолмышьяковистой кислоты представляет собой густую бесцветную без запаха жидкость,

растворимую в спирте, эфире, бензоле и других органических растворителях.

d_4^{20} 1,5279; n_D^{20} 1,5961; найдено M_{RD} 47,22; вычислено для C₈H₆O₂As $\overline{\text{F}}$ ₃ M_{RD} 47,35.

Омыление этиленгликолевого эфира фенолмышьяковистой кислоты

11,7 г этиленгликолевого эфира фенолмышьяковистой кислоты и 50 мл воды кипятилось в колбе с обратным холодильником в течение 30 минут. Затем после двухдневного стояния при комнатной температуре выделившаяся твердая масса была отфильтрована, промыта теплой водой и просушена до постоянного веса в эксикаторе. Т. пл. вещества 124—133°. Выход 8,2 г.

Найдено %: As 44,31.
C₈H₆AsO Вычислено %: As 44,59.

По данным анализа вещество является чистым фениларсиноксидом.

Фильтрат разгонялся сначала при нормальном давлении, причем отгонялась вода и оставшаяся жидкость перегонялась в вакууме. Выделена фракция с т. кип. 87,5° при 10 мм, d_4^{20} 1,111 и n_D^{20} 1,4325. Бесцветная густая жидкость. По своим физическим константам — этиленгликоль.

Получение α-метоксипропиленгликолевого эфира фенолмышьяковистой кислоты

Из 10,6 г α-метоксипропиленгликоля, растворенного в 300 мл этилового эфира, 15,8 г безводного пиридина и 22,3 г фенилдихлорарсина аналогично вышеописанному, было получено 22,1 г вещества с т. кип. 151—152° при 12 мм.

Найдено %: As 29,38; 29,61.
C₁₀H₁₂O₂As Вычислено %: As 29,26.

α-метоксипропиленгликолевый эфир фенолмышьяковистой кислоты представляет собой подвижную без запаха жидкость, растворимую в обычных органических растворителях.

d_4^{20} 1,4707; d_4^{20} 1,4373; n_D^{20} 1,5720; найдено M_{RD} 58,62; вычислено для C₁₀H₁₂O₂As $\overline{\text{F}}$ ₃ M_{RD} 58,13.

При омылении α-метоксипропиленгликолевого эфира фенолмышьяковистой кислоты были выделены фениларсиноксид и α-метоксипропиленгликоль.

Получение α-этоксипропиленгликолевого эфира фенолмышьяковистой кислоты

Это соединение было получено при реакции взаимодействия 10,8 г α-этоксипропиленгликоля, 14,1 г пиридина в среде абсолютного эфира с 20,0 г фенилдихлорарсина. После обычной обработки продуктов реакции и вакуум-перегонки выделена фракция с т. кип. 158—159° при 11 мм в количестве 15,8 г.

Найдено %: As 27,59; 27,82.
C₁₁H₁₂O₂As Вычислено %: As 27,73.

Следовательно, полученный продукт является чистым α-этоксипропиленгликолем эфиром фенолмышьяковистой кислоты. d_4^{20} 1,3807;

d_4^{20} 1,3584; n_D^{20} 1,5540; найдено MR_D 63,55; вычислено для $C_{11}H_{15}O_3As$ MR_D 62,75.

Эфир хорошо растворим в органических растворителях. Водой омыляется, образуя фениларсинноксид и α -этоксипропиленгликоль.

Получение α -н-бутоксипропиленгликолевого эфира фенилмышьяковистой кислоты

Аналогично вышеописанному, из 12 г α -н-бутоксипропиленгликоля, 12,8 г пиридина и 18,0 г фенилдихлорарсина в среде абсолютного эфира \approx 300 мл было выделено 12,7 г вещества с т. кип. 175—176° при 10 мм.

Найдено %: As 25,46; 25,58.

$C_{13}H_{19}O_3As$ Вычислено %: As 25,12.

Циклический α -н-бутоксипропиленгликолевый эфир фенилмышьяковистой кислоты по своим свойствам аналогичен вышеописанным эфирам. d_4^{20} 1,3001; d_4^{20} 1,2795; n_D^{20} 1,5369. Найдено MR_D 71,55; вычислено для $C_{13}H_{19}O_3As$ MR_D 70,79.

Получение триметиленгликолевого эфира фенилмышьяковистой кислоты

В реакцию было взято 7,6 г триметиленгликоля, 15,8 г свежерегенанного пиридина, 300 мл этилового эфира и 23 г фенилдихлорарсина. Получение эфира велось аналогично этиленгликолевому эфиру фенилмышьяковистой кислоты. После двукратной перегонки в вакууме было выделено 14 г продукта с т. кип. 135—136° при 12 мм.

Найдено %: As 32,85; 32,90.

$C_9H_{11}O_2As$ Вычислено %: As 33,13.

Циклический триметиленгликолевый эфир представляет собой густую прозрачную без запаха жидкость, растворимую во многих органических растворителях. Водой омыляется. d_4^{20} 1,4805; d_4^{20} 1,4618; n_D^{20} 1,5980; найдено MR_D 52,76; вычислено для $C_9H_{11}O_2As$ MR_D 52,06.

Получение циклического диэтиленгликолевого эфира фенилмышьяковистой кислоты

Из 8,8 г диэтиленгликоля, 13,01 г пиридина и 18,5 г фенилдихлорарсина в среде абсолютного эфира после обработки продуктов реакции было получено 10,7 г вещества с т. кип. 170—172° при 12 мм.

Найдено %: As 29,00; 29,17.

$C_{10}H_{13}O_3As$ Вычислено %: As 29,25.

Эфир — очень густая прозрачная жидкость. d_4^{20} 1,4822; d_4^{20} 1,4591; n_D^{20} 1,5841; найдено MR_D 58,75; вычислено для $C_{10}H_{13}O_3As$ MR_D 58,13. Водой легко омыляется с образованием фениларсинноксида.

Получение этиленгликолевого эфира *n*-толилмышьяковистой кислоты

Из 6,2 г этиленгликоля, 15,8 г пиридина, 200 мл сухого этилового эфира и 23,7 г *n*-толилдихлорарсина аналогично первому синтезу было выделено 16,3 г вещества с т. кип. 139—143° при 11 мм. При

повторной перегонке из этой фракции было получено 10,3 г продукта с т. кип. 138—140° при 10 мм, который вскоре закристаллизовался. Т. пл. кристаллов 134°.

Найдено %: As 32,74; 32,62.

$C_9H_{11}O_2As$ Вычислено %: As 33,13.

Этиленгликолевый эфир *n*-толилмышьяковистой кислоты — гигроскопическое кристаллическое вещество, растворимое в обычных растворителях.

Получение α -метоксипропиленгликолевого эфира *n*-толилмышьяковистой кислоты

При реакции взаимодействия 11 г α -метоксипропиленгликоля, 15,8 г пиридина и 23,7 г *n*-толилдихлорарсина в среде этилового эфира было получено 13 г вещества с т. кип. 164—165° при 11 мм.

Найдено %: As 27,42; 27,30.

$C_{11}H_{15}O_2As$ Вычислено %: As 27,73.

Полученный циклический эфир представляет собой бесцветную без запаха жидкость, растворимую во многих органических растворителях. Водой гидролизуется. d_4^{20} 1,3941; d_4^{20} 1,3717; n_D^{20} 1,5621; найдено MR_D 63,80; вычислено для $C_{11}H_{15}O_2As$ MR_D 62,70.

Получение α -этоксипропиленгликолевого эфира *n*-толилмышьяковистой кислоты

Из 13 г α -этоксипропиленгликоля, 15,8 г пиридина, растворенного в 200 мл эфира, и 23,7 г *n*-толилдихлорарсина был получен α -этоксипропиленгликолевый эфир *n*-толилмышьяковистой кислоты в количестве 14,7 г с т. кип. 169—170° при 9 мм.

Найдено %: As 26,07; 26,14.

$C_{12}H_{17}O_3As$ Вычислено %: As 26,36.

По своим свойствам выделенный циклический эфир аналогичен вышеописанным: d_4^{20} 1,3439; d_4^{20} 1,3237; n_D^{20} 1,5505; найдено MR_D 68,44; вычислено для $C_{12}H_{17}O_3As$ MR_D 67,57.

Получение α -бутоксипропиленгликолевого эфира *n*-толилмышьяковистой кислоты

Соединение получалось аналогично предыдущим циклическим эфирам при реакции взаимодействия 10 г α -н-бутоксипропиленгликоля, 10,7 г пиридина, 200 мл этилового эфира и 15,8 г *n*-толилдихлорарсина. После разгонки в вакууме была выделена фракция с т. кип. 190—191° при 10 мм в количестве 13 г.

Найдено %: As 23,73; 23,81.

$C_{14}H_{21}O_3As$ Вычислено %: As 23,93.

Циклический α -н-бутоксипропиленгликолевый эфир *n*-толилмышьяковистой кислоты представляет собой бесцветную без запаха жидкость. d_4^{20} 1,2671; d_4^{20} 1,2483; n_D^{20} 1,5357.

Получение пирокатехинового эфира фенилмышьяковистой кислоты

При реакции взаимодействия 13 г пирокатехина, растворенного в 300 мл этилового эфира и 24 г фенилдихлорарсина в присутствии 16,6 г пиридина, был синтезирован пирокатехиновый эфир фенилмышьяковистой кислоты с т. кип. 179—181° при 10 мм и т. пл. 85—86°. По Михаэлису т. кип. 197—198° при 15 мм, т. пл. 83°.

Найдено %: As 28,30; 27,97.

$C_{12}H_9O_2As$ Вычислено %: As 28,79.

Пирокатехиновый эфир фенилмышьяковистой кислоты — кристаллическое вещество, растворимое в обычных органических растворителях. Водой легко омыляется.

Действие фенилдихлорарсина непосредственно на пирокатехин при повышенной температуре

Смесь 6 г пирокатехина и 11 г фенилдихлорарсина нагревалась в запаянной трубке при температуре 250° в течение 3 часов. По охлаждении трубка была вскрыта, причем не наблюдалось давление. Содержимое трубки растворялось в бензоле. После нескольких перекристаллизаций было получено кристаллическое вещество с т. пл. 131—135°.

Найдено %: As 33,68; 33,74; Cl 16,2.

$C_6H_4O_2AsCl$ Вычислено %: As 34,29; Cl 16,23.

По данным анализа на мышьяк и хлор выделенное вещество оказалось хлорангидридом пирокатехинмышьяковистой кислоты.

Получение пирокатехинового эфира n-толилмышьяковистой кислоты

Из 12,5 г пирокатехина, растворенного в 300 мл этилового эфира и 23,7 г n-толилдихлорарсина в присутствии 15,8 г безводного пиридина, был синтезирован пирокатехиновый эфир n-толилмышьяковистой кислоты с т. кип. 185—186° при 9 мм и т. пл. 106—107°.

$C_{12}H_{11}O_2As$ Найдено %: As 27,21; 27,38.

Вычислено %: As 27,32.

Выводы

1. Синтезированы и изучены некоторые α - и β -гликолевые и пирокатехиновые эфиры фенилмышьяковистой и n-толилмышьяковистой кислот.

2. Доказано, что синтезированные циклические эфиры водой гидролизуются с образованием соответствующих арларсиноксидов и диоксисоединений.

3. Установлено, что при нагревании смеси пирокатехина и фенилдихлорарсина в запаянной трубке вместо ожидаемого пирокатехинового эфира фенилмышьяковистой кислоты образуются дифенилхлорарсин и хлорангидрид пирокатехинмышьяковистой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гильм Камай и З. Л. Хисамова. ДАН СССР, 76, 535 (1951).
2. Гильм Камай и Н. А. Чадаева. ДАН СССР, 81, 857 (1951); 86, 71 (1952). Изв. АН СССР, ОХН 908 (1952).
3. Michaelis. Ann. 320, 290 (1902).

Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, О. Н. Федорова

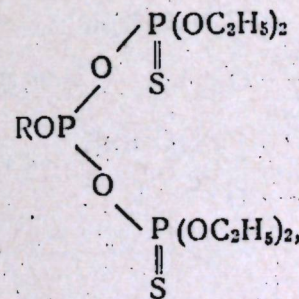
ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ КАК ИНСЕКТИЦИДЫ

Если органические производные пиродифосфорной кислоты и ее сернистых аналогов изучены подробно как со стороны химических и физических свойств, так и со стороны их физиологической активности, то синтез и свойства производных трифосфорной и полифосфорных кислот изучены в недостаточной степени и это изучение по существу только начинается.

За последнее время интерес химиков к синтезу производных полифосфорных кислот особенно возрастает в связи с возможностью нахождения среди них физиологически активных соединений.

Попытки получения эфиров трифосфорной и полифосфорных кислот описывается в ряде патентов Г. Косолаповым и др. исследователями [1]. Синтезированные ими соединения, которые не были выделены в чистом виде, предлагаются в качестве инсектицидов или пластификаторов.

В ряде работ [2] описаны эфиры аденозин- и тиаминтрифосфорной кислот. Синтезом алифатических амидополифосфатов и их превращений занимался Н. Tolkmith [3] в 1953 г. В одной из наших работ [4] были описаны эфиры кислоты, являющейся ангидридом двух молекул монофосфорной кислоты и одной молекулы фосфористой кислоты, общей формулы

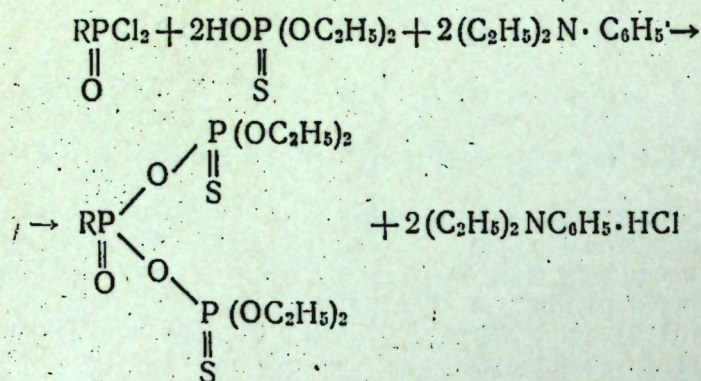


где R — CH_3 , C_2H_5 , *н*- C_3H_7 , *п*- C_3H_7 , *н*- C_4H_9 .

Эфиры указанного типа соединений получены при взаимодействии алкоксидихлорфосфинов с натриевым производным диэтилтиофос-

формной кислоты, выделены в чистом виде и определены их физические константы. Предварительные испытания показали, что эти соединения обладают инсектицидными свойствами.

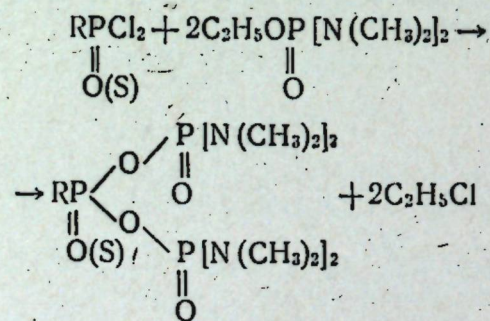
В настоящем сообщении приводятся данные о синтезе эфиров и замещенных амидов трифосфорной, моноио- и дитиотрифосфорной кислот и их инсектицидной активности на амбарном долгоносике. Синтез эфиров дитиотрифосфорной кислоты осуществлялся путем взаимодействия алкоксиокси- и алкилоксидихлорфосфинов с диэтилтиофосфорной кислотой или с ее аммонийной солью, например:



где R — CH₃O; C₂H₅O; C₂H₅.

Эфиры этого типа соединений нами не были получены в чистом виде. Они разлагались при перегонке в вакууме.

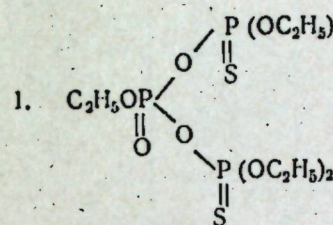
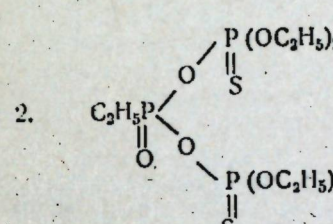
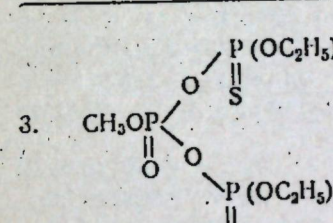
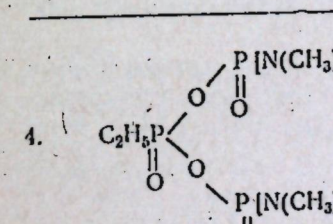
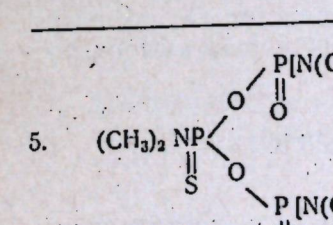
Замещенные амиды трифосфорной кислоты получались при действии этилоксидихлорфосфина и хлорангидридов диметиламида фосфорной и моноиофосфорной кислот с этиловым эфиром тетраметилдиамида фосфорной кислоты по реакции

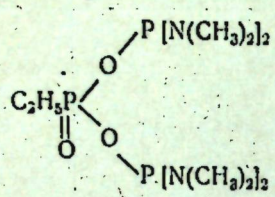
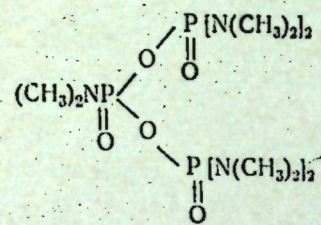


где R — C₂H₅; (CH₃)₂N.

Декаметилпентамид трифосфорной кислоты получен в чистом виде. Остальные вещества этого типа разлагались при перегонке. Все синтезированные соединения в техническом виде были испытаны на инсектицидную активность на амбарном долгоносике. Испытания производились по общепринятой методике путем опрыскивания жуков водными растворами препаратов в замкнутом пространстве.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Формулы соединений	Токсичность для амбарного долгоносика при опрыскивании		
	концентрация в %	гибель в %	время в сутках после опрыскивания
1. 	0,05	100	16
	0,1	100	6
2. 	0,1	86	11
3. 	0,05	100	10
	0,1	100	9
4. 	0,2	48	6
	0,5	76	6
5. 	0,2	8	6
	0,5	12	6

Формулы соединений	Токсичность для амбарного долгоносика при опрыскивании		
	концентрация в %	гибель в %	время в сутках после опрыскивания
6. 	0,2 0,5	6 4	6 6
7. 	0,2	100	3

Из всех приведенных в таблице соединений наибольшей эффективностью обладает соединение № 3—тетраэтил-метилловый эфир дитиотрифосфорной кислоты. По своему действию на амбарного долгоносика он близок к эфирам тиопирофосфорных кислот. Если препарат № 3 при концентрации равной 0,1 и 0,05% дает полную гибель долгоносиков через 9 и 10 суток, то тетраэтилмонотиопирофосфат (химически чистый) при концентрации 0,005% и тетраэтилдитиопирофосфат при концентрации 0,05% дают гибель долгоносиков через 6—7 суток.

Из амидных производных трифосфорной кислоты наибольшей инсектицидной активностью обладает соединение № 7—декаметилпентамид трифосфорной кислоты по сравнению с соединениями № 5—декаметилпентамидом монотиотрифосфорной кислоты и № 4—смешанным ангидридом этилфосфиновой и ди-тетраметилдиамидом фосфорной кислот.

Нужно предполагать, что амидные производные трифосфорной кислоты будут обладать и системным действием по отношению к сосущим вредителям с.-х. культур, как и октаметилтетрамид пирофосфорной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Производные дитиотрифосфорной кислоты получались двумя способами—действием соответствующих дихлоридов на диэтилтиофосфорную кислоту в присутствии диэтиланилина или на аммонийную соль этой кислоты.

1. Получение пентаэтилдитиотрифосфата

Опыт 1.

К смеси 50 г диэтилфосфористой кислоты и 54 г диэтиланилина при 55—60° прибавлено 11,6 г порошкообразной серы. После часовой выдержки при 60° вся сера прореагировала.

К полученной таким образом диэтилтиофосфорной кислоте при 20—40° прибавлено 29,5 г этоксиоксидихлорфосфина. При этом выделялась солянокислая соль диэтиланилина. Густая масса перемешивалась в течение 5—6 часов при 35—40° и затем разбавлялась бензином. Бензиновый раствор промывался в делительной воронке несколько раз водой и затем сушился сульфатом натрия. Бензин отгонялся вначале при небольшом вакууме и под конец при 10 мм и 130° в бане. В остатке темножелтая подвижная жидкость в количестве 63 г.

Для перегонки взято 12,1 г вещества. Сначала перегонка велась при 1 мм, но затем остаточное давление в системе стало возрастать и быстро достигло 15 мм, при этом перегоняемая жидкость сильно пенилась и выделялся неконденсирующийся газ.

Получены фракции:

1 фр. 91—151°/1—5 мм — 2 г
2 фр. 151—150°/5—15 мм — 3,5 г.
Остаток—5 г.

Опыт 2.

К раствору 25 г диэтилфосфористой кислоты в 100 мл сухого бензина прибавлено 5,8 г серного цвета и при комнатной температуре в смесь пропускался сухой аммиак. Колба изредка охлаждалась водой. Аммиак пропускался до тех пор, пока температура смеси не переставала повышаться.

После удаления избыточного аммиака из раствора к суспензии аммонийного производного при комнатной температуре прибавлено 14,7 г этоксиоксидихлорфосфина. Температура смеси при этом поднялась на 8°. Смесь перемешивалась в течение часа при комнатной температуре, а затем в течение 2 часов при 50°. После отделения хлористого аммония бензин отгонялся в вакууме. Остаток 35,3 г в виде желтой подвижной жидкости.

Указанными способами получались соединения № 2 и № 3. При перегонке в вакууме при 0,5 мм вещества разлагались.

II. Получение амидных производных трифосфорной кислоты

1. Получение декаметилпентамида трифосфорной кислоты № 7

16,2 г хлорангидрида диметиламида фосфорной кислоты и 36 г этилового эфира тетраметилдиамида фосфорной кислоты в 100 мл сухого ксилола нагревались в колбе сначала при 120—125° в бане, а затем при 150—155° до прекращения выделения хлористого этила.

Вес сырого продукта после удаления ксилола 38,7 г. При перегонке в вакууме при 1,5 мм получены фракции:

I фр. 75—145° 1,3 г,
II фр. 145—180° 30,4 г.
Остаток—2 г.

Из второй фракции при 1 мм выделены две основные:

I фр. 134—135° 4,1 г,
II фр. 170—171° 8,4 г.

Анализ фр. I т. кип. 134—135° при 1 мм.

Найдено %: P 21,71; 21,85.

$C_8H_{24}N_4P_2O_3$

Вычислено %: P 21,67.

Анализ фр. II т. кип. 170—171° при 1 мм.
 Найдено %: P 24,03; 23,92.
 $C_{10}H_{20}O_5P_3N_5$. Вычислено %: P 23,66.
 $n_D^{20} = 1,4685$ $d_4^{20} = 1,2353$.

Найдено M_{RD} 88,52. Вычислено M_{RD} 88,26. Выход фр. II 21% от теоретического.

Бесцветная подвижная жидкость со слабым запахом.

Таким образом, фр. I по температуре кипения и данным анализа является октаметилтетраамидом пирофосфорной кислоты. Фр. II — декаметилпентамидом трифосфорной кислоты.

2. Получение декаметилпентамида моноиотрифосфорной кислоты № 5

Этиловый эфир тетраметилдиамида фосфорной кислоты 36 г и диметиламиндихлорфосфин 16,4 г в 110 мл сухого ксилола нагревались вначале при 135—140° в бане, а затем при 145—155° в течение 15 часов до прекращения выделения хлористого этила.

После удаления ксилола в вакууме вес сырого продукта—39,3 г.

Перегонка продукта велась в вакууме сначала при 0,02 мм, но по мере того как температура перегоняемой жидкости повышалась, остаточное давление в системе также возрастало и к концу перегонки составляло 1,3 мм.

При перегонке получены фракции:

I фр. 75—160°/0,02—1 мм—15,3 г
 II фр. 160—175°/1—1,3 мм—11 г
 III фр. 175—176°/1,3 мм—4,3 г.
 Остаток—3 г.

I и II фракции вторично не разгонялись.

Анализ на содержание фосфора и серы фр. III дал неудовлетворительные результаты. Содержание их превышало допустимые ошибки.

Анализ фр. III т. кип. 175—176°/1,3 мм.
 Найдено %: P 23,30; 23,31; S 7,01; 7,01.
 $C_{10}H_{20}O_4P_3SN_5$. Вычислено %: P 22,73; S 7,82.
 $n_D^{20} = 1,4880$ $d_4^{20} = 1,2072$.

Густая желтая жидкость с запахом сернистых соединений.

В аналогичных условиях получались соединения № 4 и № 6, которые также не были выделены в чистом виде.

Выводы

Приведены данные о синтезе некоторых эфиров и замещенных амидов трифосфорной, моноио- и дитиотрифосфорной кислот и их инсектицидной активности на амбарном долгоносике.

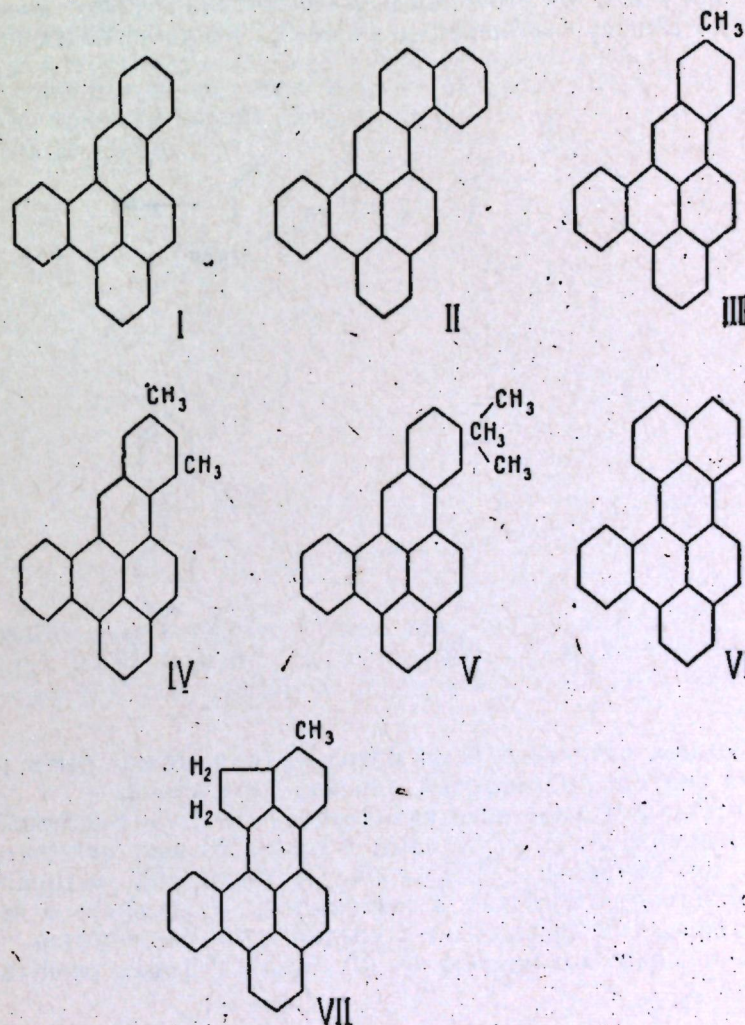
ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. 43 9356g, 1949; С. А. 44 1644с, 5897i; 8361с, 1950; С. А. 45 9793 1951; С. А. 47 9342i 1953.
2. I. Baddiley, A. M. Michelson, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 582, 2487, 1949.
3. L. Velluz, I. Bartos, G. Amiard, Bull. Soc. Chim. France 16 871, 1948. 297—301, 1950. H. Roux, V. Teyssie, G. Duchesne, Bull. Soc. Chim. Biol. 31 235—7, 1949.
4. H. Tolkmith, J. Am. Chem. Soc. 75. 5270—3, 1953.
5. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, Изв. АН СССР, ОХН № 21, 249—252, 1955.

Б. А. Арбузов и Н. П. Гречкин

СИНТЕЗЫ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРЕНА

А. Е. Арбузову и нам [1, 2] удалось синтезировать ряд производных 4—5 бензопирена. Именно: 4—5, 7—8 дибензопирен (I), 4—5 бензо, 7—8 нафтопирен (II), 4—5 бензо, 7—8,4' метилбензопирен (III), 4—5 бензо, 7—8, 2',4' диметилбензопирен (IV), 4—5 бензо, 7—8,3' изопропил бензопирен (V), 4—5, 6—7, 7—8 трибензопирен (VI), 4—5 бензо, 6—5' диметилено, 4'—метил, 7—8 бензопирен (VII).



Все эти углеводороды были получены двухстадийным синтезом из вполне доступного бензантрон-7.

Первая стадия заключалась в действии на бензантрон-7 магни-галогенидов, имеющих метильную или метиленовую группу в орто положении к магни-галогену. Полученные таким образом 6-арил бензантроны-7 пиролизом по Эльбсу переводились в соответствующие углеводороды.

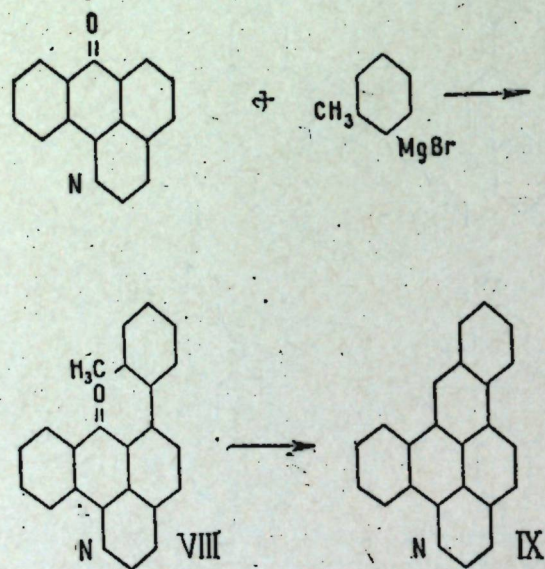
Биологические испытания синтезированных углеводородов проводились в Казани на кафедре патологической анатомии Государственного института для усовершенствования врачей доц. Н. И. Вылегжаниным.

Результаты испытаний показали, что бластомогенная активность некоторых из них (особенно I) очень велика и может быть приравнена к активности метилхолантрена, одного из наиболее активных бластомогенных углеводородов [3].

Высокая бластомогенная активность 4-5, 7-8 дибензопирена и некоторая специфичность действия 4-5 бензо, 7-8 нафтопирена побудили нас попытаться синтезировать дибензо производные 3-азапирена.

По аналогии с вышеописанными синтезами, исходным веществом для получения производных 3-азапирена мы избрали 1-азабензантрон-7, методика получения которого была разработана Эбелем [4].

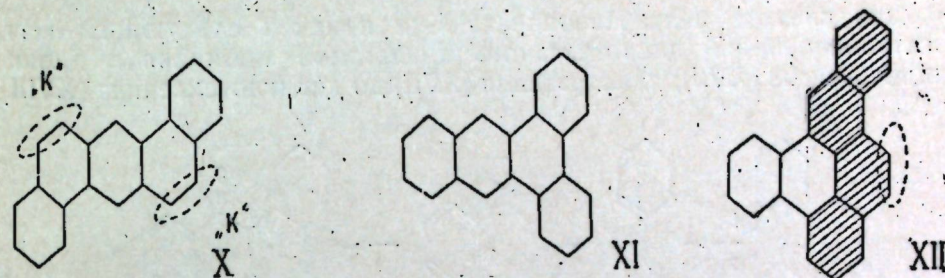
Действием ортомгни-бром-толуола на 1-азабензантрон-7 нам удалось получить 6-ортотоллил-1-азабензантрон-7 (VIII), который пиролизом по Эльбсу был переведен в 4-5, 7-8 дибензо-3-азапирен (IX).



Таким образом, избранный нами метод синтеза может быть рекомендован для синтеза производных дибензо-3-азапирена.

Высокая, бластомогенная активность 4-5, 7-8-дибензопирена, синтезированного А. Е. Арбузовым и одним из нас, находится в некотором противоречии с гипотезой Пульмана [5], которая ставит бластомогенную активность в зависимость от наличия в молекуле бластомогенного вещества зон с увеличенной плотностью электронов, отвечающих положению 9-10 скелета фенантрена (зона или область „К“).

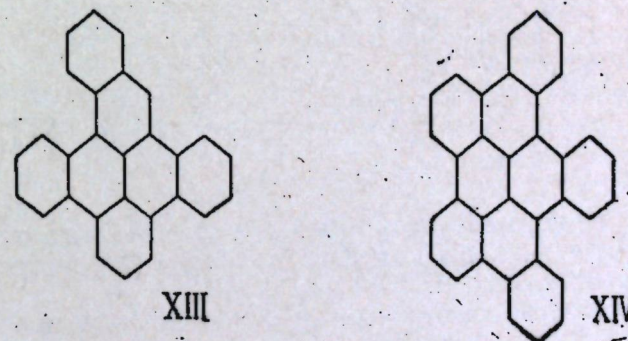
Так, бластомогенная активность 1-2,5-6 дибензантрацена (X) связывается по Пульману с наличием двух зон „К“, 1-2, 3-4-дибензантрацен (XI) по той же гипотезе не активен, так как зоны „К“ в его скелете замещены.



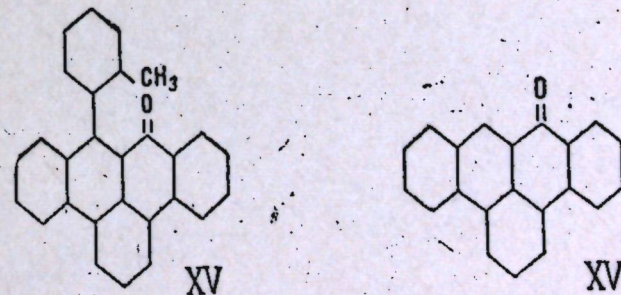
4-5, 7-8 дибензопирен имеет ряд зон „К“, которые замещены бензольными ядрами. Свободная зона „К“ должна быть отнесена скорее к хризеновому (чем к фенантреновому) не активному в бластомогенном отношении скелету (XII).

Однако, как уже было сказано выше, 4-5, 7-8 дибензопирен обладает высокой бластомогенной активностью. Такое противоречие ставит под сомнение справедливость высказываний Пульмана.

Для дальнейшей проверки этой гипотезы мы решили получить полиядерные углеводороды, в которых все „К“ зоны были бы замещены. С этой целью был намечен синтез двух углеводородов: 4-5, 6-7, 9-10 трибензопирена (XIII) и 1-2, 3-4, 5-6, 7-8, 9-10 пентабензопирена (XIV).

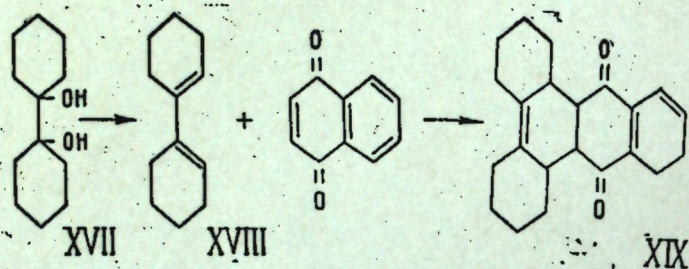


Трибензопирен намечено было получить пиролизом 5-6 бензо-11-ортотоллил нафтацена-12 (XV), который был синтезирован действием ортомгни-бромтолуола на 5-6-бензонафтацена-12 (XVI).

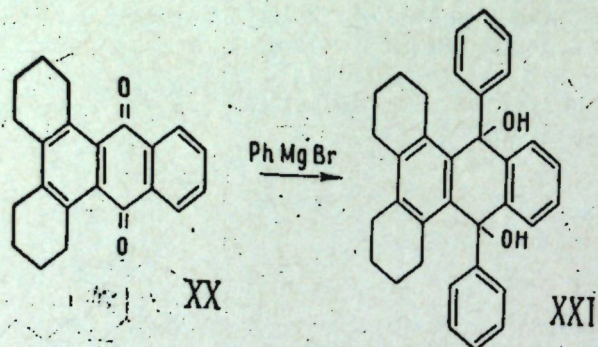


Однако малое количество исходного для пиролиза ортотоллил-бензонафтацена не позволило получить трибензопирен. 5—6 бензонафтаценон-12 (XVI), ранее не описанный в литературе, был получен циклизацией 9-бензоилфенантрена [6] по методике, предложенной Физером [7].

Для синтеза пентабензопирена был намечен следующий путь: восстановление [8] циклогексана амальгамой алюминия в диоксидициклогексил (XVII); дегидратация (XVII) до дициклогексена (XVIII);

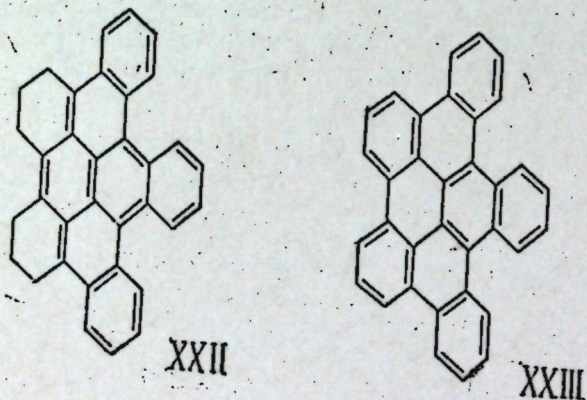


присоединение к нему 1—4 нафтохинона [10] с образованием додекагидродибензантрахинона (XIX), окисление [11] которого приводит к октагидродибензантрахинону (XX).



Действие на него магнийбромбензола дает октагидродибенздиоксидифенилантрацен, пиролиз которого по Клару [12] должен был дать, казалось, пентабензопирен, XXII или XXIII.

Однако вещество, которое удалось выделить из продуктов пиролиза, не было углеводородом, а установить его строение не представилось возможным.



ЧАСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ

Синтез производных 3-азапирена

1*-азабензантрон-7 был синтезирован по методу Эбеля, который заключается в циклизации α -фенилизохинолин ортокарбоновой кислоты, получаемой в свою очередь из β -фенилэтилфталимида нагреванием с треххлористым алюминием. Чистый азабензантрон имел т. пл. 180—181° (Эбель — 182—183°).

6-ортотоллил-1-аза-бензантрон-7

К эфирному раствору ортомагнийбромтолуола, полученному из 10 г ортобромтолуола и 1,2 г магния (двойной избыток), присыпано 6 г мелко растертого аза-бензантрона. При присыпании эфир вскипает, и раствор постепенно окрашивается в краснорубый цвет. После того как весь кетон был присыпан, все кипятилось 30 минут, потом эфир был отогнан и вместо него прилит сухой бензол (100 мл). Бензольный раствор кипятился еще час. После охлаждения реакционная смесь была разложена разбавленной уксусной кислотой. Бензольный слой отделен и промыт водой; бензол отогнан и остаток подвергнут перегонке с паром. Полученное в результате этого твердое вещество дважды перекристаллизовано из бутилацетата. Выделено 5 г (выход 60% теоретического) кристаллов желтого цвета с т. пл. 179—180°. Смешанная проба с исходным азабензантроном 147—149°.

Анализ:

Найдено %: C 85,57; H 4,80; N 4,34.
 $C_{23}H_{15}NO$ Вычислено %: C 85,96; H 4,68; N 4,36.

4—5, 7—8 дибенз-3-азапирен

1 г 6-ортотоллил-азабензантрона-7 нагревался при температуре 375—390° в течение 15 минут. (К этому времени заметное выделение воды прекратилось.) Остаток перегнан в вакууме (2,5 мм) при температуре в бане 385—435°. Твердый кристаллический перегон трижды перекристаллизован из бензола. Чистое вещество — тонкие пушистые иглы желтого цвета с т. пл. 255—257°.

Выход 0,17 г — 18% от теоретического.

Анализ:

Найдено %: C 91,59; H 4,38.
 $C_{23}H_{13}N$ Вычислено %: C 91,09; H 4,29.

Синтез 1—2, 3—4, 5—6, 7—8, 9—10 пентабензопирена.

1. Октагидродибенз-1—2, 3—4, 9—10-диокси 9—10 дифенилантрацен

Исходный для получения этого диола октагидро 1—2; 3—4 дибензантрахинон был синтезирован по следующей схеме: циклогексанон был восстановлен амальгамой алюминия в 1—1' диокси 1—1' дициклогексил. Дегидратацией последнего 10% серной кислотой был получен 1—1' дициклогексен 1—2, 1'—2'-ил; присоединением к нему 1—4 нафтохинона был получен додекагидродибензантрахинон, который при окислении кислородом в растворе бутанола в присутствии

* Нумерация атомов по „Ring Index“ А. М. Patterson a. L. Capell, N. Y. 1940.

щелочи дает необходимый для следующей стадии октагидродибензантрахион с т. пл. 239—242°. К раствору магнийбромбензола в 250 мл бензола (бромбензол 125 г, магний 18,4 г — 5-кратный избыток) было присыпано порциями 24,5 г мелко истертого октагидродибензантрахиона. Время присыпания 30 минут. Температура внутри жидкости поддерживалась при 5—10°. После часовой выдержки при комнатной температуре содержимое колбы кипятилось в течение 5 часов. После охлаждения реакционная смесь разлагалась медленно раствором хлористого аммония. Бензольный раствор отделен, упарен, и твердый продукт перекристаллизован из спирто-бензольной смеси. Выход 13,5 г, 42% от теоретического. Бесцветные кристаллы с т. пл. 262—264°.

Анализ:

0,1154 г вещ.; 0,3622 г CO₂; 0,0763 г H₂O.

Найдено %: С 85,61; Н 7,34.

C₂₁H₁₂O₂ Вычислено %: С 86,00; Н 6,84.

2. Пиролиз октагидродибенз-1—2; 3—4;
9—10-диокси-9—10 дифенилантрацена

Три 4-граммовые порции диола были пиролизированы в токе CO₂, при температуре 400° в течение 3 часов в присутствии медной пыли (10% от веса диола). Продукты пиролиза проэкстрагированы бензолом, и экстракт четыре раза профильтрован через адсорбционную колонку, наполненную активным силикагелем. Из очищенного таким образом раствора выделено 0,07 г желтого кристаллического вещества с т. пл. 246—247°.

Выход около 0,6% от теоретического.

Анализ:

5,24 мг вещ.; 16,66 мг CO₂; 2,05 мг H₂O.

Найдено %: С 88,79; % Н 4,35.

XXII C₂₁H₁₈ Вычислено %: С 95,75; % Н 4,25.

Синтез 4—5; 6—7; 9—10 трибензопирена

9-бромфенаантрен получен бромированием фенаантрена в четыреххлористом углероде.

9-цианофенаантрен получен действием на 9-бромфенаантрен цианистой меди.

9-бензоилфенаантрен получен действием магнийбромбензола на 9-цианофенаантрен, а также действием 9-магнийбромфенаантрена на бензонитрил.

5—6 бензонафтаценон-12 был получен циклизацией 9-бензоилфенаантрена по Физеру — Шоллю.

54 г бензоилфенаантрена, 200 г треххлористого алюминия и 55 г хлористого натрия нагревались при непрерывном перемешивании в течение 4,5 часов при температуре 145—150°. Горячий плав вылит на смесь льда с соляной кислотой. Нерастворившееся вещество отфильтровано, высушено и проэкстрагировано бутилацетатом. После двух перекристаллизаций из него же получено 2,6 г вещества в виде желтых игл с т. пл. 214—215°.

Анализ:

0,0963 г вещ.; 0,3159 г CO₂; 0,0392 г H₂O.

Найдено %: С 89,48; Н 4,52.

C₂₁H₁₂O Вычислено %: С 89,95; Н 4,30.

К эфирному раствору ортомагнийбромтолуола (из 6,5 г ортобромтолуола и 0,9 г магния — пятикратный избыток) присыпано при комнатной температуре 2,1 г 5—6 бензонафтаценона-12. После кипячения сначала в эфирном, а потом в бензольном растворе в течение 1,5 часов, смесь была разложена разбавленной уксусной кислотой, водный слой отделен и бензольный раствор подвергнут перегонке с паром. Остаток перекристаллизован трижды из ледяной уксусной кислоты. Получено 0,8 г вещества в виде желтых призм с т. пл. 187—190°.

Анализ:

0,1204 г вещ.; 0,3998 г CO₂; 0,0542 г H₂O.

Найдено %: С 90,57; Н 5,00.

C₂₈H₁₈O Вычислено %: С 90,80; Н 4,87.

Выводы

1. Пиролизом по Эльбсу 6 ортотоллил-1-азабензантрона-7 синтезирован 4—5, 7—8 дибенз-3-азапирен.
2. Синтезирован октагидродибенз-1—2, 3—4 диокси-9—10 дифенил-9—10 антрацен.
3. Синтезированы 5—6 бензонафтаценон-12 и 11 ортотоллил-5—6 бензонафтаценон-12.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и Н. П. Гречкин. ДАН СССР, 32, 1. 50 (1941).
2. Б. А. Арбузов и Н. П. Гречкин. ЖОХ, 22, 1692 (1952).
3. Н. И. Вылегжанин. Труды АМН СССР, 21, 5. 135 (1952).
4. F. Ebel. D. r. p. 614, 196; Frdl. B. 22, H. 11. 1126.
5. A. et B. Pullman. Experientia. 2. 364 (1946); Rev. sci 84145 (1946); A. Pullman. Ann. Chim. 2. 5. (1947); Bull. Cancer. 34. 245 (1947).
6. W. Bachmann. J. Am. Chem. Soc. 1363 (1934) Org. Synt. v. 28, 6.
7. L. Fieser. J. Am. Chem. Soc. 60, 1658.
8. Bennett a. Lawrence. J. Chem. Soc. 1104 (1935).
9. E. Grube, R. Adams. J. Am. Chem. Soc. 2558 (1935).
10. Bergmann, Eschinazia and Neeman. J. org. Chem. 184 (1943).
11. H. Baecker, J. Stratinget et L. Huisman. Rec. trav. chim. 58, 775 (1939).
12. E. Clar. J. Chem. Soc. 3259 (1951).
13. C. Weizmann, E. Bergmann, T. Berlin. J. Am. Chem. Soc. 60, 1333 (1938).

Г. С. Воздвиженский

О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ*

В октябре 1953 года отделение химических наук Академии наук СССР созвало в Москве, в Институте физической химии совещание по вопросу о влиянии поверхностно-активных веществ на процессы электроосаждения и электрорафинирования металлов. Это совещание носило программный характер и было посвящено одному конкретному вопросу, отмеченному в теме совещания. В сложной проблеме электрорафинирования металлов, как это было видно из программы совещания, предполагалось осветить и обсудить также только катодный процесс с участием поверхностно-активных веществ.

Таким образом, и руководство совещания, и большая часть его участников были подготовлены и настроены обсуждать теорию и практику влияния поверхностно-активных веществ на процессы электроосаждения металлов.

Такая постановка вопроса в значительной мере отвечает его современному состоянию. Действительно, как это видно из значительной литературы вопроса [1], имеется большое число производственных и экспериментальных данных, а также и их теоретических обобщений, относящихся к роли поверхностно-активных веществ именно в катодных процессах, которые подлежат освещению и обсуждению. Задачи дальнейшего совершенствования гальваностегической и электрорафинировочной промышленности СССР, усовершенствование имеющейся технологии и разработка новых прогрессивных процессов также требуют повышенного внимания советских электрохимиков к данной проблеме.

Но отвечая современному состоянию вопроса, данная постановка его все же не является исчерпывающей и, самое главное, не является полным отражением задач, стоящих перед советскими электрохимиками в области изучения роли поверхностно-активных веществ в электрохимических процессах.

Коллектив электрохимиков Казанского филиала Академии наук СССР и Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова взял на себя инициативу заострить внимание советских электрохимиков на вопросах влияния поверхностно-активных веществ при электрорастворении металлов и сплавов, что и было выполнено в настоящем сообщении.

* Из доклада на совещании по вопросу „О влиянии поверхностно-активных веществ на процессы электроосаждения и электрорафинирования металлов“. Октябрь 1953 г.

Вопрос о влиянии поверхностно-активных веществ на процессы электрорастворения металлов и сплавов несомненно не является новым. Он поставлен электрохимической практикой уже давно, но изучение его шло, к сожалению, чисто эмпирическим путем и к тому же в веобоснованном отрыве от изучения катодного процесса.

В то время, как процесс катодного осаждения металлов уже давно рассматривается как процесс электрокристаллизации и влияние различных факторов, в том числе и поверхностно-активных веществ, изучается именно в этом теоретическом аспекте, процесс анодного растворения металлов и роль в нем поверхностно-активных веществ рассматривается без должного теоретического аспекта, без должных допущений об основном направлении этого процесса.

Нам представляется, что необходимой теоретической базой для изучения анодных процессов растворения металлов и сплавов может служить представление о них как о процессах электродекристаллизации, как о процессах направленного, закономерного разрушения кристаллической решетки [2].

Эта теоретическая база, рассматривающая электродные процессы осаждения и растворения с единой точки зрения, позволяет воспользоваться имеющейся между процессами аналогией как при выборе методики изучения роли поверхностно-активных веществ, так и в объяснении механизма их влияния. Очевидно, одним из решающих моментов в исследованиях этого вопроса должно быть представление о специфической адсорбции поверхностно-активных веществ на отдельных участках поверхности растворяющегося анода, различающихся между собой как микрогеометрией, так и рядом физико-химических свойств, связанных в частности и с кристаллографическим направлением.

Отдельными участками микрогеометрии растворяющегося металлического анода являются в первую очередь возвышения и впадины, составляющие его микрошероховатость. Этим участкам приписывается обычно только геометрическое различие, хотя в действительности они различаются также и существенными физико-химическими свойствами.

Различное поведение поверхностно-активных веществ на отдельных участках микрогеометрии анода является очевидным и не требует специального разъяснения. На первый взгляд менее очевидной является здесь решающая роль кристаллографического направления и связанных с ним физико-химических свойств металлической поверхности. Но если мы обратимся к аналогии с катодным процессом осаждения металла и учтем результаты имеющихся наблюдений о поведении поверхностно-активных веществ на различных гранях растущих на катоде металлических кристаллов и процессы роста или вымирания этих граней при участии поверхностно-активных веществ, то кажущиеся сомнения будут рассеяны и в этом случае.

К сожалению, нет еще систематически поставленных исследований, выявляющих поведение поверхностно-активных веществ на гранях металлических монокристаллов при их анодном растворении. Результаты, которые мы надеемся получить по программе исследований, ведущихся в Казанском филиале Академии наук СССР и в Казанском химико-технологическом институте, будут несомненно полезными для решения поставленного вопроса.

При установлении закономерностей анодного растворения металлов и сплавов в присутствии поверхностно-активных веществ, в общих чертах, мы можем, конечно, руководствоваться аналогией с закономерностями, уже установленными для катодного осаждения металлов. Это нам позволяет сделать и к этому нас обязывает прин-

ципальная общность указанных процессов, заключающаяся в их векториальном характере. Но при использовании этих аналогий следует помнить и о специфичности анодных процессов растворения металлов. На некоторые из них необходимо обратить особенное внимание.

Прежде всего, конечно, большое значение имеет положительный заряд анода, величина поляризации и их направляющее действие на ориентацию и адсорбцию поверхностно-активных веществ на поверхности анода. Особенную роль будет иметь значение потенциала анода на процессы десорбции поверхностно-активных веществ. Для уточнения и расширения возможных аналогий большую роль могут сыграть имеющиеся в литературе данные о поведении поверхностно-активных веществ в качестве ингибиторов растворения металлов для тех случаев, когда процесс этот регулируется анодной реакцией ионизации металла [3]. К сожалению, изучение роли ингибиторов растворения металлов производится до настоящего времени также без должного учета различных, в том числе и кристаллографических особенностей растворяющего металла, и поэтому качественная и количественная характеристика ингибиторов дается по отношению металла в целом, а не отдельных структурных составляющих, с участием которых совершается реальный процесс растворения металлического образца, находящегося в соприкосновении с электролитом. Таким образом, должны получить новое дополнительное направление и ведущиеся исследования по ингибиторам растворения и коррозии металлов и сплавов.

Второй существенной особенностью, на которую необходимо обратить внимание, является специфическое изменение кислотности околоанодного пространства, которое должно наложить свой отпечаток на поведение поверхностно-активных веществ. Многие из практически применяемых поверхностно-активных веществ являются амфотерными электролитами, и поведение их существенно определяется значениями pH реакционного пространства. С сожалением также следует отметить, что достаточного учета роли изменений кислотности околоэлектродных пространств в процессе электролиза все еще не ведется, хотя самый факт этих изменений констатировался уже давно и неоднократно [4]. Возможные следствия этих изменений отмечены в последних работах сотрудников Казанского филиала Академии наук СССР. Из них можно сослаться на любопытный факт изменений кислотности в анодном пространстве как при электролизе водных растворов ряда солей, так и при электролизе некоторых расплавов [5].

Анодный процесс растворения металла, по самому смыслу своему и практическому назначению, связан с удалением с поверхности изучаемого образца более или менее значительных количеств металла. Таким образом, формирование растворяющейся поверхности в каждый момент времени связано с двумя противоположными по направлению процессами: растворением металла и осаждением (ориентацией, адсорбцией) поверхностно-активной добавки. То, что в катодном процессе может совпадать и самим фактом совпадения регулировать процесс осаждения металла определенной структуры, то в анодном процессе имеет противоположные направления, что, впрочем, также может, очевидно, регулировать процесс растворения.

Наибольшее значение добавки поверхностно-активных веществ должны иметь, очевидно, для тех процессов анодного растворения металлов и сплавов, которые связаны с относительно небольшим растворением металла и для которых само растворение имеет подчиненное значение, а решающий результат процесса связан с обра-

зованием поверхности определенной структуры. К числу таких анодных процессов относятся: электрохимическое травление в гальванотехнике, электрохимическое окисление, электрохимическая полировка, электрохимическая подготовка шлифов в металлографии.

Наиболее существенную роль должны играть поверхностно-активные вещества в процессах электролитической полировки металлов и сплавов. Но, к сожалению, понимание этой роли и степень ее изученности совершенно не соответствуют ее большому значению [6].

Конечно, если процесс электролитической полировки рассматривать упрощенно и механизм его связывать только с микрогеометрией поверхности, выступы которой находятся в наиболее благоприятных условиях для анодного растворения по соображениям чисто геометрического характера, то представление о роли добавок в этом процессе не будет иметь достаточных оснований. В самом деле, из каких соображений должно следовать, что избирательная адсорбция молекул поверхностно-активных веществ будет иметь место в углублениях, а не на выступах? Скорее наоборот. Скорее именно для выступов шероховатости мы будем иметь снижение энергии активации процесса адсорбции поверхностно-активного вещества, и именно на выступах шероховатости должна образоваться пленка поверхностно-активных веществ, препятствующая процессу растворения выступа. Но как же увязать этот результат с процессом электрополировки, с процессом выравнивания поверхности, первоочередного растворения выступов шероховатости?

Если же процесс электролитической полировки рассматривать как процесс электродекристаллизации, как процесс направленного растворения активных участков металлической поверхности, как процесс перехода от поверхности неоднородной в электрохимическом отношении к поверхности однородной, то представление о роли поверхностно-активных веществ является вполне очевидным. В отсутствие поверхностно-активных веществ электрохимическая неоднородность металлической поверхности выступает достаточно резко и поэтому процессы анодного растворения металла заканчиваются травлением поверхности, видимым выявлением ее структуры. В присутствии поверхностно-активных веществ электрохимическая неоднородность, благодаря образованию пленки, несколько или даже значительно снижается и анодные процессы растворения металла на такой относительно однородной поверхности заканчиваются желательным результатом — образованием гладкой и блестящей поверхности, хотя и имеющей определенную структуру, определяемую ее кристаллической природой, однако не выявленной видимым образом.

Из изложенного очевидно, что особенно большое влияние добавки поверхностно-активных веществ должны оказывать при электролитической полировке гетерогенных сплавов. В этих случаях обеспечение наибольшей электрохимической однородности обрабатываемой поверхности должно составлять особую заботу, так как одними средствами предварительной механической подготовки (текстурирование) и подбором условий самой электрохимической обработки достигнуть желательного результата очень трудно.

Имеющиеся в нашем распоряжении результаты опытов электролитической полировки сплава типа „нимоник“ в присутствии добавок кислот жирного ряда и многоатомных спиртов несомненно указывают на существующую роль этих веществ в процессе обработки столь типичного гетерогенного сплава [7].

Процессы электролитической полировки в большинстве случаев

проводятся при таких режимах, которые обеспечивают одновременное выделение больших количеств газообразного кислорода. Пузырьки газа, выделяющиеся на обрабатываемом электроде, задерживаются на нем на более или менее длительное время и, экранируя поверхность, приводят к образованию своеобразного „питтинга“ — одного из наиболее распространенных дефектов обработки. Очевидно, что борьба с этим дефектом возможна путем введения соответствующих добавок поверхностно-активных веществ, меняющих условия смачивания.

Как уже указано выше, для нормального течения процесса электролитической полировки металлов необходимо обеспечить наибольшую исходную электрохимическую однородность поверхности обрабатываемого металла. Эта относительная электрохимическая однородность может быть достигнута двумя путями: предварительной механической обработкой, обеспечивающей относительную кристаллографическую однородность (текстура) и режимом проведения процесса, обеспечивающим поляризацию наиболее активных участков.

В процессах предварительной механической обработки металлов, обеспечивающих их относительную электрохимическую однородность, большую роль могут играть поверхностно-активные вещества. Опыт показывает, что в присутствии поверхностно-активных веществ процессы механической деформации протекают своеобразно. Понижение сил сцепления в этих условиях имеет место только в определенных кристаллографических направлениях, и в результате поверхность обрабатываемого образца приобретает определенную кристаллическую структуру (текстуру) и определенные физико-химические свойства.

Эти общие соображения, успешно развиваемые в других направлениях школой академика П. А. Ребиндера [8], могут быть конкретно использованы и для решения интересующих нас задач. В качестве примера можно привести некоторые результаты исследований, выполненных в Казанском филиале Академии наук СССР.

Была поставлена задача выяснить, в каком направлении изменится структура поверхности образцов из чистой меди и α-латуни, приготовленных из прокатанного при определенных условиях материала, если их обрабатывать абразивами как на воздухе, так и в присутствии смазок и поверхностно-активных веществ. Результаты исследований показали, что характерная для прокатанного материала текстура при обработке образцов абразивами на воздухе исчезает. При обработке тех же образцов абразивами в присутствии вазелинового масла и такого поверхностно-активного вещества, как олеиновая кислота, текстура проката заменяется своеобразной текстурой абразивной обработки.

Образование подобной текстуры, связанной с выходом на поверхность определенных кристаллических плоскостей, равнозначно значительному повышению электрохимической однородности поверхности. Следовательно, материал, обработанный абразивами в присутствии смазок и поверхностно-активных веществ, должен лучше поддаваться электролитической полировке, что и показано специальными опытами. Блеск поверхности, обработанной в присутствии вазелинового масла и поверхностно-активной добавки, возрастает примерно в два раза по сравнению с блеском поверхности, обработанной на воздухе.

Таким образом, выявляется совершенно новый путь практического использования смазок и поверхностно-активных веществ для подготовки объектов под эффективную анодную обработку. Этот путь характерен именно для использования процессов анодного

растворения и мог быть выявлен только при изучении этих процессов. Однако он может быть в дальнейшем использован и для процессов катодного осаждения металлов, а именно для подготовки основы под электролитический осадок заданной кристаллографической ориентации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сводки см. А. Т. Вагрян. Электроосаждение металлов. Изд. АН СССР, 1950; Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев. Курс теоретической электрохимии. Госхимиздат, 1951; А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, 1952.
2. Г. С. Воздвиженский. ДАН. 59. 1587 (1948); Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 13. 28 (1948).
3. С. Д. Бесков, С. А. Балезин. Уч. зап. Мос. гос. пед. ин-та, 44. 3 (1947), 63. 27 (1951).
4. В. С. Финкельштейн и И. С. Тартаковский. Зав. лаб., 12. 1417 (1936); Г. С. Воздвиженский. ЖПХ, 20. 813 (1947); С. И. Березина и Г. С. Воздвиженский. ЖПХ, 24. 832 (1951).
5. Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина. В этом сборнике, стр. 53.
6. Л. Я. Поплов. Электрополировка металлов. Машгиз, 1948, стр. 11.
7. А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 15. 22 (1950).
8. П. А. Ребиндер. Юбилейный сборник. Изд. АН СССР, 1947, стр. 533.

Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ

Процесс анодного растворения металла в условиях электрополировки находится в зависимости от природы и свойств металла и электролита, а также от режима процесса [1].

Выяснение роли металла и электролита в рассматриваемом случае имеет существенное значение для понимания механизма электролитической полировки металлов.

Некоторые вопросы, связанные с выяснением роли текстуры металла в этом процессе, уже рассматривались [2]. Однако в этих работах не были изучены условия текстурирования с применением рентгенографического метода контроля, не изучались также условия, обеспечивающие устранение текстуры и наклепа в металле, а также не рассматривался вопрос о влиянии текстуры на выход металла при анодном растворении.

В данном сообщении рассматривается процесс анодного растворения меди в фосфорной кислоте в зависимости от текстурных изменений в металле, вызванных холодной прокаткой и термической обработкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследования определялись: анодный выход по току, качество электрополировки и динамические потенциалы.

В качестве метода текстурирования была избрана холодная прокатка, являющаяся одним из распространенных технологических приемов обработки металлов. Исходная листовая медь толщиной 1,5 мм предварительно отжигалась при температуре 500° в течение 1 часа, а затем прокатывалась в несколько переходов до толщины листов 1 мм и 0,4 мм (степень деформации соответственно 33% и 73%).

Холоднокатанные образцы имеют отчетливо выраженную текстуру проката с преимущественным выходом на поверхность плоскостей ромбододекаэдра (рис. 1). Часть холоднокатанных образцов отжигалась в вакууме при температуре 600°C в течение 1 часа. Такой отжиг обеспечивал практически полное устранение текстуры проката (рис. 2).

Следует заметить, что в результате пластической деформации в металле возникают наклеп и остаточные внутренние напряжения [3], что делает металл электрохимически более активным [4]. Не

исключена возможность, что наклеп и остаточные внутренние напряжения будут оказывать влияние на анодное поведение меди в фосфорной кислоте.

По этой причине представлялось интересным выяснить влияние текстурных изменений в металле, устранив по возможности наклеп и напряжения. С этой целью часть холоднокатаных образцов отжигалась при температуре 300° в течение одного часа. Отжиг по такому режиму не приводит к существенному изменению текстуры холодной прокатки (рис. 3) и в то же самое время обеспечивает устранение наклепа, а следовательно, и напряжений второго рода. О том, насколько полно устранен наклеп, можно судить по твердости металла [5]. Предварительными опытами была установлена возможность использовать для указанных целей метод измерения микротвердости на приборе ПМТ-3.

В таблице 1 приведены результаты измерений микротвердости меди после холодной деформации и отжига.

Таблица 1

Микротвердость меди в зависимости от температуры отжига и степени обжатия

Состояние металла	Степень обжатия $\frac{H-h}{h} \cdot 100\%$	Текстурные изменения	Микротвердость в кг/мм ²	
Исходная медь	0	Текстуры нет	64	
Холоднокатанная медь	33	Текстура холодной прокатки	122	
Холоднокатанная медь	73	Текстура холодной прокатки	122	
Отожженная после холодной прокатки медь	Обжатие перед отжигом = 73%	при 300°	Текстура холодной прокатки	60
		700°	Следы текстуры холодной прокатки	61
		800°	Следы текстуры холодной прокатки	59
		600°	Текстуры нет	58
		800°	Текстуры нет	56

Как показывают приведенные результаты, при прокатке отожженной нетекстурированной меди ее твердость возрастает с 64 до 122 кг/мм². Отжиг холоднокатанной меди при температуре 300° в течение 1 часа приводит к снижению твердости до твердости исходного отожженного, бестекстурного металла. Отжиг при температуре 600—800° приводит к устранению текстуры проката, при этом твердость металла также снижается до твердости исходного отожженного нетекстурированного металла. Металлографическое исследование поверхности указанных образцов показало, что нетекстурированные, отожженные образцы имеют равноосные зерна, отожженные при 300° имеют более мелкое зерно со следами проката, а холоднокатаные состоят из сильно вытянутых разрушенных зерен (рис. 4). Из рисунков видно, что отжиг при температуре 300° не приводит к рекристаллизации металла, однако полностью обеспечивает устранение наклепа.



Рис. 1. Рентгенограмма холоднокатанной (текстурированной) меди.

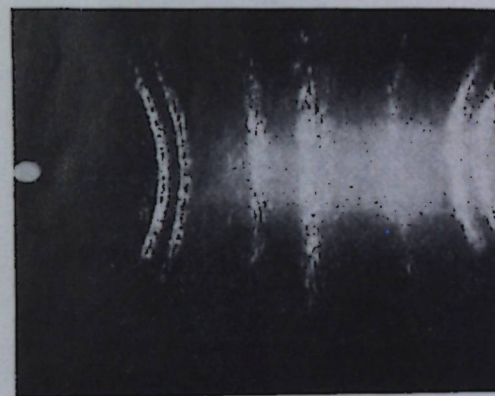


Рис. 2. Рентгенограмма отожженной (нетекстурированной) меди.

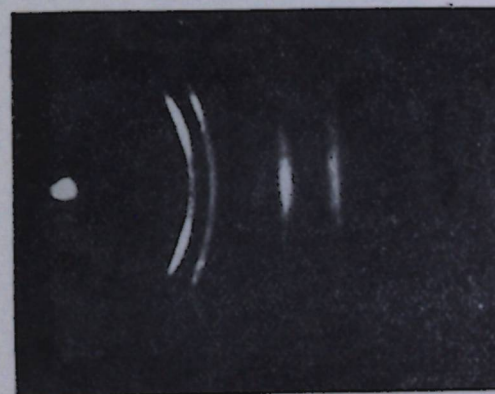
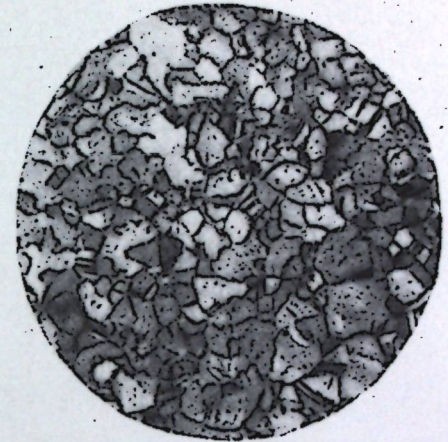
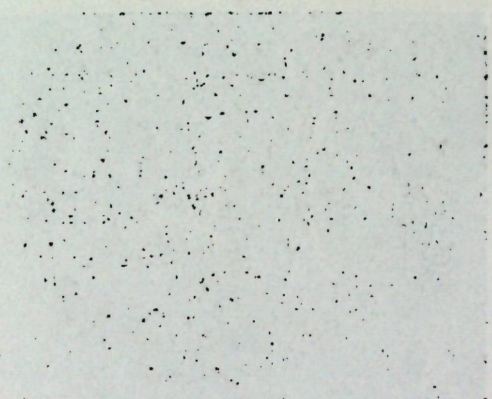
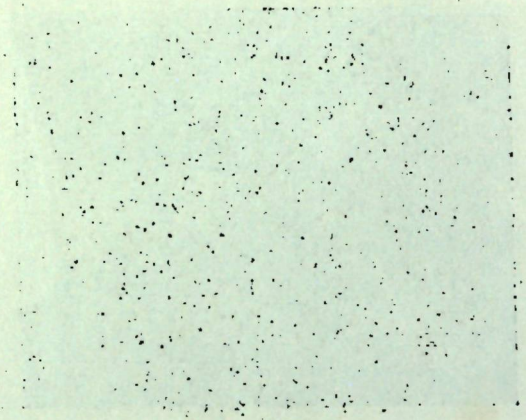
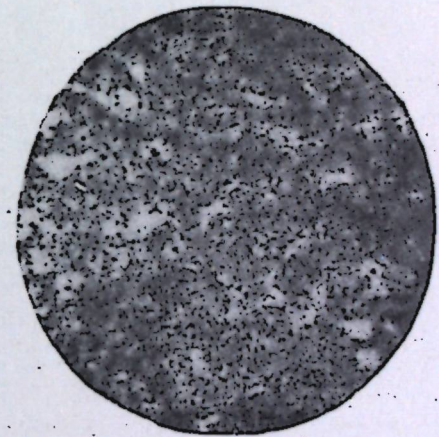


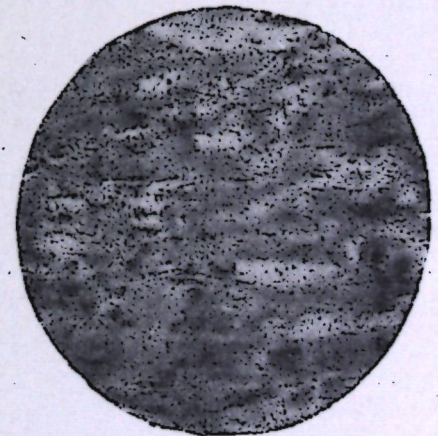
Рис. 3. Рентгенограмма отожженной меди с сохранившейся текстурой.



a



b



в

Рис. 4. Микроструктура медных образцов (X250):
а — отожженная (нетекстурированная) медь;
б — отожженная медь с сохранившейся текстурой;
в — холоднокатанная (текстурированная) медь.

Электролитом служила фосфорная кислота уд. веса 1,55 и 1,32. Источником тока — батарея щелочных аккумуляторов. Электролиз проводился при 25°.

Для определения анодного выхода металла последовательно с рабочей ванной включался медный кулонометр.

Качество поверхности после анодной обработки при различных режимах процесса оценивалось по „отражательной способности“. Единицей измерения „отражательной способности“ было избрано расстояние в сантиметрах, на котором поверхность образца уже не дает правильного изображения заштрихованной сетки. Точность измерений равна ~0,5 см. Как показали многочисленные опыты, этот метод значительно чувствительнее метода оценки качества поверхности по блеску при помощи рефлексометра с селеновым фотоэлементом.

Влияние текстуры на анодный выход металла

Выход металла при анодном растворении в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 и 1,32 определялся на образцах прокатанных и на отожженных при t -рах 300° и 600°. Продолжительность электролиза 5, 10 и 20 минут. Средние значения полученных данных представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, анодный выход металла находится

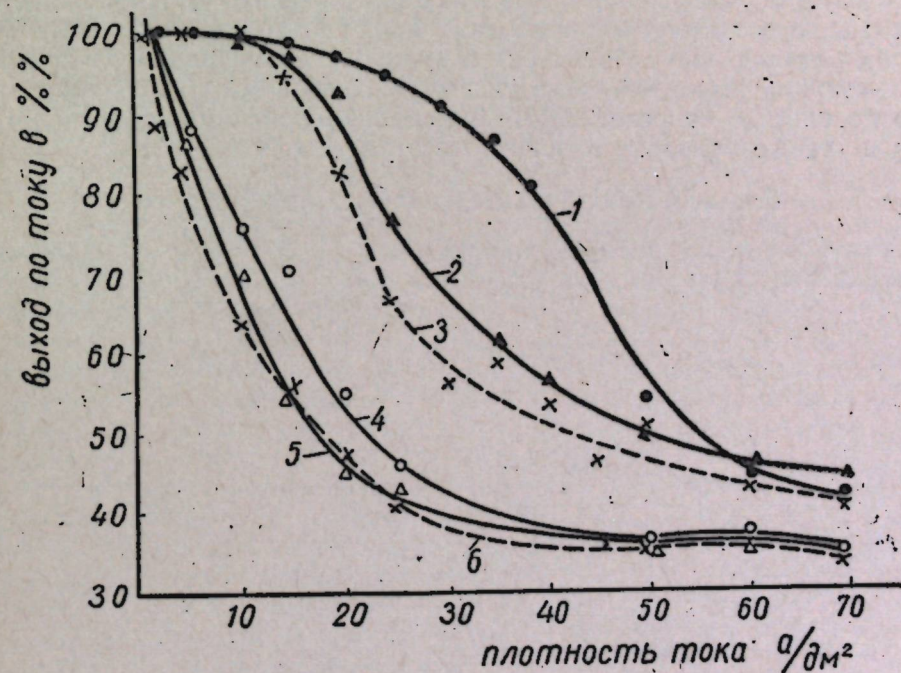


Рис. 5. Анодный выход металла при различных плотностях тока в H_3PO_4 удельного веса 1,55 и 1,32:

- | | | |
|-----------------------------------------------|---|-----------------------------|
| 1 — отожженная (нетекстурированная) медь | } | H_3PO_4
уд. в.
1,32 |
| 2 — отожженная с сохранившейся текстурой медь | | |
| 3 — холоднокатанная (текстурированная) медь | | |
| 4 — отожженная (нетекстурированная) медь | } | H_3PO_4
уд. в.
1,55 |
| 5 — отожженная с сохранившейся текстурой медь | | |
| 6 — холоднокатанная (текстурированная) медь | | |

в зависимости от плотности тока, состояния металла и концентрации фосфорной кислоты.

В фосфорной кислоте уд. веса 1,32 в интервале плотностей тока от 1 до 10 А/дм² имеет место 100% выход металла независимо от текстурных изменений. При дальнейшем увеличении плотности тока начинается процесс газовой выделении и выход металла постепенно падает. В последнем случае выход находится в зависимости от текстурных изменений в металле. Для отожженной нетекстурированной меди выход металла больше чем для холоднокатанной текстурированной. Эта разница в выходах постепенно растет с увеличением плотности тока и при $D_A = 25-35$ А/дм² достигает максимальной величины (27%), а затем постепенно уменьшается и при плотности тока 50 А/дм² выход становится одинаковым для текстурированной и нетекстурированной меди. Выход металла при работе с текстурированными отожженными образцами близок к выходу на холоднокатанных образцах.

В более концентрированной кислоте (уд. вес 1,55) анодный выход металла изменяется иначе. Стопроцентный выход сохраняется только до плотности тока 1 А/дм². При дальнейшем увеличении плотности тока выход металла постепенно падает и при $D_A = 50$ А/дм² равен 33-34%. Дальнейшее увеличение плотности тока не сопровождается заметным уменьшением выхода металла. Влияние текстуры на выход металла в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 выражено не так резко, как в кислоте уд. веса 1,32, однако и в этом случае в интервале плотностей тока от 5 до 20 А/дм² выхода больше на отожженных нетекстурированных образцах по сравнению с текстурированными. Увеличение концентрации кислоты сопровождается уменьшением выхода металла. Так, при плотности тока 30 А/дм² выход металла, при работе с нетекстурированными анодами, в кислоте уд. веса 1,55 равен 43%, а в кислоте уд. веса 1,32 при такой же плотности тока он равен 90%. Для текстурированных образцов выход в тех же условиях равен соответственно 40 и 68%.

Влияние текстуры на качество поверхности

Как показывают данные, приведенные на рисунке 6, качество поверхности после анодной обработки зависит от продолжительности электролиза. В фосфорной кислоте уд. веса 1,55 при $D_A = 50$ А/дм² в течение первых 15 минут отражательная способность поверхности возрастает и при дальнейшем увеличении продолжительности электролиза остается постоянной. Отражательная способность текстурированных образцов в 2 раза больше чем нетекстурированных.

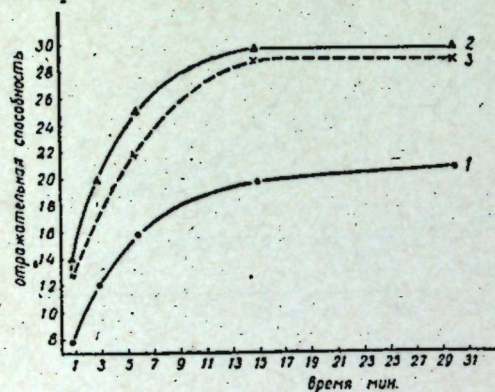


Рис. 6. Влияние продолжительности электрополировки на качество поверхности:

- 1 — отожженная (нетекстурированная) медь;
- 2 — отожженная с сохранившейся текстурой медь;
- 3 — холоднокатанная (текстурированная) медь.

Отожженные образцы с сохранившейся текстурой ведут себя так же, как и холоднокатанные. Разница в качестве поверхности текстурированных и нетекстурированных образцов после анодной обработки имеет место в широком диапазоне плотностей тока. На рис. 7 представлена зависимость качества поверхности текстурированных и нетекстурированных образцов от плотности тока после анодного растворения в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 и 1,32.

Во всех случаях качество поверхности текстурированных образцов значительно выше чем нетекстурированных. Особенно сильное влияние текстуры на качество поверхности наблюдается в фосфорной кислоте уд. веса 1,32 в интервале плотностей тока от 40 до 60 А/дм². Отражательная способность нетекстурированной меди

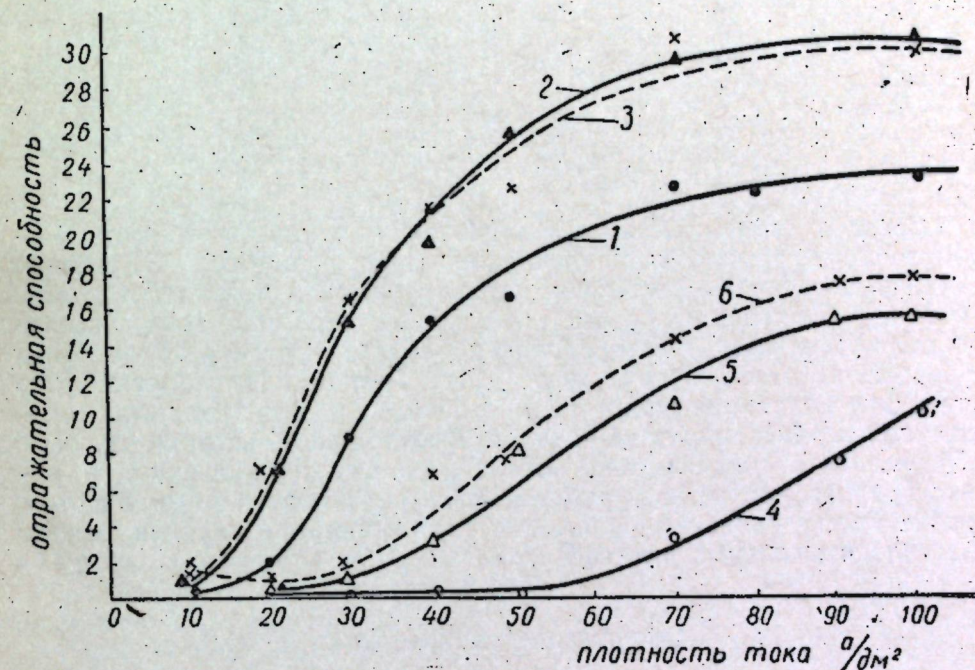


Рис. 7. Влияние плотности тока на качество поверхности:

- 1 — отожженная (нетекстурированная) медь
 - 2 — отожженная с сохранившейся текстурой медь
 - 3 — холоднокатанная (текстурированная) медь
 - 4 — отожженная (нетекстурированная) медь
 - 5 — отожженная с сохранившейся текстурой медь
 - 6 — холоднокатанная (текстурированная) медь
- } H_3PO_4
 уд. в. 1,55
 } H_3PO_4
 уд. в. 1,32

в этом интервале плотностей тока не превышает 2 усл. ед. Текстурированные образцы в том же интервале плотностей тока имеют отражательную способность, достигающую 12 усл. ед. Повышение плотности тока до 100 А/дм² оказывает благоприятное влияние на качество поверхности текстурированных и нетекстурированных образцов, однако качество поверхности текстурированных образцов остается всегда более высоким.

Влияние текстуры на анодный потенциал меди

Динамические потенциалы измерялись обычным компенсационным методом с потенциометром ППТВ. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты измерений потенциалов в фосфорной кислоте уд. веса 1,32 представлены в таблице 2.

Таблица 2

Динамические потенциалы меди
в фосфорной кислоте уд. веса 1,32

Плотность тока в А/д.м ²	Анодный потенциал в вольтах		
	текстуриро- ванная медь	нетекстури- рованная медь	разница в потенциалах
5	0,536	0,540	-0,004
10	1,926	1,915	0,011
15	2,051	2,039	0,012
20	2,286	2,152	0,134
25	2,434	2,300	0,134
30	2,562	2,395	0,167
50	2,982	2,930	0,052

Следует отметить, что динамические потенциалы меди в фосфорной кислоте трудно воспроизводимы и неустойчивы. В таблице приведены средние значения из 4 измерений. Из приведенных данных следует, что в широком интервале плотностей тока динамические потенциалы текстурированной и нетекстурированной меди существенно отличаются друг от друга. При всех плотностях тока потенциал холоднойкатанной меди положительнее потенциала отожженной нетекстурированной меди. В фосфорной кислоте уд. веса 1,55 разница в динамических потенциалах текстурированной и нетекстурированной меди выражена менее отчетливо. Однако и в этом случае текстурированные образцы в большинстве случаев имеют более положительный потенциал.

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные отчетливо показывают, что текстурные изменения в металле, вызванные холодной и термической обработкой, оказывают существенное влияние на процесс анодного растворения меди и качество аноднообработанной поверхности. Это влияние обнаруживается на величине анодного выхода металла, отражательной способности поверхности и анодном потенциале.

Обнаруженная зависимость анодного выхода металла от холодной прокатки и последующего отжига на первый взгляд может показаться странной, так как казалось бы, что холоднодеформированный металл должен растворяться легче недеформированного, поскольку пластическая деформация (прокатка) сопровождается увеличением запаса свободной энергии, что обычно повышает химическую активность металла. Однако опыт показывает, что холоднодеформированная (текстурированная) медь анодно растворяется труднее отожженной, нетекстурированной.

Такое различие в выходах металла связано с локальным пассивированием растворяющейся поверхности, с уменьшением ее электрохимической неоднородности, прямым следствием чего является изменение анодного выхода кислорода. Очевидно, что выход кислорода зависит не только от плотности тока и концентрации кислоты, но и от состояния металла. опыты с отожженными образцами, сохранившими однако текстуру, показывают, что выход металла не зависит от наличия наклепа и связанных с ним внутренних напряжений. Эти результаты, как вам кажется, дают основание считать, что анодный выход металла находится в зависимости именно от текстуры. Сопоставляя анодные выходы металла и потенциалы при различных

плотностях тока в фосфорной кислоте уд. веса 1,32, можно заметить, что в тех случаях, когда разница в потенциалах холоднойкатанной текстурированной и отожженной нетекстурированной меди достигает наибольших значений, разница в выходах также имеет наибольшую величину. В тех случаях, когда разница в потенциалах сравнительно невелика, выходы металла различаются мало. Приведенный экспериментальный материал показывает также, что электрохимическая активность металлической поверхности зависит от целого ряда факторов, связанных с металлом и электролитом. Изменяя концентрацию кислоты и режим процесса, можно изменять соотношение и величину потенциалов текстурированного и нетекстурированного металла и этим оказывать влияние на его растворимость. Образование текстуры в металле оказывает существенное влияние на качество поверхности после анодной обработки по режиму электрополировки. Отражательная способность текстурированных образцов значительно выше чем нетекстурированных. Это объясняется, на наш взгляд, тем, что текстурирование делает металл физически более однородным и тем самым обеспечивает большую электрохимическую однородность в процессе электрополировки, а это в свою очередь приводит к лучшему выравниванию поверхности.

Выводы

1. Наличие текстуры оказывает влияние на выход металла при анодном растворении в фосфорной кислоте. Выход металла на текстурированных образцах меньше чем на нетекстурированных.
2. Наличие текстуры оказывает положительное влияние на качество электрополированной поверхности. Отражательная способность поверхности текстурированных образцов больше чем нетекстурированных.
3. Наклеп металла и связанные с ним внутренние напряжения не оказывают существенного влияния на выход металла и отражательную способность аноднообработанной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Поплов. Электрополировка металлов, Машгиз, 1947; Л. Я. Поплов. Технология электрополирования металлов, Машгиз, 1953; В. И. Лайнер. Электрохимическая полировка и травление металлов, Машгиз, 1947; Г. С. Воздвиженский. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 13, 28 (1948); ДАН, 59, 9 (1948), ЖТФ, 18, 403 (1948); Р. Л. Куруклис. Заточка режущего инструмента электрополированием, Машгиз, 1947.
2. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев. ЖФХ, 25, 547 (1951); Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, В. А. Дмитриев. Труды совещания по электрохимии. Москва, 1953, стр. 151; Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев. ДАН, 66, 227 (1949); Н. С. Ахметов. Электродные потенциалы некоторых граней монокристаллов цинка и меди. Канд. дисс. Казань, 1952.
3. В. Д. Кузнецов. Физика твердого тела, т. 3, Томск. 1944, стр. 298.
4. Г. В. Акимов. Основы учения о коррозии и защите металлов. Металлургиздат, 1946.
5. См. [3], стр. 322.

Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина

**АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ СИЛИКАТОВ
И ХИМИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ
ПРИ АНОДНО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

Предложенный В. Н. Гусевым [1] метод анодно-механической обработки металлов получил в настоящее время широкое распространение в промышленности. Резка заготовок, заточка режущего инструмента, долбежные операции успешно осуществляются на станках анодно-механического действия; производительность процесса достаточна, чтобы новый метод мог конкурировать с механическими способами резания металлов, а возможность обработки закаленной стали и твердых сплавов без применения абразивных материалов дает существенные преимущества по сравнению с обычными методами резания.

Основная идея автора метода анодно-механической обработки заключается в том, что снятие металла с обрабатываемого участка должно осуществляться не при помощи механических усилий (действие инструмента на изделие), а в результате электрических, электрохимических и электротермических процессов, развивающихся в рабочей зоне. По выражению Г. С. Воздвиженского [2], в практику вошел новый тип инструмента — инструмент-процесс, с помощью которого одинаково легко обрабатываются металлы и сплавы любой твердости.

Принцип анодно-механической обработки заключается в следующем. Обрабатываемое изделие соединено с положительным полюсом источника постоянного тока, инструмент — с отрицательным полюсом. Между электродом-инструментом и обрабатываемым изделием подается жидкость, образующая при электролизе плотную нерастворимую пленку у анода; пленка обладает высоким омическим сопротивлением. В качестве рабочей жидкости выбран водный раствор силиката натрия удельного веса 1,3 с модулем $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2-3$ [3].

Пленка, нарастающая при электролизе на аноде, непрерывно снимается электродом-инструментом и вновь образуется. При высоких плотностях тока (обеспечивающих должную производительность) в пленке выделяется большое количество тепла, достаточное для расплавления и даже испарения металла на участках обработки (электротермический эффект). Это, а также эрозионные явления в рабочей зоне, обуславливает значительно более высокий съем металла, чем можно было бы ожидать, исходя из расчетов по закону Фарадея.

Вопрос о механизме снятия металла при анодно-механической обработке не может считаться в настоящее время решенным окон-

чительно. В. Н. Гусев [3] считает, что съём металла происходит благодаря тепловому воздействию электрического тока. Связь между тепловыми характеристиками металла (температура плавления, теплота плавления, теплоемкость, теплопроводность) и его обрабатываемостью, установленная автором метода и его сотрудниками, свидетельствует в пользу такого толкования. Вопросу о роли изолирующей пленки и об электротермическом эффекте посвящены многочисленные исследования, проведенные в лаборатории В. Н. Гусева. Многие опыты, поставленные весьма обстоятельно, являются убедительным доказательством справедливости теоретических положений, развиваемых автором метода. Однако эта точка зрения не получила еще всеобщего признания, и в противовес ей выдвигаются представления об электроэрозийном характере явления [4]. Сторонники этой системы взглядов отводят значительную роль контакту анода и катода у встречных выступов [5]. Вслед за расплавлением и взрывом этих металлических мостиков происходит контактирование на новых участках. Роль рабочей жидкости сторонники этих взглядов видят в том, что она ограничивает число очагов контактирования и тем сохраняется высокая плотность тока на каждом из существующих очагов.

Как бы мы ни рассматривали механизм разрушения металла при анодно-механической обработке — как эрозийный процесс или как электротермическое воздействие на отдельные и каждый раз новые участки поверхности, — мы во всех случаях должны считаться со следующими обстоятельствами.

Для того, чтобы не происходили короткие замыкания между электродом-инструментом и обрабатываемым изделием, нужна такая рабочая жидкость, в которой возможно образование при электролизе плотных изолирующих пленок на поверхности электрода. Как показывает опыт, применение при анодно-механической резке растворов хлористого натрия или калия с различными добавками и без добавок ведет к возникновению коротких замыканий, к привариванию электродов, съём же металла при самых разнообразных режимах ничтожен*. Такие же результаты получаются при применении многих других растворов, суспензий и взвесей, и только растворы силиката натрия обеспечивают нормальный ход процесса. Огромный экспериментальный материал, накопленный в исследовательских лабораториях, и широкий опыт эксплуатации заводских установок указывают, что среди многочисленных составов, рекомендуемых в качестве рабочих жидкостей, растворы силиката натрия занимают исключительное положение. Образование пленки, обладающей нужными качествами, идет успешно лишь в растворах силиката. Практика показывает также, что огромное значение имеет модуль электролита; он должен быть не меньше 2. Силикат, содержащий меньшие количества кремнекислоты, не обеспечивает нормальное образование и рост пленки.

Очевидно, что специфика поведения силикатного раствора при электролизе определяет те преимущества, которыми отличается анодно-механическое резание с использованием растворимого стекла в качестве рабочей жидкости от других вариантов этого процесса. Между тем механизм образования пленки, который обычно приводится в литературе, недостаточно обоснован с химической точки зрения; в качестве важнейших возможных процессов указываются

* В последнее время разработаны некоторые операции электрообработки металлов с использованием в качестве рабочей жидкости воды. Пока еще нет достаточных материалов, чтобы судить о химических изменениях в электродных пространствах при работе по этому методу [6].

такие, как разрядка ионов кремнекислоты с выделением SiO_2 и кислорода, электрофоретические явления и коагуляция коллоидной кремнекислоты [6]. Хотя эти процессы и могут происходить при анодно-механической обработке, все же не они определяют сущность тех физико-химических изменений, которые наблюдаются в около-электродной зоне. Экспериментальная работа, результаты которой публикуются в настоящем сообщении, и ставила своей задачей выяснение механизма образования изолирующей пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первичным процессом на аноде при электролизе водных растворов силикатов (так же, как и многих других аналогичных соединений) является разрядка гидроксильных ионов; вызываемые этим концентрационные изменения в электродной области играют в дальнейшем решающую роль для всего процесса в целом. Представляет несомненный интерес исследование этих концентрационных изменений у анода для выяснения условий образования изолирующей анодной пленки. С этой целью подвергнут детальному экспериментальному исследованию вопрос об изменениях в анодной области при электролизе силикатных растворов.

Прежде всего была проведена серия наблюдений за процессом образования и роста анодной пленки на различных металлах при электролизе силикатного раствора. Раствор силиката натрия удельного веса 1,30 с модулем 2,74 (такой состав силиката приблизительно соответствует формуле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) подвергался электролизу в тонкостенной стеклянной ванночке. Объектив горизонтально расположенного микроскопа (увеличение 44 X) направлялся на хорошо освещенную поверхность анода. Отмечались изменения, происходящие при электролизе.

Платиновый электрод. Начальная анодная плотность тока — 0,5 А/см². Через 0,3 сек. после включения тока на аноде заметна тонкая прозрачная пленка и в ней — мелкие пузырьки кислорода. Через 1 сек. гелеобразная пленка значительно толще; она прозрачна, бесцветна, сквозь нее видны укрупнившиеся пузырьки кислорода. На второй секунде в средней части электрода пленка белеет, а по краям остается прозрачной.

Те же результаты получаются, если анод охлаждать (в качестве анода в этом случае брался платиновый тигель и наполнялся толченым льдом).

Железный электрод. Начальная анодная плотность тока — 1,1 А/см². Через 1 сек. после включения тока пленка уже заметно окрашена в желтоватый цвет, а через 2 сек. в прозрачном геле заметны желто-коричневые хлопья. Через 1 минуту (плотность тока упала до 0,1 А/см²) пленка в значительной мере обезвожена.

Аналогичная картина наблюдалась на медном электроде (образуется пленка с голубым оттенком), на электродах из латуни, цинка (белая, почти непрозрачная зернистая пленка); на электроде из хромоникелевой нержавеющей стали типа 18—8 пленка окрашивается в зеленовато-желтый цвет, на термосилидовом электроде — в желто-коричневый.

Выпадение геля кремнекислоты у анода связано, несомненно, с изменением концентрации водородных ионов при электролизе. Для ориентировочного определения рН электролита в анодной зоне были проведены опыты электролиза раствора силиката натрия с платиновыми электродами в присутствии индикаторов — тимолфталена, нейтрального красного и фенолфталена. Оказалось, что образование

гелеобразной пленки происходит в щелочной среде по индикатору нейтральный красный (выше pH перехода 6,8—8,0) и в кислой — по фенолфталеину (ниже pH перехода 8,3—10,5) и по тимолфталеину (ниже pH перехода 9,3—10,5). Следовательно, процесс образования пленки при электролизе совершается в пределах pH 8,0—9,5.

Для выяснения вопроса об изменении pH раствора у анода в зависимости от плотности тока была сделана попытка прямого определения pH анолита с водородным электродом. Платиновый анод, выполненный в форме цилиндрика, диаметром 8 мм и высотой 12 мм, поляризовался в паре с платиновым катодом; внутрь цилиндра вводился черненный платиновый электрод (проволочный), омываемый водородом. До начала опыта производилось определение pH раствора с водородным электродом. Затем в рабочую цепь включался ток, концентрация водородных ионов внутри цилиндра (анода) изменялась; для каждой плотности тока производилось измерение pH анолита.

Эти опыты оказалось возможным вести только до сравнительно невысоких значений плотности тока; далее кислород, бурно выделяющийся на аноде, начинал мешать измерениям.

В таблице 1 приводятся некоторые результаты определения pH анолита при электролизе растворов силиката натрия.

Таблица 1

pH анолита при электролизе растворов силиката натрия
(модуль $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2,74$)

Анодная плотность тока $\text{A}/\text{дм}^2$	Концентрация силиката			
	0,12 м	0,06 м	0,024 м	0,012 м
0	12,1	11,9	11,6	11,4
0,10	12,0	11,8	—	11,2*
0,25	11,8	11,6	11,3	—
0,50	11,6	11,5	10,7	—
1,0	11,3	11,3	10,0	—
1,5	11,2	9,8	9,7	—
2,0	11,0	—	9,5	—
2,5	10,8	9,6	9,5	—
3,0	10,0	9,0	—	—
3,5	—	—	8,6	—
4,0	9,5	—	—	—

Закономерное понижение pH анолита с повышением плотности тока наблюдается в растворах всех концентраций силиката. Следует отметить, что гелеобразование внутри цилиндра-анода осложняет работу с платино-водородным электродом, однако результаты измерений получаются устойчивые и воспроизводимые.

Для определения условий образования геля кремневой кислоты при подкислении силикатных растворов, были проведены опыты потенциометрического титрования растворов силиката натрия несколь-

* В разбавленных растворах пленка геля кремнекислоты не пропитана щелочным проводящим раствором силиката; ее сопротивление настолько велико, что невозможно достичь плотности тока даже 0,25 $\text{A}/\text{дм}^2$. Применять более высокие напряжения при поляризации нецелесообразно, так как вмешиваются явления разогревания жидкости и геля.

ких концентраций. Некоторые результаты этих опытов, соответствующие имеющимся в литературе указаниям, приводятся в таблице 2 и на рис. 1.

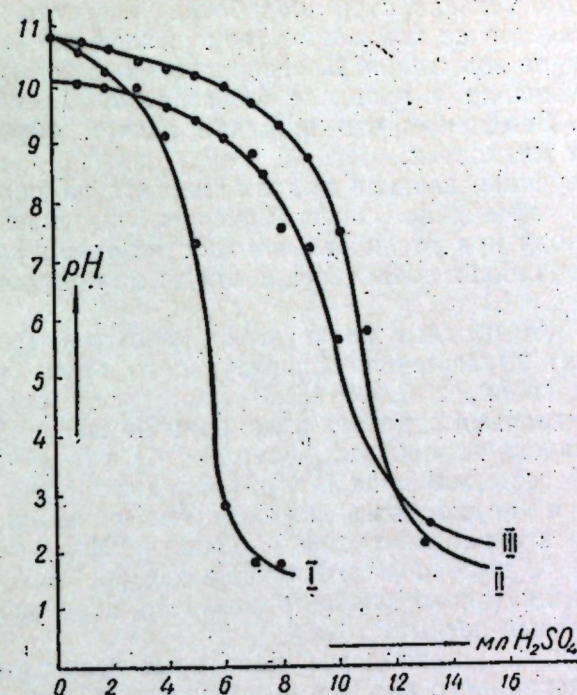


Рис. 1

Таблица 2

Потенциометрическое титрование 50 мл раствора силиката натрия (модуль $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2,74$) раствором серной кислоты

Прибавлено р-ра H_2SO_4 (мл)	pH титруемого раствора		
	0,0565 м р-р силиката + 1,0 н H_2SO_4	0,0565 м р-р силиката + 0,5 н H_2SO_4	0,0111 м р-р силиката + 0,1 н H_2SO_4
0	10,8	10,8	10,05
1,0	10,5	10,6	9,9
2,0	10,2	10,5	9,8
3,0	9,9	10,4	9,7
4,0	9,1	10,2	9,5
5,0	7,3	10,1	9,3
6,0	2,8	9,9	9,1
7,0	1,9	9,7	8,8
8,0	1,8	9,3	7,5
9,0	—	8,7	7,2
10,0	—	7,5	5,6
11,0	—	5,8	4,5
12,0	—	2,9	2,9
13,0	—	2,2	2,4
14,0	—	1,9	2,2
15,0	—	1,7	2,1

Выпадение геля для всех концентраций силиката можно заметить при pH 9,0—9,5. Однако уже первые капли приливаемой кислоты даже при самом интенсивном перемешивании вызывают опалесценцию раствора.

Анодные потенциалы платины в растворах силиката натрия $[\text{SiO}_3^{2-}] = 0,690 \text{ м}$

Плотность тока (А/д.м ²)	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2,74$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 1,36$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,90$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,54$
0,050	1,120	1,126	1,010	1,024
0,075	1,155	1,160	1,044	1,056
0,100	1,180	1,188	1,080	1,088
0,150	1,220	1,224	1,114	1,120
0,200	1,278	1,256	1,150	1,140
0,250	1,310	1,264	1,170	1,170
0,300	1,339	1,280	1,190	1,184
0,375	1,428	1,304	1,226	1,208
0,500	1,470	1,328	1,238	1,220
0,625	1,484	1,354	1,262	1,236
0,750	1,526	1,386	1,286	1,250
1,00	1,582	1,404	1,304	1,268
1,50	1,656	1,440	1,326	1,296
2,00	1,704	1,466	1,346	1,314
2,50	1,740	1,490	1,370	1,326
3,00	1,788	1,518	1,390	1,340
3,75	1,810	1,530	1,414	1,350
5,00	1,850	1,582	1,430	1,376
7,50	1,894	1,664	1,436	1,400
10,0	1,918	1,720	1,436	1,416
25,0	1,928	1,830	1,444	1,438

Таблица 5

Анодные потенциалы платины в растворах силиката натрия $[\text{SiO}_3^{2-}] = 0,345 \text{ м}$

Плотность тока (А/д.м ²)	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2,74$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,90$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,54$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,30$
0,025	1,212	1,104	1,060	0,956
0,050	1,290	1,162	1,106	1,016
0,075	1,330	1,190	1,130	1,058
0,100	1,374	1,214	1,150	1,108
0,150	1,434	1,228	1,170	1,134
0,200	1,474	1,250	1,190	1,150
0,250	1,520	1,260	1,204	1,168
0,300	1,556	1,272	1,218	1,182
0,375	1,604	1,292	1,232	1,206
0,500	1,634	1,302	1,246	1,224
0,625	1,650	1,320	1,260	1,244
0,750	1,676	1,330	1,268	1,260
1,00	1,696	1,350	1,288	1,284
1,50	1,726	1,380	1,318	1,306
2,00	1,764	1,402	1,344	1,342
2,50	1,780	1,434	1,374	1,362
3,00	1,814	1,450	1,390	1,370
3,75	1,870	1,466	1,408	1,390
5,00	1,890	1,472	1,416	1,390
6,25	1,916	1,506	1,434	1,388
7,50	1,918	1,522	1,452	1,392
10,0	1,918	1,538	1,454	1,394
15,0	1,920	—	—	—
25,0	1,910	1,548	1,466	1,394

Данные таблиц 3, 4 и 5 показывают закономерное повышение анодного потенциала с плотностью тока для всех концентраций SiO_3^{2-} при всех модулях жидкости и на понижение поляризации с уменьшением модуля.

Характер геля, образующегося в растворе силиката при его электролизе или при приливании кислоты, зависит от концентрации исходного раствора и от плотности тока (или от концентрации кислоты). При анодно-механической обработке качество изолирующей пленки определяется ее компактностью; рыхлые пленки не предотвращают короткие замыкания. Производственный опыт показывает, что большое значение в процессе образования пленки имеет модуль силиката. Замечено, что хорошие пленки образуются в высокомолекулярных жидкостях.

С целью изучения влияния модуля силиката на поляризационный процесс было проведено систематическое изучение потенциалов платинового анода при различных плотностях тока в растворах силиката натрия нескольких концентраций с разными модулями ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ от 0,3 до 2,7).

Измерение электродных потенциалов работающего анода проводилось в момент выключения поляризующего тока (измерительная схема включалась через 0,004—0,006 сек. после разрыва рабочей цепи). Исследованиями с металл-водородными электродами (платиноводородный, никель-водородный) показано [7], что этот промежуток времени между разрывом цепи и замыканием компенсационной установки является подходящим для определения изменений концентрации раствора в околоэлектродной области. Измерительная установка состояла из высокоомного потенциометра, зеркального гальванометра и специального ключа-прерывателя, отрегулированного на определенное время разрыва тока.

В таблицах 3, 4, 5 приводятся некоторые результаты измерений потенциалов платинового анода при поляризации в растворах силиката натрия.

Таблица 3

Анодные потенциалы платины в растворах силиката натрия $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1,76 \text{ м}$

Плотность тока (А/д.м ²)	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2,74$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 1,95$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 1,52$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 1,05$
0,005	1,138	1,090	1,042	0,960
0,025	1,266	1,226	1,178	1,078
0,050	1,406	1,300	1,224	1,138
0,075	1,462	1,414	1,264	1,184
0,100	1,504	1,500	1,300	1,218
0,150	1,556	1,564	1,334	1,248
0,200	1,558	1,606	1,366	1,272
0,250	1,572	1,644	1,402	1,310
0,300	1,592	1,660	1,434	1,330
0,375	1,602	1,694	1,518	1,354
0,500	1,620	1,724	1,560	1,378
0,625	1,636	1,750	1,590	1,428
0,750	1,648	1,770	1,606	1,440
1,00	1,680	1,780	1,630	1,460
1,50	1,726	1,806	1,680	1,484
2,00	1,764	1,830	1,712	1,494
2,50	1,816	1,842	1,732	1,514
3,00	1,896	1,848	1,754	1,532
3,75	1,920	1,854	1,766	1,544
5,00	1,934	1,884	1,820	1,548
6,25	1,946	1,906	1,842	1,568
7,50	1,930	1,924	1,858	1,562
10,0	1,956	1,926	1,876	1,556
15,0	1,922	—	—	—
25,0	—	1,922	1,926	1,540

Образование анодной пленки при электролизе силикатных растворов обусловлено изменениями состава раствора в околоэлектродной зоне, вызываемыми электролитическим процессом. Как показали опыты В. Н. Гусева, анодная пленка состоит преимущественно из кремнекислоты; в ее состав входят также соединения металлов, подвергаемых обработке; проводимость пленки определяется проводимостью пропитывающего ее силикатного раствора.

В первые мгновения после включения тока разрядка ионов гидроксидов приводит к существенному снижению рН раствора у электрода. Даже при сравнительно невысоких значениях анодной плотности тока диффузионные процессы не могут выравнять концентрацию. Этому препятствует выпадающий гель кремнекислоты. Опыты электролиза в присутствии индикаторов отчетливо показывают, что гелеобразная пленка нарастает в закисленном растворе.

Большой экспериментальный материал по исследованию поведения поляризуемых катодов как металл-водородных электродов [7] свидетельствует о том, что при разрядке водородных ионов в растворах разнообразного состава (растворы кислот различных концентраций, растворы щелочей и солей) кислотность у катода изменяется в десятки тысяч раз.

Исследование рН анолита с платино-водородным электродом, проведенное в данной работе, позволяет перенести основные закономерности, наблюдаемые в катодной области, на данный объект. На основании приведенных в работе данных можно утверждать, что гелеобразование у анода начинается при $\text{pH} \sim 9$ и идет тем интенсивнее, чем выше плотность поляризуемого тока. Если явление закисления анодного пространства при электролизе уподобить добавлению в анодную зону кислоты, то плотность тока будет играть такую же роль, как концентрация этой добавляемой кислоты. Действительно, пленки получаются тем более компактными, чем выше плотность поляризуемого тока; это можно сопоставить с тем известным наблюдением, что при приливании разбавленных кислот гель кремнекислоты получается рыхлым, при приливании концентрированных — более плотным.

Результаты измерения анодных потенциалов при электролизе растворов силиката натрия с платиновыми электродами показывают, что при всех концентрациях силиката поляризация тем выше, чем выше модуль. При относительно более-высоких плотностях тока эта разница в поляризации выступает отчетливее. Гелеобразование в анодном пространстве не позволяет достичь тех плотностей тока, которые используются при анодно-механической обработке, где имеет место механическая деполаризация. Однако в уже изученных условиях картина ясна — изолирующие свойства силикатных пленок выше в жидкостях с высоким модулем.

В настоящее время еще нет достаточных данных, чтобы на основании анодных потенциалов платины в растворе силиката оценить щелочность околоанодной жидкости; косвенные методы (водородный электрод в анолите, индикаторы) дают лишь приближенные значения. Уточнение этого вопроса явится предметом дальнейшего исследования.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Г. С. Воздвиженскому за ценные советы, высказанные при обсуждении данной работы.

Выводы

1. Образование геля кремнекислоты при электролизе растворов силикатов обусловлено понижением рН электролита в анодной области, связанным с разрядкой гидроксильных ионов.

2. Свойства пленки определяются составом раствора, в котором она образуется, следовательно — концентрационными изменениями в околоанодной области.

Различные методы измерений (применение индикаторов, потенциометрического титрования, водородного электрода) и исследование поляризационных процессов дают близкие значения концентрационных изменений у анода и величины рН анолита при электролизе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Гусев, И. Я. Богорад. Техническая информация № 23—24 НИИ МВ СССР, 1946. В. Н. Гусев, И. Я. Богорад. Техническая информация № 1—2 НИИ МВ СССР, 1947. В. Н. Гусев. Тезисы докладов I Ленинградской конференции по электрическим методам обработки металлов. Ленинград, Лонитомаш, 1947.
2. Г. С. Воздвиженский. Материалы второго научно-технического совещания по электрическим методам обработки металлов. Казань, 1948.
3. В. Н. Гусев. Современное состояние способа анодно-механической обработки металлов. Научно-техническое совещание работников промышленности, деятелей науки и техники, Ленинград, 1951. Е. Я. Улицкий, В. С. Замалин. Электрические методы обработки металлов. Трудрезервиздат. Москва, 1952.
4. Б. Г. Болтянский. Электрические методы обработки металлов — достижения отечественной техники. Сборник статей "Электрические методы обработки металлов" под редакцией Е. Я. Улицкого. Машгиз, 1951.
5. Г. Н. Мещеряков. Электрообработка глубоких отверстий. Сборник статей "Электрические методы обработки металлов" под редакцией Е. Я. Улицкого. Машгиз, 1951.
6. В. Б. Пекни. Автореферат диссертации. 1954.
7. С. И. Березина, А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Т. Н. Гречухина, Г. П. Дезидерьев. ЖФХ, 29, 237 (1955). С. И. Березина, Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев. ЖФХ, 25, 994 (1952).

А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский и Г. А. Горбачук

ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ СТАЛИ

Для электролитической полировки стали применяются в настоящее время в основном два типа электролитов: один на основе фосфорной кислоты, серной кислоты и хромового ангидрида [1], другой на основе фосфорной кислоты и хромового ангидрида [2]. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. По исследованиям, проведенным в нашей лаборатории [3], электролит на основе фосфорной кислоты и хромового ангидрида обладает рядом существенных преимуществ перед электролитом на основе фосфорной кислоты, серной кислоты и хромового ангидрида. К числу их относятся лучшая полирующая способность, большая рассеивающая способность и значительно больший срок службы. Однако дальнейшее лабораторное и технологическое использование этих электролитов тормозится недостаточной изученностью изменений их состава и свойств в процессе электрохимической полировки.

Экспериментальное исследование, результаты которого публикуются в настоящем сообщении, и ставило своей задачей в какой-то мере восполнить имеющийся пробел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучался электролит следующего состава:

фосфорной кислоты	— 70%
хромового ангидрида	— 14%
воды	— 16%

Электролитической полировке подвергались образцы из углеродистой стали марки С-50.

Полирующая способность электролита контролировалась измерением блеска (зеркального отражения) обработанных образцов на приборе обычного типа с фотозлементом, а также визуальным и микроскопическим наблюдением с фиксацией на микрофотографиях.

Изменения физических свойств электролита (электропроводности, вязкости и удельного веса) и его химического состава (шести-валентный и трехвалентный хром, соединения железа) определялись по принятым для этих целей методам.

Некоторые результаты представлены графиками на рисунках 1, 2 и 3 и микрофотографиями на рисунке 4.

Как показывают приведенные результаты, при прохождении 100 ампер-часов на литр раствора в нем накапливается значительное количество соединений железа (около 32 г/л, считая на металл) и восстанавливается более одной трети шестивалентного хрома в трехвалентный. Вязкость электролита повышается в пять раз, и электропроводность падает в два раза.

Полирующая способность электролита, как это видно по данным

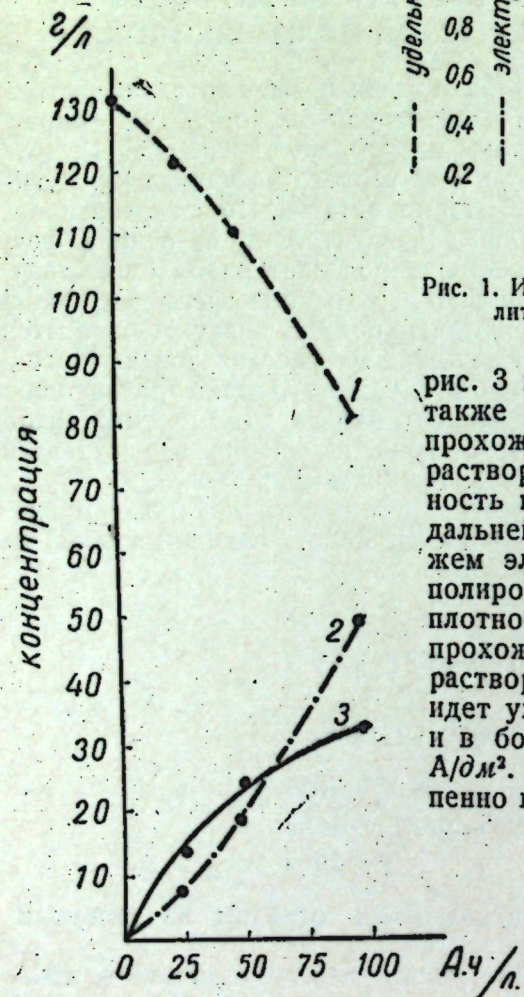


Рис. 2 Изменение химического состава электролита (в г-ион/л) в процессе электрополировки: 1 — шестивалентный хром, 2 — трехвалентный хром, 3 — железо.

электролитической полировки стали в изучаемом электролите.

В свежем электролите, при плотности тока до 3 А/дм², имеет место «черное травление» поверхности. Выравнивание микрорельефа отсутствует. Анодный потенциал не превышает 1,2 вольта. При

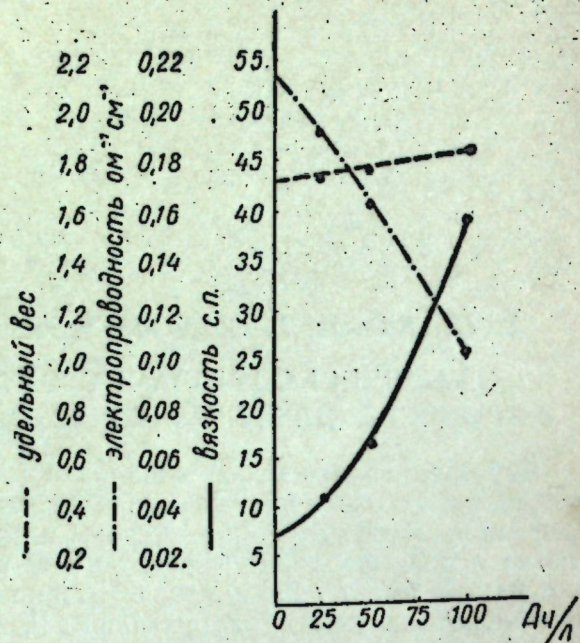


Рис. 1. Изменение физических свойств электролита в процессе электрополировки.

рис. 3 и по микрофотографиям рис. 4, также существенно изменяется. При прохождении 25 ампер-часов на литр раствора электрополирующая способность несколько увеличивается, а при дальнейшей проработке падает. В свежем электролите удовлетворительная полировка имеет место в интервале плотности тока 30—60 А/дм². При прохождении 25 ампер-часов на литр раствора удовлетворительная полировка идет уже при меньшей плотности тока и в более широком интервале 10—80 А/дм². Дальнейшая проработка постепенно выводит электролит из строя.

На рис. 5 представлены поляризационные кривые, полученные для электролитов различной степени проработки.

Сопоставления данных, приведенных на этом рисунке, с данными, представленными микрофотографиями на рис. 4, позволяют сделать заключение о ходе процесса

Анодная плотность тока А/дм ²	Проработка в ампер-часах на 1 литр раствора			
	0	25	50	100
0,5	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
1,0	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]



Рис. 5. Поляризационные кривые, снятые в процессе электрополировки: 1 — исходный электролит, 2 — 25 ампер-часов/л, 3 — 50 ампер-часов/л, 4 — 100 ампер-часов/л.

Число таких выступов, приходящееся на единицу обрабатываемой поверхности, различно в зависимости от плотности тока и от степени проработки электролита. Эти выступы являются основным дефектом электролитической полировки при

Анодная плотность тока A/cm^2	Проработка в ампер-часах на 1 литр раствора			
	0	25	50	100
0,5				
1,0				
1,5				
2,0				
3,0				
5,0				
10,0				
20,0				
30,0				
40,0				
50,0				
60,0				
80,0				
100,0				

Рис. 4. Изменение полирующей способности электролита в процессе электрополировки по результатам микроскопического исследования ($\times 250$).

0 25 50 75 100 А·ч/л.

Рис. 2 Изменение химического состава электролита (в г-нов/л) в процессе электрополировки: 1 — шестивалентный хром, 2 — трехвалентный хром, 3 — железо.

Сопоставления данных, приведенных на этом рисунке, с данными, представленными микрофотографиями на рис. 4, позволяют сделать заключение о ходе процесса электролитической полировки стали в изучаемом электролите.

В свежем электролите, при плотности тока до 3 A/дм^2 , имеет место "черное травление" поверхности. Выравнивание микрорельефа отсутствует. Анодный потенциал не превышает 1,2 вольта. При

плотности тока равной 3 A/дм^2 наступает скачок поляризации, потенциал повышается до 1,9 вольта, черный налет исчезает, но выравнивание микрорельефа еще не имеет места. Только при плотности тока равной 5 A/дм^2 начинается отчетливое сглаживание микрорельефа и появляется блеск. Скачок поляризации связан, очевидно, с образованием у обрабатываемой поверхности вязкой пленки продуктов анодного растворения. В тех же условиях часть продуктов анодного растворения выпадает в твердом виде, образуя своеобразные выступы на поверхности. На микрофотографиях

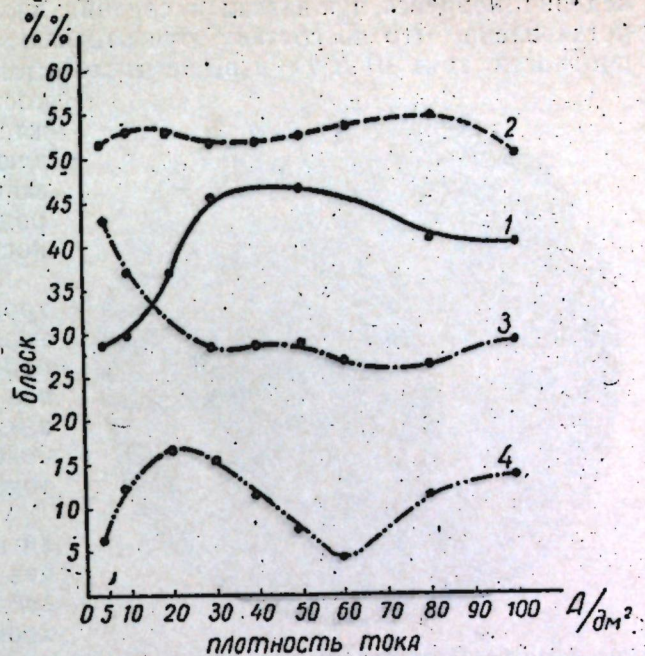


Рис. 3. Изменение полирующей способности электролита в процессе электрополировки по измерению блеска: 1 — исходный электролит, 2 — 25 ампер-часов/л, 3 — 50 ампер-часов/л, 4 — 100 ампер-часов/л.

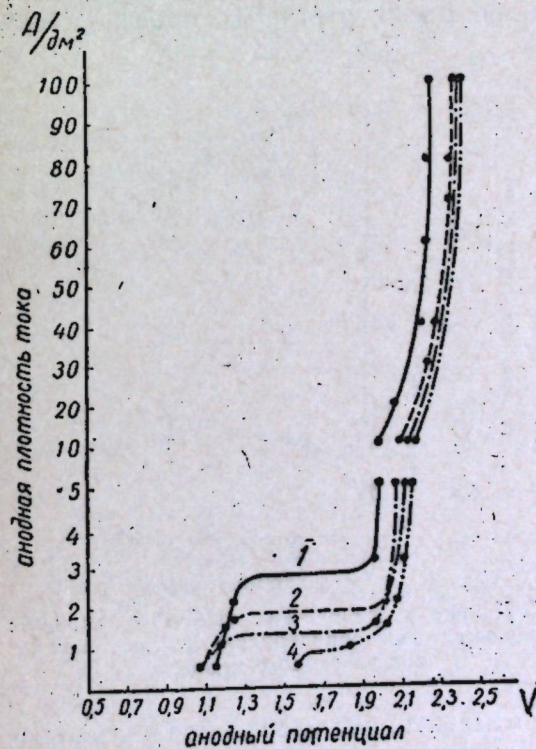


Рис. 5. Поляризационные кривые, снятые в процессе электрополировки: 1 — исходный электролит, 2 — 25 ампер-часов/л, 3 — 50 ампер-часов/л, 4 — 100 ампер-часов/л.

они представлены темными пятнами, имеющими в действительности коричневый оттенок.

Как видно из фотографии на рис. 6, это — небольшие возвышения в форме пирамиды, имеющие вид прозрачной розетки и распределенные более или менее равномерно по всей поверхности. Невооруженным глазом их обнаружить нельзя, хотя всей поверхности они и придают несколько изъязвленный вид.

Они образуются не при всех плотностях тока, а при данной плотности тока — спустя некоторое время от начала процесса обработки. Число таких выступов, приходящееся на единицу обрабатываемой поверхности, различно в зависимости от плотности тока и от степени проработки электролита. Эти выступы являются основным дефектом электролитической полировки при

ведении процесса при низких и средних плотностях тока. Анализом установлено, что по составу они отвечают фосфатам железа. При плотности тока 10 A/дм^2 и выше число выступов на единицу поверхности значительно снижается, но постепенно появляются новые дефекты, связанные с выделением кислорода. Оптимальная плотность тока $40\text{--}50 \text{ A/дм}^2$.

В проработанном электролите ход процесса электролитической обработки в основном сохраняется, но все его стадии, описанные выше, смещаются в область более низких плотностей тока.

Дальнейшие опыты были поставлены для выяснения роли накапливающихся соединений трехвалентного хрома. Для этой цели были приготовлены растворы, содержащие постоянное количество фосфорной кислоты (70% весовых) и пере-

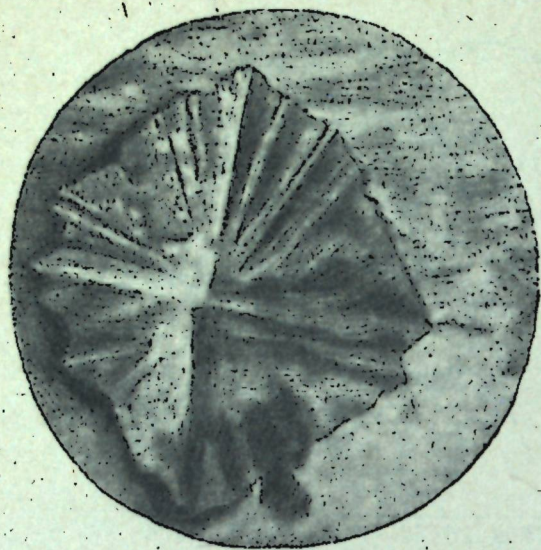


Рис. 6. Микрофотография выступа, образовавшегося на поверхности образца в результате осаждения нерастворимых солей железа ($\times 600$).

менные количества соединений трехвалентного хрома, полученные электрохимическим восстановлением соединений шестивалентного хрома с платиновыми электродами. В этих растворах производилась электролитическая полировка образцов из стали С-50 при тех же условиях, которые описаны в предшествующих опытах. Постоянство концентраций соединений шестивалентного и трехвалентного хрома достигалось путем отделения катодного пространства диафрагмой. Результаты опытов представлены графиками на рис. 7 и 8.

Изменения физических свойств, отвечающие одним и тем же количествам электричества, прошедшим через электролит, проявляются в значительно меньшей степени в присутствии только одного трехвалентного хрома. Следует также отметить, что одинаковое повышение вязкости электролита вызывает одинаковое смещение скачка поляризации в сторону низких плотностей тока, хотя это повышение и вызвано в первом случае одновременным накоплением соединений трехвалентного хрома и соединений железа, а во втором случае

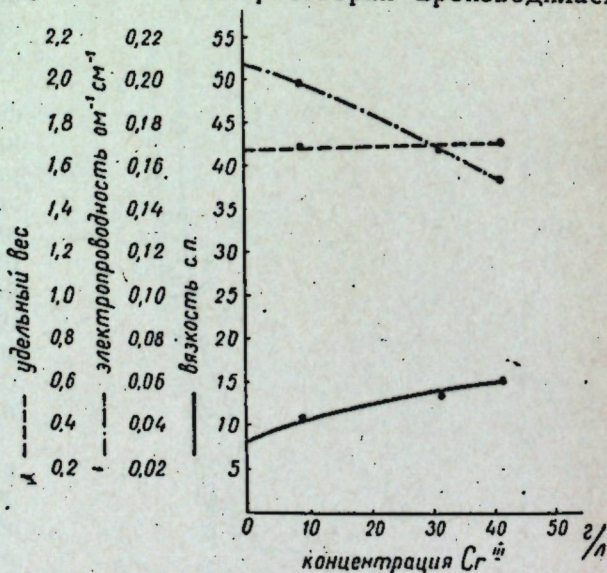


Рис. 7. Изменение физических свойств электролита в процессе электрополировки при накоплении трехвалентного хрома.

только накоплением соединений трехвалентного хрома в количествах, больших, чем в первом случае. Следует, очевидно, сделать вывод, что смещение скачка поляризации определяется в основном изменением вязкости вне зависимости от причин ее вызывающих.

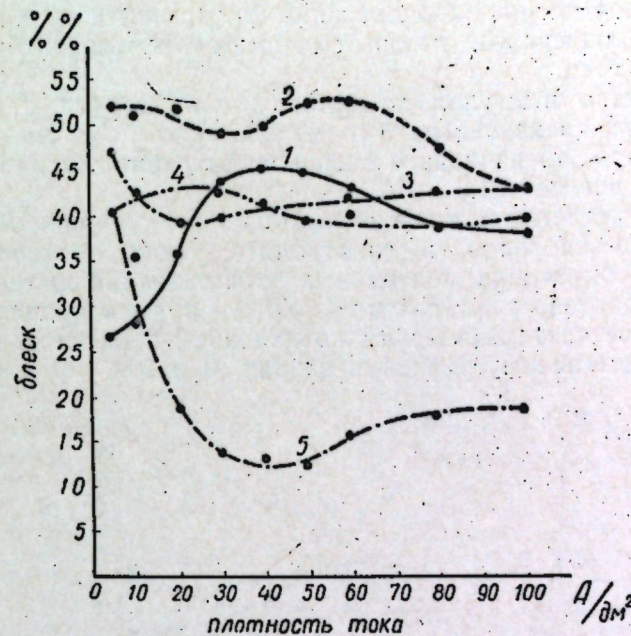


Рис. 8. Изменение полирующей способности электролита в процессе электрополировки по измерению блеска при накоплении трехвалентного хрома: 1—0, 2—9,66, 3—16,44, 4—32,24, 5—41,52 г-ионов/л.

Полирующая способность электролита повышается с увеличением концентрации трехвалентного хрома до 10 г-ионов/л , а далее сначала немного, а потом существенно понижается. Еще удовлетворительная полировка имеет место при концентрации трехвалентного хрома до 32 г-ионов/л (что соответствует отношению трехвалентного

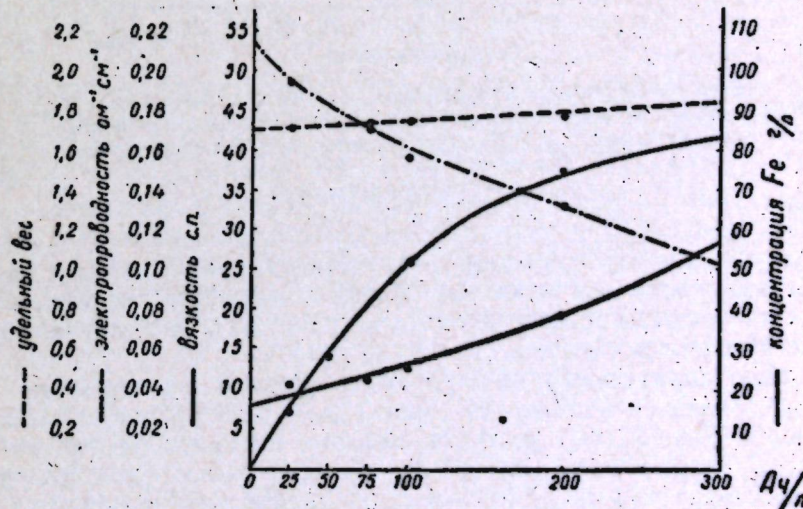


Рис. 9. Изменение физических свойств и химического состава электролита в процессе электрополировки при накоплении соединений железа.

хрома к шестивалентному, равному 0,325) в интервале плотностей тока 30—80 А/дм². Дальнейшее повышение концентрации трехвалентного хрома выводит электролит из строя.

Ход процесса электролитической полировки с закономерным чередованием описанных выше стадий сохраняется и в данных условиях. При повышении концентрации трехвалентного хрома в электролите все описанные стадии смещаются в область более низких плотностей тока.

Количество выступов на единицу поверхности с повышением концентрации трехвалентного хрома примерно до 32 г-ионов/л растет незначительно, но начиная с этой концентрации количество выступов сильно возрастает.

Чтобы установить влияние накопления соединений железа на полирующую способность электролита, были поставлены опыты в условиях сохранения постоянных концентраций хромового ангидрида (электролизер с диафрагмой). Убыль воды в процессе компенсировалась ее систематическим добавлением в раствор. Результаты опытов представлены графиками на рис. 9 и 10.

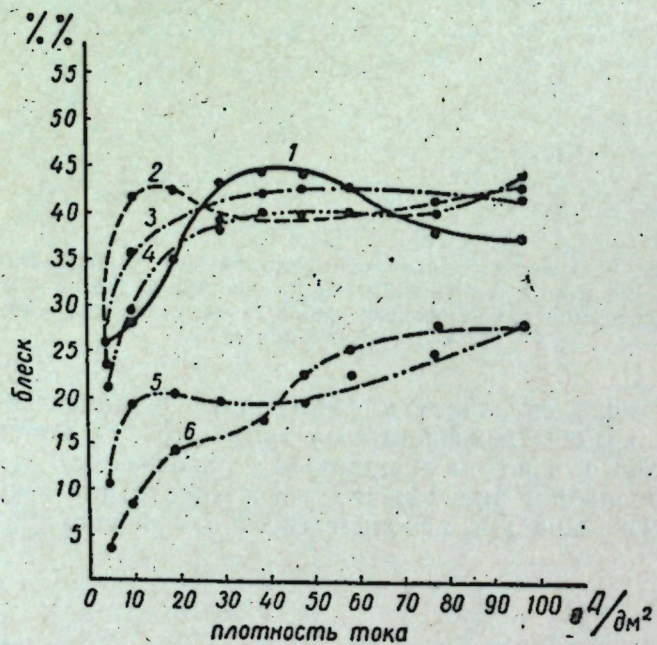


Рис. 10. Изменение полирующей способности электролита в процессе электрополировки по измерению блеска: 1 — исходный электролит, 2 — 25 ампер-часов/л, 3 — 75 ампер-часов/л, 4 — 100 ампер-часов/л, 5 — 200 ампер-часов/л, 6 — 300 ампер-часов/л.

Как показывают приведенные результаты, накопление соединений железа в этих условиях идет более быстрыми темпами, а изменение физических свойств, наоборот, более медленными, чем в опытах, рассмотренных выше.

Удовлетворительная полировка в свежем электролите имеет место в интервале плотностей тока 30—60 А/дм². При прохождении 25 ампер-часов на литр раствора рабочий интервал плотностей тока несколько расширяется (10—80 А/дм²). При дальнейшей проработке он вновь сужается и одновременно смещается в область более высоких плотностей тока. После длительной работы (200—300 ампер-часов на литр раствора) электролит выходит из строя.

Скачок поляризации и следующие за ним различные стадии процесса электролитической обработки по мере проработки электролита закономерно смещаются в область более низких плотностей тока.

Специальными опытами показано, что большое значение для повышения полирующей способности электролита имеет его предварительный прогрев при температуре 80°С в течение 8 часов. Элементарный химический состав и физические свойства электролита при этом заметно не меняются, а полирующая способность растет, в чем можно убедиться по данным, приведенным на рис. 11.

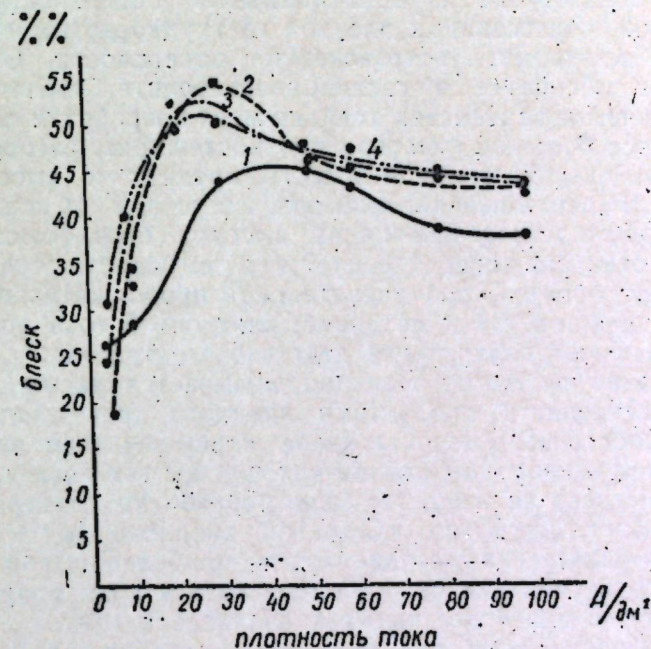


Рис. 11. Изменение полирующей способности электролита в процессе электрополировки по измерению блеска: 1 — исходный электролит, 2 — прогрев 3 часа, 3 — прогрев 8 часов, 4 — прогрев 24 часа.

Отсюда можно заключить, что улучшение полирующей способности электролита в течение первых 25 ампер-часов проработки связано с внутренними изменениями в электролите, вызванными прогревом.

Все изложенные результаты позволяют сделать общее заключение, что условиями, обеспечивающими хорошую полирующую способность электролита, являются его предварительный прогрев при температуре 80°С в течение 8 часов (без изменения концентрации компонентов) и наличие в нем соединений трехвалентного хрома в количестве ~10 г-ионов/л. Это последнее условие может поддерживаться применением диафрагмы, отделяющей катодное пространство. Повышение содержания трехвалентного хрома до 40 г-ионов/л выводит электролит из строя. Накопление соединений железа также приводит к кажущемуся ухудшению полирующей способности электролита, связанному со смещением условий полировки в область высоких плотностей тока, но и это влияние сказывается в первую очередь не непосредственно, а через изменение вязкости.

Обсуждение результатов

Ведение процесса электролитической полировки без отделения катодного пространства диафрагмой очень скоро приводит к потере полирующей способности электролита. Это связано, с одной стороны, с восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный, а с другой стороны, с накоплением солей железа в электролите. Применение диафрагмы приводит к удлинению срока службы электролита в 3—4 раза, соответственно допуская и накопление в нем солей железа. Однако и при этих условиях срок службы электролита остается все же на низком уровне.

Основными причинами вывода электролита из строя являются, во-первых, образование на обрабатываемой поверхности мельчайших выступов, образованных пленкой из труднорастворимых фосфатов железа, во-вторых, растравливание поверхности. Образование выступов при обработке в свежем электролите, имеющее место только при низких плотностях тока, по мере проработки электролита охватывает все больший интервал плотностей тока, распространяясь как в область низких, так и в область средних и высоких плотностей тока. Растравливание, имеющее место при обработке в свежем электролите только при очень высоких плотностях тока, по мере проработки его распространяется и в область средних плотностей. Таким образом, при значительной продолжительности проработки эти два дефекта в интервале плотностей тока до 100 А/дм² целиком подавляют полирующее действие электролита.

Образование выступов, очевидно, вызывается насыщением анодной зоны электролита продуктами анодного растворения. Этому должны способствовать недостаточное перемешивание электролита выделяющимся кислородом при низких плотностях тока и значительный выход металла по току. По мере проработки электролита вязкость его растет, диффузия продуктов анодного растворения затрудняется и насыщение наступает легче (при более низкой плотности тока); по той же причине оно облегчается и в мало проработанных электролитах, но при более высоких плотностях тока.

Из изложенного ясно, что диффузия продуктов анодного растворения из анодной зоны в толщу электролита в процессе электролитической полировки является одним из существенных факторов, отражающихся на ходе этого процесса. Отсюда становится также понятным и описанное выше смещение последовательных стадий этого процесса в область более низких плотностей тока по мере повышения вязкости электролита независимо от того, в результате каких изменений электролита в процессе его проработки произошло изменение вязкости.

Предварительный прогрев электролита улучшает полирующую способность. При наличии определенной концентрации трехвалентного хрома в электролите (в нашем случае ~ 10 г/л, что соответствует отношению $\frac{[Cr(III)]}{[Cr(VI)]} = 0,08$) это влияние проявляется более отчетливо, о чем можно судить по расположению кривых, приводимых на рис. 11. Как видно, кривая 2 расположена выше и рабочий интервал в этих условиях шире.

Выводы

1. Изучены условия изменения состава (шестивалентный и трехвалентный хром, соединения железа) и свойств (электропроводность, вязкость, удельный вес) электролита в процессе электролитической полировки стали.

2. Показано, что решающим фактором, обуславливающим изменение полирующей способности электролита по мере проработки, является изменение его вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Попилов. Технология электрополировки металлов. Машгиз. 1953. Л. Я. Богород, С. Я. Грилихес, Р. С. Арсон. Электролитическое полирование стали. Лениздат. 1951.
2. А. Ш. Валеев. Карточка ТЭКСО № 1800/30, 1949. А. Ш. Валеев. Известия Казанского филиала АН СССР. 1, 75 (1950). Г. С. Воздвиженский. Электрохимическая обработка режущего инструмента. Татгосиздат, 1953.
3. А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук. ЖПХ, 26, 1094 (1952).

А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук

К ВОПРОСУ О ПОВЫШЕНИИ СРОКА СЛУЖБЫ ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ СТАЛИ

Электролитическая полировка является несомненно одним из прогрессивных методов обработки поверхности металлических изделий как в целях достижения необходимой чистоты поверхности, так и в целях ее декоративной отделки. Однако она не может еще получить широкого практического использования в промышленности. Причины к этому разные. Одной из них являются сравнительно малые сроки службы (работоспособность, или живучесть) применяемых для этой цели электролитов при использовании для составления достаточно дефицитных материалов. И проблема повышения срока службы электрополировочных электролитов является одной из актуальных проблем прикладной электрохимии.

Для электролитической полировки стали широко применяются электролиты на основе фосфорной кислоты, серной кислоты и хромового ангидрида. Сроки службы таких электролитов определяются изменением химического состава в процессе полировки: количество свободных кислот убывает, количество нерастворимых и растворимых солей железа увеличивается, соединения шестивалентного хрома частично переходят в соединения трехвалентного хрома. Какое же из указанных изменений состава электролита в основном определяет срок его службы?

В настоящее время принято считать, что наиболее существенным фактором является накопление в электролите соединений железа. В то время как количество свободных кислот и необходимое соотношение соединений шестивалентного и трехвалентного хрома могут в той или иной мере поддерживаться постоянным, путем непрерывной или периодической регенерации, накопление соединений железа идет непрерывно и, в конце концов, выводит ванну из строя. Регенерация электролита в этом случае возможна только при изъятии его из процесса. Процесс регенерации в технологическом отношении является достаточно сложным [1].

Практически срок службы электролита для электролитической полировки стали не превышает 100—150 ампер-часов на литр раствора. Сотрудниками Казанского филиала Академии наук СССР предложен и внедрен в промышленность электролит на основе фосфорной кислоты и хромового ангидрида [2]. Этот электролит обладает рядом преимуществ перед электролитами на основе фосфорной кислоты, серной кислоты и хромового ангидрида. К числу их относится лучшая полирующая способность и большая рассеивающая способность [3]. Как показывают результаты экспериментальной работы,

тот электролит отличается также и значительно большим сроком службы. Полирующая способность данного электролита сохраняется при прохождении через него 700 и более ампер-часов на литр раствора. Повышенный срок службы двухкомпонентного фосфорно-хромового электролита и определяющие его условия были установлены в результате специальной экспериментальной работы, данные которой, наряду с технологическими рекомендациями, и излагаются в настоящей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как было установлено в нашей лаборатории [4], накопление соединений железа приводит к кажущемуся ухудшению полирующей способности электролита, связанному со смещением условий полировки в область высоких плотностей тока. Это влияние сказывается, в первую очередь, не непосредственно, а через изменение вязкости. Это обстоятельство и позволяет наметить условия, при которых срок службы электролита может быть значительно повышен, несмотря на накопление в нем значительных количеств соединений железа.

Для изыскания этих условий были поставлены опыты с электролитом, имеющим оптимальную концентрацию необходимых компонентов. Для этого исходный электролит, содержащий

ортофосфорной кислоты — 70%,
хромового ангидрида — 14%,
воды — 16%,

был прогрет в течение 8 часов при 80° и далее проработан с платиновыми электродами* до содержания соединений трехвалентного хрома в количестве 12,5 г-ионов/л. После этого катодное пространство отделялось диафрагмой.

В этом электролите обрабатывались образцы из углеродистой стали марки С-50 при температуре 80° в широком интервале плотностей тока. Проработка электролита достигла 700 ампер-часов на литр раствора. Полирующая способность электролита контролировалась измерением блеска (зеркального отражения) обработанных образцов на блескомере с фотоэлементом, а также визуальным и микроскопическим наблюдением с фиксацией на микрофотографиях. Изменения физических свойств электролита (электропроводности, вязкости и удельного веса) и его химического состава (шестивалентный и трехвалентный хром, соединения железа) определялись по принятым для этих целей методам.

Изменение химического состава электролита по мере проработки представлено кривыми на рис. 1, изменение физических свойств — на рис. 2, а изменение полирующей способности — на рис. 3.

В свежем электролите удовлетворительная полировка имеет место в интервале плотностей тока 10—80 А/дм². Но после прохождения 50 ампер-часов на литр раствора, рабочий интервал смещается в область высоких плотностей тока. Так, после прохождения 100 ампер-часов на литр раствора нижний предел рабочей плотности тока поднимается до 100 А/дм², а после 200—300 ампер-часов до 130 А/дм². Этот подъем является предельным. Начиная с 300 ампер-часов рабочий интервал вновь смещается в область меньших плотностей тока; так, при 500 ампер-часах нижний предел лежит уже при 90—100 А/дм², а при 700 ампер-часах — при 60—70 А/дм². Та-

* Можно проработать с другими нерастворимыми электродами.

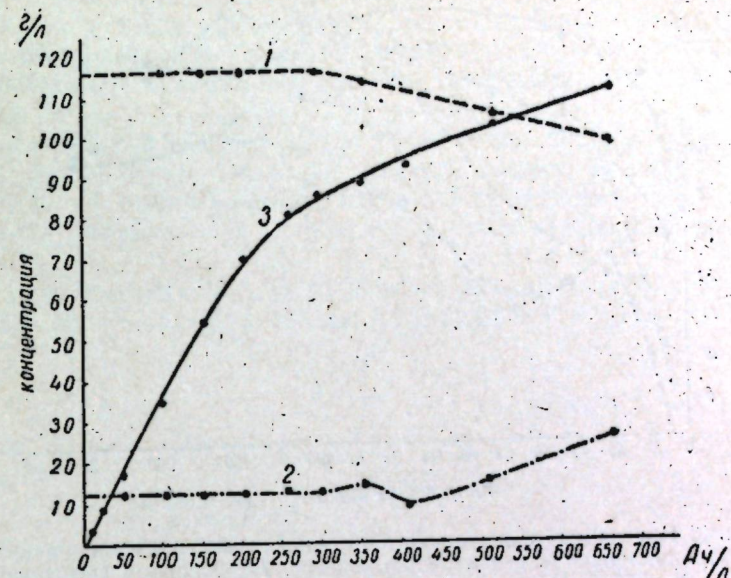


Рис. 1. Изменение химического состава электролита в процессе электрополировки: 1 — шестивалентный хром г-ион/л, 2 — трехвалентный хром г-ион/л, 3 — железо г-ион/л.

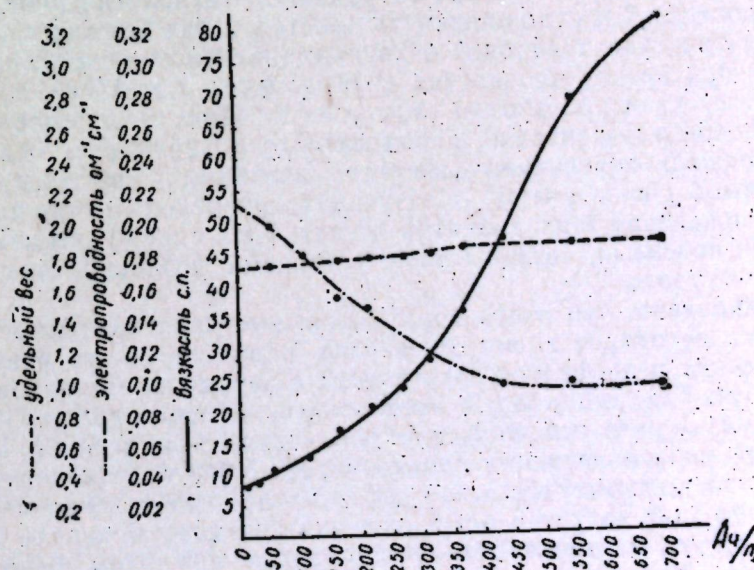


Рис. 2. Изменение физических свойств электролита в процессе электрополировки.

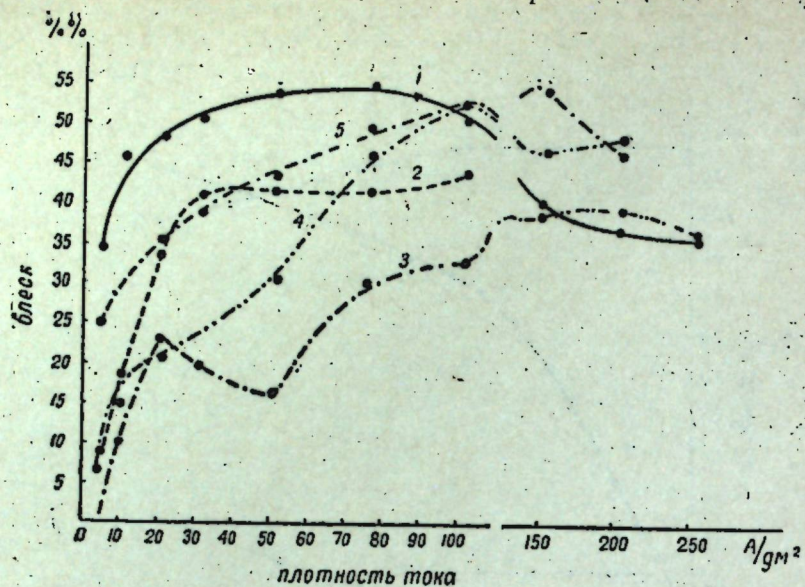


Рис. 3. Изменение полирующей способности электролита в процессе электрополировки по измерению блеска: 1 — исходный электролит, 2 — 103 а-ч/л, 3 — 316 а-ч/л, 4 — 536 а-ч/л, 5 — 700 а-ч/л.

ким образом, накопление соединений железа, вопреки сложившимся представлениям, не является вредным, а при известных условиях может становиться даже фактором положительным. Для этого необходимо найти способ понижения оптимальных плотностей тока в интервале проработки электролита от 150 до 350 ампер-часов/л, ибо очень высокие плотности тока затрудняют технологическое оформление процесса. Такая возможность имеется, и она связана с тем, что электролитическая полировка в двухкомпонентном электролите возможна и при низких плотностях тока от 5 до 1,5 А/дм² в зависимости от степени проработки электролита. При этом имеет место значительное выравнивание шероховатости поверхности, осложняющееся, однако, появлением дефектов, связанных с выпадением нерастворимых солей железа, образующих микроскопические выступы. Однако появление этих дефектов может быть предотвращено следующими приемами, связанными с условиями возникновения и развития выступов.

Установлено, что очаги образования выступов возникают только спустя некоторое время от начала процесса, в то время как выравнивание рельефа идет практически с первых же моментов включения тока. Так, например, в электролите, проработанном 150 ампер-часами на литр раствора, при плотности тока равной 5 А/дм² очаги выступов появляются только через 15 минут. Следовательно, первым приемом для устранения дефектов при использовании низких плотностей тока является относительная кратковременность процесса, но для удовлетворительной полировки при этом необходима тщательная подготовка поверхности, а последняя приводит к тому, что очаги выступов появляются уже только при продолжительной полировке. Таким образом при очень тонкой подготовке поверхности можно полировать при низких плотностях тока.

Установлено далее, что скорость возникновения очагов выступов уменьшается по мере повышения плотности тока и начиная с некоторых средних ее значений очаги выступов не возникают совсем. Хотя полировка при этой плотности тока может и не иметь

места, но непродолжительно обработанная по такому режиму поверхность может в дальнейшем обрабатываться длительное время при низкой плотности тока без образования очагов выступов. Таким образом, вторым приемом устранения дефектов является применение комбинированного метода обработки при двух плотностях тока: сначала при некоторых средних значениях, затем при низкой плотности.

Использование такого комбинированного метода при средних степенях проработки позволяет эксплуатировать электролит без регенерации до очень высоких степеней проработки (700 ампер-часов на литр раствора), не прибегая к очень высоким плотностям тока.

Для характеристики условий комбинированной электролитической полировки могут служить данные, помещенные в таблице 1.

Таблица 1

Проработка электролита в ампер-часах на литр	Режим обработки	
	плотность тока в А/дм ²	время в минутах
150	75	5
	5	30
150	50	10
	5	30
150	50	5
	5	15
200	75	6
	2	30
250	75	4
	2	30
300	75	3
	1,5	25
300	100	2
	1,5	20

Приведенные данные показывают, что комбинированный метод может быть использован при проработке электролита до 300 ампер-часов на литр раствора. При более продолжительных проработках понижение оптимальной плотности тока возможно другими приемами.

Опытами установлено, что перемешивание электролита и высокая температура понижают оптимальную плотность тока у долго работающих электролитов (долго работающий электролит не разлагается при той температуре, при которой разлагается свежий, в связи с чем расширяется рабочий интервал температур). Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 4 и 5. В электролите, после проработки 316 ампер-часов на литр без перемешивания при плотности тока 100 А/дм², блеск образца равен 33% и полировки нет, тогда как при перемешивании блеск равен 45% и имеет место удовле-

творительная полировка. Вообще вся кривая блеска как бы целиком смещается в область меньших плотностей тока. Подобное смещение имеет место и при применении более высоких температур.

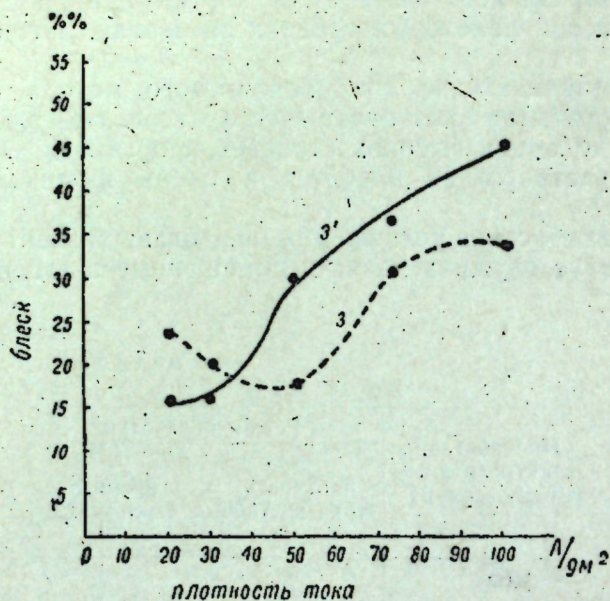


Рис. 4. Влияние перемешивания электролита на полирующую способность его: 3 — электролит после проработки 316 а-ч/л без перемешивания, 3' — тот же электролит с перемешиванием.

Проработка электролита до 700 ампер-часов на литр раствора при накоплении железа 114 г/л не является еще пределом, опреде-

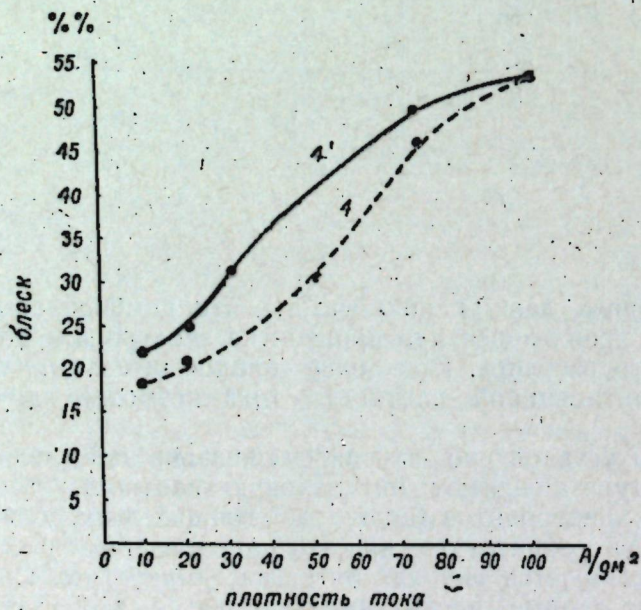


Рис. 5. Влияние температуры на полирующую способность электролита: 4 — электролит после проработки 536 а-ч/л, температура 80°, 4' — тот же электролит, температура 113°.

ляющим срок службы электролита. Он может эксплуатироваться и дальше без значительного ухудшения полирующих свойств.

При большой вязкости электролита нерастворимые соединения железа некоторое время остаются взвешенными в нем и лишь спустя некоторое время частично оседают на дно ванны. Это позволяет удалить осадки декантацией.

Обсуждение результатов

На основе данных, полученных в нашей лаборатории [4], можно считать установленным, что изменения в ходе процесса электролитической полировки стали в двухкомпонентном электролите в основном определяются изменениями вязкости вне зависимости от вызывающих их причин химического характера. И это вполне закономерно для процессов в электролитах с небольшой степенью проработки, где химические изменения несоизмеримо малы по своему значению, чем соответствующие изменения вязкости.

Иначе обстоит дело в электролитах со значительной степенью проработки (выше 300 ампер-часов на литр раствора). Здесь химические изменения, связанные с накоплением новых продуктов, начинают уже играть значительную роль. И первым следствием этого является смещение электролитической полировки в область меньших плотностей тока. Одновременно с этим сужается интервал плотностей тока, отвечающий образованию выступов, и он перемещается также в область низких плотностей тока. Эти изменения находятся в антибатной зависимости по отношению изменений вязкости в тех же условиях проработки электролита.

Такое изменение могло произойти только в результате накопления солей железа в электролите, и, следовательно, в противоположность сложившемуся представлению [5] эти соединения не только не ухудшают, но могут и улучшать полирующие свойства электролита.

В чем может заключаться механизм действия соединений железа на полирующие свойства электролита, пока еще не установлено. Но некоторый свет может пролить в этом направлении установленный нами факт выпадения однозамещенного фосфата железа из электролита после проработки 300 ампер-часами на литр раствора. Этому моменту отвечает и начало понижения оптимальной плотности тока, необходимой для электролитической полировки. В электролите в этих условиях остается в основном двухзамещенный фосфат.

Сложившиеся представления об отрицательной роли соединений железа в электрополировочном электролите основаны на очевидном недоразумении. Дело в том, что смещение условий электролитической полировки в область высоких плотностей тока по мере проработки электролита неправильно расценивается как прекращение полировки. Кроме того, это смещение также совершенно неправильно рассматривается как результат накопления соединений железа, а не как результат повышения вязкости электролита.

На основании вышеизложенных экспериментальных данных могут быть рекомендованы следующие условия для электролитической полировки стали в производственных условиях:

Свежеприготовленный электролит состава
 ортофосфорной кислоты (в расчете на 100%-ую) — 70%
 хромового ангидрида — 14%
 воды — 16%

прогревается в течение 8 часов при температуре 80°С. Одновременно часть шестивалентного хрома около 10—12 г/л электролитически переводится в трехвалентный. Состав полученного при этом электролита должен быть следующий:

ортофосфорной кислоты ~ 1230 г/л
шестивалентного хрома ~ 120 г-ион/л
трехвалентного хрома ~ 10—12 г-ион/л

Удельный вес электролита при 80°С — 1,72. Полировку следует вести с отделением катода пористой перегородкой. По мере проработки электролита режим полировки изменяется согласно данным, приведенным в таблице 2.

Таблица 2

Количество пропущенного электричества А·час/л	Удельный вес электролита	Вязкость электролита при 80°С	Концентрация Fe ⁺⁺⁺ г-ион/л	Режим полировки		
				температура °С	анодная плотность тока А/дм ²	время обработки мин.
0—50	1,72—1,735	8,5—10,0	0—20	75—80	20—100	20—5
50—100	1,735—1,750	10,0—12,5	20—38	.	30—100	15—5
100—200	1,750—1,780	12,5—20,0	38—71	.	100—200	5—3
200—300	1,780—1,800	20,0—27,5	71—88	80—90	130—250	5—3
350—500	1,820—1,840	35,0—65,0	90—105	80—100	100—200	6—4
500—700	1,840	65,0—80,0	105—115	80—120	60—150	10—5

В случае применения электролита, проработавшего 150—350 А·час/л, с целью понижения оптимальных плотностей тока, следует пользоваться комбинированным методом по данным, приведенным в таблице 1, а при более продолжительных проработках применять перемешивание и высокие температуры (таблица 2).

Выводы

1. Показано, что срок службы электрополировочного электролита на основе фосфорной кислоты и хромового ангидрида может быть доведен до 700 ампер-часов на литр раствора (и выше) без заметного ухудшения полирующей способности.

2. Показано, что установившееся представление об отрицательной роли соединений железа в процессе проработки электролита лишено оснований.

3. Даны рекомендации для технологического использования электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Федотьев, Е. Г. Круглова, С. Я. Грилихес. ЖПХ, 27, 157 (1954).
2. А. Ш. Валеев. Карточка ТЭКСО № 1300/30, 1949. А. Ш. Валеев. Известия Казанского филиала АН СССР, 1, 75 (1950). Электрохимическая обработка режущего инструмента. Под редакцией Г. С. Воздвиженского. Оборонгиз. 1953. Снятие заусенцев электрохимическим раствором. Под редакцией Г. С. Воздвиженского. Оборонгиз, 1953. Г. С. Воздвиженский. Электрохимическая обработка режущего инструмента. Татгосиздат. 1953.
3. А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук. ЖПХ, 26, 1094 (1952).
4. А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук. В настоящем выпуске, стр. 63.
5. В. И. Лайнер. Электрохимическая полировка и травление металлов. Машгиз. 1947. Л. Я. Богорад, С. Я. Грилихес, Р. С. Арсон. Электрохимическое полирование стали. Лениздат. 1951. Л. Я. Поплов. Технология электрополирования металлов. Машгиз. 1953. Н. П. Федотьев, Е. Г. Круглова, С. Я. Грилихес. ЖПХ, 27, 157 (1954).

Л. Г. Берг, С. Г. Ганелина

О ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА ДОЛОМИТА

Изучением процесса обжига доломита занимались в Советском Союзе в основном в 1930—1935 гг.

Проводились работы по получению магнезиального цемента из доломитов Щелковского, Изварского и Арчединского месторождений. Однако доломит, несмотря на свою широкую распространенность, не используется в настоящее время для получения магнезиального цемента. Причиной является невысокое качество получаемого цемента на базе каустического доломита. Объяснением этому может быть то, что обожженный доломит содержал окись кальция в количестве большем, чем допускается по техническим условиям.

Целью нашей работы было выяснить условия обжига доломита для получения обожженного продукта, по возможности не содержащего окиси кальция. Кроме того, мы поставили себе задачу выяснить условия перехода активной формы окиси магния обожженного продукта в неактивную.

В качестве метода исследования нами была применена термография, позволяющая объективно судить о фазовом составе обожженного продукта. Для обжига был взят доломит Печищенского месторождения ТАССР.

Анализ его показал следующий состав:

MgCO₃ — 39,35%
CaCO₃ — 58,82%
Полуторные окислы — 1,44%
Нераствор. остаток — 0,84%
Хлориды отсутствуют.

Обжиг доломита проводился как на воздухе при температурах от 500 до 800° через каждые 50°, так и в атмосфере углекислого газа от 600 до 800°.

Доломит, измельченный до тонкого порошка, выдерживался в тигельной печи при заданной температуре определенное время (обычно 1 час). В случае обжига на воздухе выделяющийся во время опыта CO₂ отсасывался из печи с помощью водоструйного насоса. После обжига образец выдерживался под водой в течение 24 часов. Это время оказалось достаточным, чтобы MgO и CaO превратились в соответствующие гидроксиды. Затем образец помещался в сушильный шкаф при 100° для удаления свободной воды. Полученные таким образом препараты подвергались термографическому анализу.

В результате проведенных опытов было установлено, что уже при 650° происходит незначительное разложение доломита. На это указывает появляющийся на термограмме эндотермический эффект обезвоживания $Mg(OH)_2$ при 380° (рис. 1).

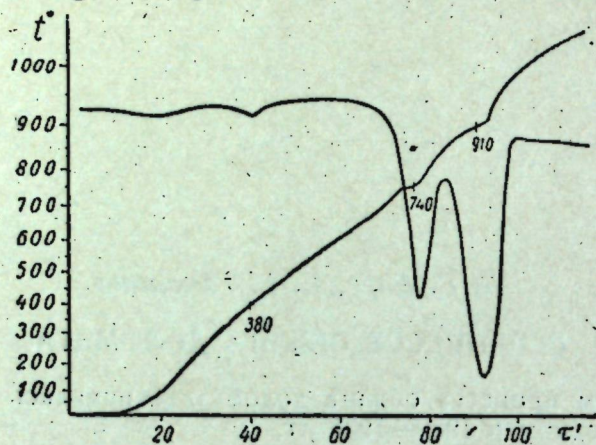


Рис. 1.

Однако при этой температуре обжиг идет медленно и остается много неразложенного доломита.

Если же обжигать доломит при $700-750^{\circ}$, то распад его протекает значительно быстрее. Полнота обжига зависит здесь от продолжительности его. С другой стороны, длительный обжиг ведет к диссоциации $CaCO_3$, так как по окончании диссоциации $MgCO_3$ парциальное давление CO_2 в атмосфере печи резко падает и создаются благоприятные условия для диссоциации $CaCO_3$. Поэтому, чем дольше проводится обжиг, тем больше возможность появления окиси кальция, что и наблюдалось в наших опытах.

Например, обжиг при 700° в течение 1 часа приводил к заметному разложению $CaCO_3$ (рис. 2), так как содержание CO_2 в атмо-

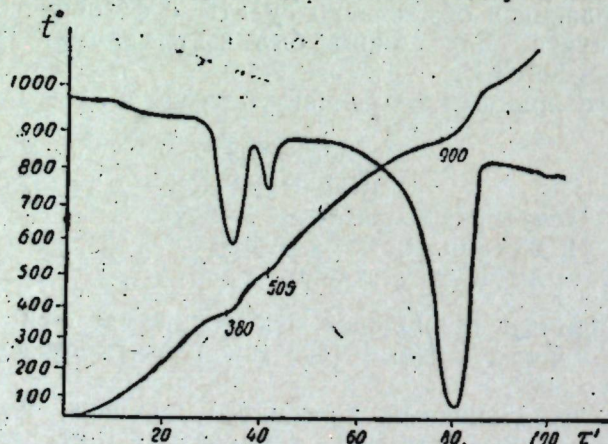


Рис. 2.

сфере печи было меньше 2,9 объемных %. Данные относительно необходимого содержания CO_2 в атмосфере печи для предупреждения диссоциации $CaCO_3$ были нами рассчитаны, исходя из литературных данных о зависимости давления диссоциации $CaCO_3$ от температуры (табл. 1).

Таблица 1.

$t^{\circ}C$	Давление диссоциации $CaCO_3$ мм рт. ст.	Объемн. % CO_2 в воздухе, соответствующий парциальному давлению, равному давлению диссоциации $CaCO_3$
900	760	100
860	390	30
827	260	20
777	100	13,2
750	63,2	8,5
700	22,2	2,9
667	10,0	1,3
650	7,0	0,92
600	1,7	0,3
590	1,0	0,12

Окись кальция может получаться и при малой длительности обжига, если высока температура обжига и обеспечивается хорошая вентиляция печи. Однако при этом часть доломита остается неразложенной. Таким образом, продукт может содержать MgO , CaO , неразложенный доломит и $CaCO_3$. Много окиси кальция в обожженном доломите может получиться при длительном обжиге его. Так, большое количество окиси кальция получается, если доломит обжигать при 700° в течение 3 часов (рис. 3).

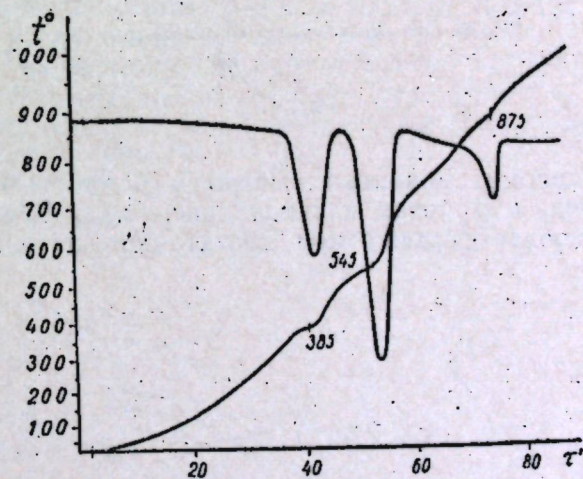


Рис. 3.

Таким образом, данные, полученные нами по обжигу доломита на воздухе, показывают, что температуры и продолжительность обжига, предлагаемые рядом авторов [1], [2], [3], [4], для получения каустического доломита неприемлемы, так как при этих условиях будет происходить диссоциация $CaCO_3$ в больших количествах. Удовлетворительный же обжиг можно получить в очень узком интервале температур $650-700^{\circ}$.

Обжиг доломита в атмосфере углекислого газа проводился в горизонтальной трубчатой печи.

Доломит помещался в кварцевую трубку диаметром 20 мм. Углекислый газ пропусклся из баллона через промывную склянку,

наполненную водой, непрерывным потоком в течение всего опыта. Дальнейшая обработка осуществлялась по способу, описанному выше. Проведенные таким образом опыты показали, что в атмосфере углекислого газа до 650° разложение доломита почти не наблюдается (рис. 4).

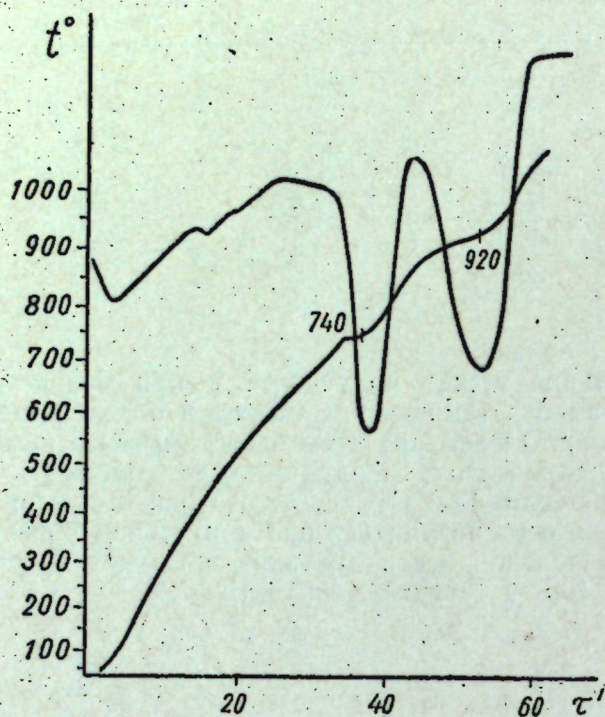


Рис. 4.

При 700° доломит довольно быстро и полностью разлагается на окись магния и карбонат кальция (рис. 5). Образование окиси кальция не наблюдается даже при достаточно длительном обжиге

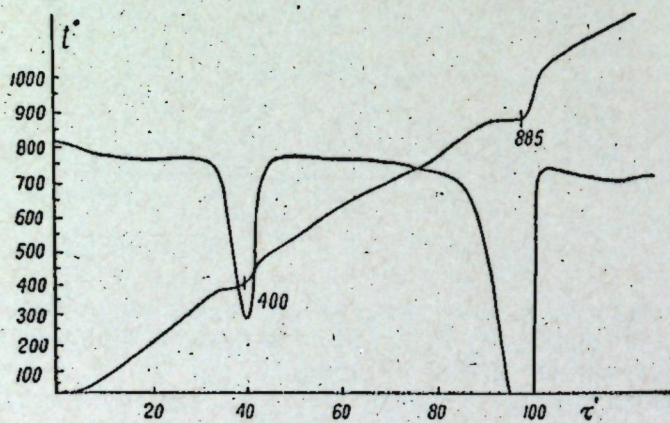


Рис. 5.

(3 ч.), вследствие большого парциального давления CO_2 над образцом. Интервал температур обжига расширялся от 650 до 750° . Следовательно, полуобожженный доломит, не содержащий CaO , можно получить не снижая температуру обжига его.

В литературе имеются указания относительно влияния некоторых солей щелочных металлов на температуру диссоциации карбонатов, а также на температуру распада доломита.

Исследованиями одного из нас [5] было показано, что добавки уже в $0,05$ — 1% нитратов, хлоридов, карбонатов, ацетатов K и Na резко снижают температуру распада доломита.

З. Г. Гильденберг [6] изучал влияние поваренной соли на температуру распада доломита. По его мнению, щелочной и краснопресневый доломиты можно обжигать в присутствии 1% NaCl при 700 — 750° .

П. П. Будников и Д. П. Бобровник [7] установили, что примеси поваренной соли влияют на ход декарбонизации доломита. Но авторы, используя метод потери веса, не установили оптимальной температуры обжига доломита с целью получения каустического доломита хорошего качества. Они также не установили — происходит ли при этом диссоциация только MgCO_3 или одновременно разлагается и CaCO_3 . Поэтому представляло интерес применить термографический метод для изучения влияния поваренной соли на процесс разложения доломита и установить целесообразность введения добавок при технологическом процессе полуобжига.

Нами был изучен распад доломита с добавкой 1% NaCl по отношению к весу доломита при 500 , 550 , 600 , 650 , 700 , 750 , 800° на воздухе и с 600 по 800° через каждые 50° в атмосфере углекислого газа. Обычно навеска доломита замачивалась раствором NaCl таким образом, чтобы количество соли по отношению к весу доломита было равно 1% , далее высушивалась в сушильном шкафу и прокаливалась при заданной температуре определенное время. Обожженный доломит отмывался водой от избытка соли до исчезновения реакции на Cl^- , так как присутствие соли в образце в дальнейшем отразилось бы на термограмме, снова влияя на процесс термического разложения. Отмытый доломит выдерживался под водой в течение суток, высушивался в сушильном шкафу и подвергался термографическому анализу.

В результате опытов оказалось, что в присутствии 1% NaCl уже при 500 — 550° доломит начинает заметно разлагаться. При 650° распад доломита до $\text{MgO} + \text{CaCO}_3$ заканчивается полностью (рис. 6).

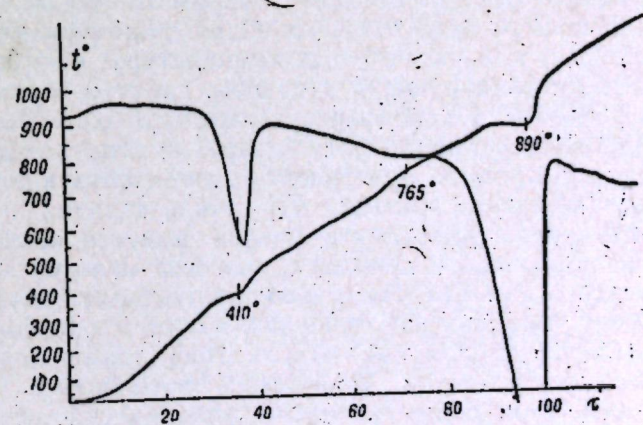


Рис. 6.

Нагревая доломит с примесью 1% NaCl при температурах выше 650° (700 — 800°), мы обнаружили, что одновременно с распадом доломита происходит и диссоциация кальцита. Кроме того, величина

Эндотермического эффекта обезвоживания $Mg(OH)_2$ уменьшается, так как при таком обжиге образуется частично периклазовая структура окиси магния, которая не гидратируется. При обжиге доломита с добавкой 1% $NaCl$ при 700, 750, 800° в атмосфере углекислого газа, нами было замечено, что величина эндотермического эффекта распада гидроокиси магния (при одинаковых навесках образца) уменьшается по мере повышения температуры, а при 800° этот эффект совершенно исчезает. Окись магния здесь полностью переходит в негидратирующуюся форму (периклазовую структуру) (рис. 7). Это

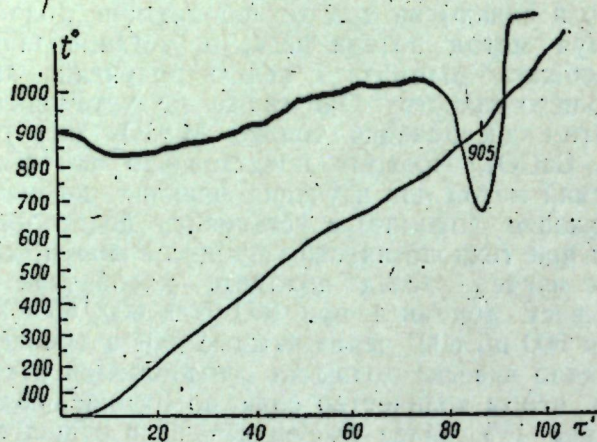


Рис. 7.

свойство может быть использовано при получении намертво обожженного металлургического доломита, так как для этого достаточно вести обжиг при 750—800° вместо 1100—1200°.

Полученные лабораторные данные относительно обжига доломита были нами проверены в полузаводском масштабе. Куски доломита Печищенского месторождения размером 15—20 см обжигались в напольной печи в течение 10 часов. Слой доломита был уложен поверх известняка, т. е. в зоне, где температура не могла превысить 700—750°. Диссоциирующий в нижних слоях известняк обеспечивал обжиг доломита в атмосфере углекислого газа. После извлечения из печи доломит размалывался в шаровой мельнице до тонкости помола цемента. Порошок просеивался через сито в 900 отв/см². Термографический анализ показал, что окись кальция в каустическом доломите совершенно отсутствует, а имеется незначительное количество необожженного доломита, который мало влияет на качество доломитового цемента. Из такого продукта мы готовили магниезиальный цемент, затворяя каустический доломит раствором хлористого магния 22°Вé. В качестве наполнителя применялся вольский песок или древесные опилки. Последние просеивались через сито с отверстиями в 2,5 мм. Были проведены механические испытания такого цемента. Для испытания прочности образца на сжатие приготавливались кубики размером 7×7×7 см, а на растяжение — стандартные восьмёрки. Начало схватывания цемента не ранее 30 мин., конец схватывания не позднее 3—4 часов.

Результаты механических испытаний каустического доломита через 7 дней после затворения приведены в таблице 2.

Таблица 2

Отношение каустического доломита к наполнителю (по объему)	Предельная прочность при сжатии в кг/см ²	Предельная прочность при растяжении в кг/см ²
Доломит	266,6	35
Доломит + опилки 1:1	45,0	12,71
Доломит + опилки 2:1	163,3	29,0
Доломит + песок 2:1	208,8	29,47
Доломит + песок 1:1	145,6	20,38

Как видно из таблицы 2, прочность цемента из каустического доломита, полученного в напольной печи, значительно превышает данные, приведенные в литературе для доломитового цемента. Это можно объяснить полным отсутствием окиси кальция в обожженном продукте, что обычно не удавалось достичь. Наличие же необожженного доломита почти не влияет на механические свойства цемента.

Выводы

1. Проведенные исследования обжига Печищенского доломита показали, что на воздухе удовлетворительные результаты обжига можно получить лишь при 650—700°.

В атмосфере углекислого газа разложение доломита происходит довольно быстро при 700—800°, причем окись кальция в полуобожженном продукте отсутствует.

2. Исследования обжига доломита с добавкой 1% $NaCl$ показали, что в присутствии такого количества поваренной соли доломит начинает заметно разлагаться уже при 500—550°. При 650° распад доломита до $MgO + CaCO_3$ заканчивается полностью. В атмосфере углекислого газа при температурах выше 700° MgO обожженного продукта быстро переходит в периклазовую структуру.

3. Для получения высококачественного каустического доломита обжиг необходимо проводить по принципу прямотока, обеспечивающего большое процентное содержание CO_2 как в процессе обжига, так и в процессе охлаждения продукта, что легче всего можно осуществить в трубчатых печах. Однако получение высококачественного каустического доломита не исключается и в печах других конструкций, где можно обеспечить в течение всего обжига достаточное содержание CO_2 в печи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Липшиц. Журн. строит. матер., 1935, 4, 28.
2. А. В. Мишке. Журн. строит. матер., 1934, 6, 23.
3. Б. К. Бугкевич. Журн. строит. матер., 1933, 2—3.
4. Н. Н. Михайлов. Журн. строит. матер., 1932, 8, 51.
5. Л. Г. Берг. ДАН СССР, 38, 1 (1943).
6. З. Г. Гильденберг. Сборн. раб. по местн. строит. матер., 43 (1948).
7. П. П. Будников и Д. П. Бобровник. Журн. прикл. химии, 11, 7—8 (1938).

Л. Г. Берг, С. Г. Ганелина

К ВОПРОСУ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ СУЩНОСТИ ТВЕРДЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА

Со времени открытия магнезиального цемента было известно, что свободная окись магнезия может твердеть в смеси с раствором хлористого магнезия.

Сорель [1] (1867) объяснил явление отвердевания образованием особых соединений воды, окиси магнезия и хлористого магнезия, известных под названием „оксихлоридов магнезия“.

Бэндер [2] исследовал затвердевшие образцы цемента, приготовленные из чистых окиси магнезия и хлористого магнезия. Полученный по его данным оксихлорид имел состав $MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 17H_2O$.

Краузе [3] полагал, что получил синтетически оксихлорид состава $MgCl_2 \cdot 10MgO \cdot 14H_2O$.

Андрэ [4] описал оксихлорид состава $MgCl_2 \cdot MgO \cdot 16H_2O$. Он же впервые указал, что оксихлорид разлагается не только водой, но и спиртом.

Более детально описал свойства оксихлорида Ларман [5], который также указывал, что оксихлорид разлагается водой и 96-градусным спиртом, но не разлагается абсолютным спиртом, эфиром, глицерином, аммиаком и пиридином. Вышеупомянутый автор нашел, что при нагревании оксихлорид $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 7H_2O$ разлагается с образованием $MgO \cdot \frac{1}{2}H_2O$, выделением воды и соляной кислоты. Сравнительно недавно оксихлориды состава $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ были получены синтетически Вольф и Вальтер-Левин [6].

Твердение магнезиального цемента в условиях близких к практике изучалось А. А. Байковым [7]. Он объяснял процесс твердения каустического магнезита, замешанного на растворе хлористого магнезия, не образованием оксихлорида, а просто гидратацией окиси магнезия, т. е. $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$. По мнению А. А. Байкова, хлористый магнезий способствует выделению гидроокиси магнезия, так как последняя менее растворима в хлориде, чем окись магнезия. Он же подтверждает свое мнение следующими положениями:

1. Предварительно гидратированная окись магнезия, замешанная с раствором хлористого магнезия, не показывала никаких признаков твердения.

2. Каустический магнезит должен затвердеть и без хлористого магнезия, если его затворять на крепких растворах других солей, которые могут давать концентрированные растворы подобно $MgCl_2$. Каустический магнезит, затворенный на растворах нитратов кальция и магнезия, хорошо затвердевал.

3. При действии воды на отвердевшую массу весь хлористый магний уходит в раствор. Такое же действие оказывает и спирт.

Шелягин [8] считает, что при твердении каустического магнетита, замешанного на хлористом магнии, наряду с образованием гидрата окиси магния имеет место и образование оксихлорида $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 6H_2O$. В состав затвердевшей массы входит $nMgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 6H_2O + mMg(OH)_2 + qH_2O$.

По мнению Журавлева [9], в первый период твердения образуется только гидроокись магния. Образование оксихлорида, которое он считает явлением второстепенным, происходит лишь в присутствии большого количества хлористого магния. Автор записал кривую нагревания цемента, приготовленного из окиси магния и раствора хлористого магния $MgO - MgCl_2 - H_2O$. Тесто затвердевало в течение 28 дней. На этой кривой Журавлев отмечал остановки при 388° , 530° и 694° , причем эффект при 388° он относит к диссоциации $Mg(OH)_2$. При 530° , по его мнению, происходит диссоциация незначительных примесей $Ca(OH)_2$, а при 694° происходит диссоциация небольших количеств $MgCO_3$.

Как видно из вышесказанного, мнения относительно твердения каустического магнетита, замешанного на растворе хлористого магния, разноречивы. Наши предварительные опыты по твердению доломита, замешанного на растворе хлористого магния, показали, что процесс твердения должен быть связан именно с образованием оксихлоридов.

Целью нашей работы было более детальное изучение этого процесса для получения однозначного ответа.

Полуобожженный доломит имеет то же активное начало, что и каустический магнезит, т. е. MgO ; $CaCO_3$ является лишь наполнителем. Поэтому все исследования мы проводили с окисью магния.

Препарат Ленинградского реактивного завода „Красный химик“ прокаливался при 400° в течение 2 часов, чтобы продиссоциировали все возможные примеси карбонатов. Были приготовлены образцы цемента из MgO и водных растворов $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в соотношениях:

- $MgO : MgCl_2 \cdot 6H_2O$
- $2MgO : MgCl_2 \cdot 6H_2O$
- $3MgO : MgCl_2 \cdot 6H_2O$
- $4MgO : MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Все образцы исследовались термографическим методом.

Как известно, окись магния никаких эффектов при нагревании не дает. Гидроокись

магния теряет воду при 410° , с образованием MgO , и на термограмме мы обнаруживаем эндоеффект при этой температуре (рис. 1). На кривой нагревания $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ мы видим ряд эффектов (рис. 2). Полная характеристика всех эффектов дана в монографии Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде [10]. Отметим только, что эндоеффект при 530° соответствует распаду оксихлорида состава $2MgCl_2 \cdot MgO \cdot H_2O$ с образованием $MgCl_2 \cdot MgO$. Последний разлагается при $700-725^\circ$. В связи с этим становится ясным ошибочность в объяснении термограммы

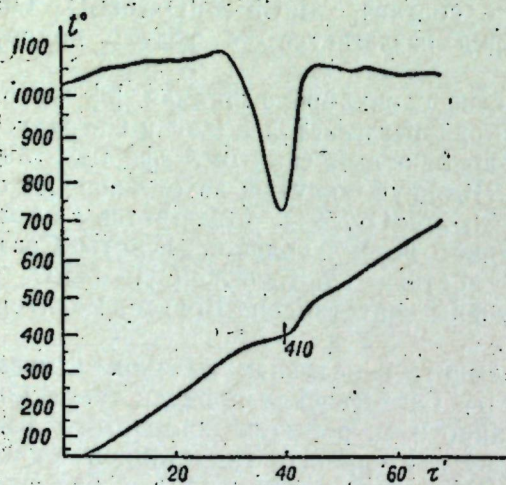


Рис. 1.

Журавлевым. Эффекты при 388° и 530° принадлежали соответственно гидроокиси магния и оксихлориду, а гидроокись кальция вообще не должна была присутствовать, так как автор не дает никаких указаний на наличие в системе CaO .

На термограмме образца цемента с соотношением $MgCl_2 \cdot 6H_2O : MgO$ равным 1:1 мы отмечаем эндоеффекты оксихлоридов при 540° и 460° и едва заметный эндоеффект гидроокиси магния при 410° . Остальные эффекты, имеющиеся на термограмме, должны быть отнесены к $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, который был взят в избытке (рис. 3).

На термограмме с образца цемента, в состав которого входили $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и MgO в отношении 1:2, мы опять видим те же эндоеффекты при 470° и 540° , но эффект при 470° заметно возрос по сравнению с предыдущим опытом (рис. 4).

Эндотермические эффекты при 470° и 535° имеют опять на кривой нагревания образца цемента с еще большим содержанием MgO , т. е. $3MgO$ на $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (рис. 5). Здесь мы видим, что эффекты сравнились по величине. В случае, когда MgO был замешан раствором $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в отношении 4:1, на термограмме получились эффекты при 380° ,

460° и 510° , причем эффект при 380° соответствует уже обезвоживанию $Mg(OH)_2$. Окись магния взята в данном случае в избытке, и оставшаяся часть ее дала $Mg(OH)_2$ (рис. 6). Следовательно, если соотношение MgO к хлористому магнию не превышает 3:1, то $Mg(OH)_2$ в цементе отсутствует. Эффект обезвоживания гидроокиси магния появляется на термограммах образцов цемента, в которых соотношение MgO и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ больше чем 3:1.

При обработке водой оксихлориды гидролизуются с образованием $Mg(OH)_2$ и на термограмме полученного осадка остается лишь эффект при 410° . Образец цемента из $4MgO$ и раствора хлористого магния, предварительно измельченный, был промыт на фильтре спиртом 96% и высушен на воздухе. На термограмме с этого образца видны эндоеффекты при 360° , 425° и 500° (рис. 7). Эффект обезвоживания $Mg(OH)_2$ здесь больше, чем у образца, не обработанного спиртом (рис. 6). Это можно объяснить тем, что для промывания был взят не абсолютный спирт и мог происходить частичный гидролиз оксихлорида.

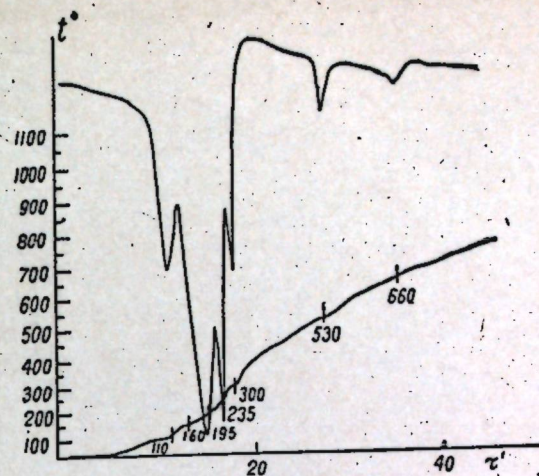


Рис. 2.

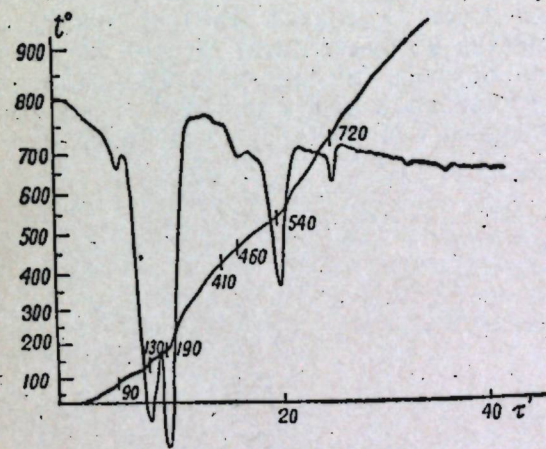


Рис. 3.

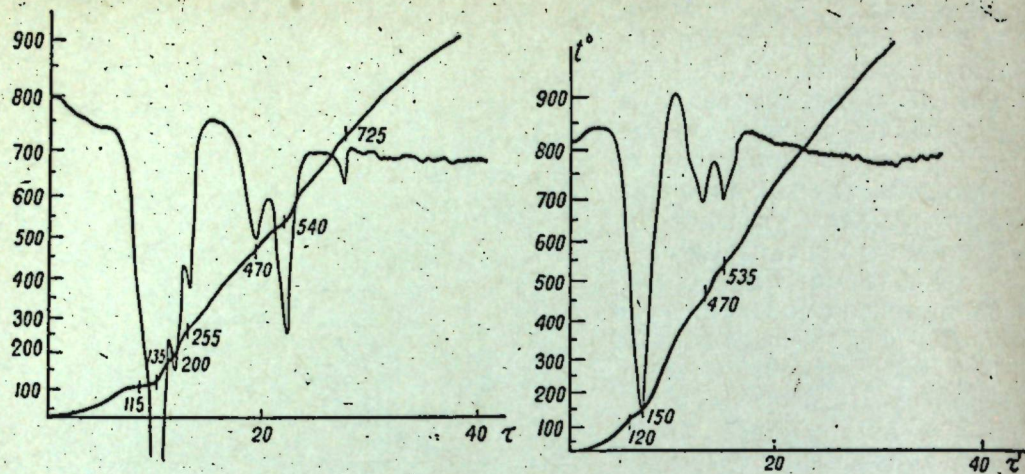


Рис. 4.

Рис. 5.

Для того, чтобы показать, что твердение связано именно с образованием оксихлорида, мы приготовили цемент замешиванием окиси магния на спиртовом растворе хлористого магния в отношении $2\text{MgO}:\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При таких условиях следует ожидать, что образование гидроокиси магния не будет иметь место. На термограмме, записанной с такого образца, мы видим опять эндотермические эффекты распада оксихлоридов при 460° , 520° и слабый, едва заметный, эффект обезвоживания $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 420° (рис. 8).

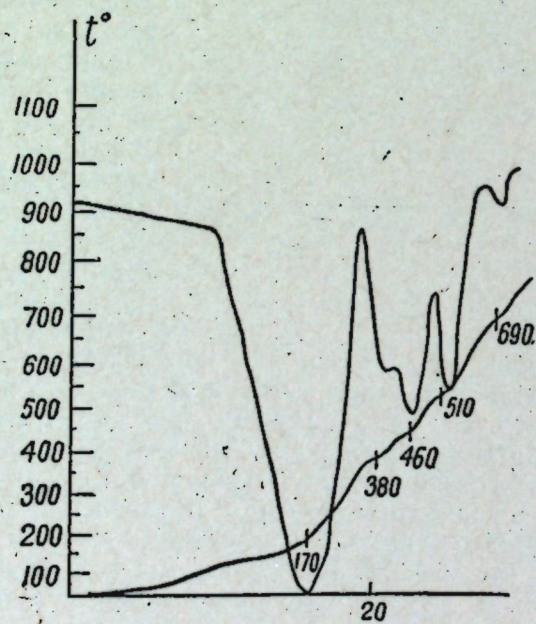


Рис. 6.

Таким образом, мнение А. А. Байкова относительно действия воды и спирта на продукты твердения не соответствует нашим экспериментальным данным. Исследования показали, что при действии воды на магниезнальный цемент происходит гидролиз оксихлоридов,

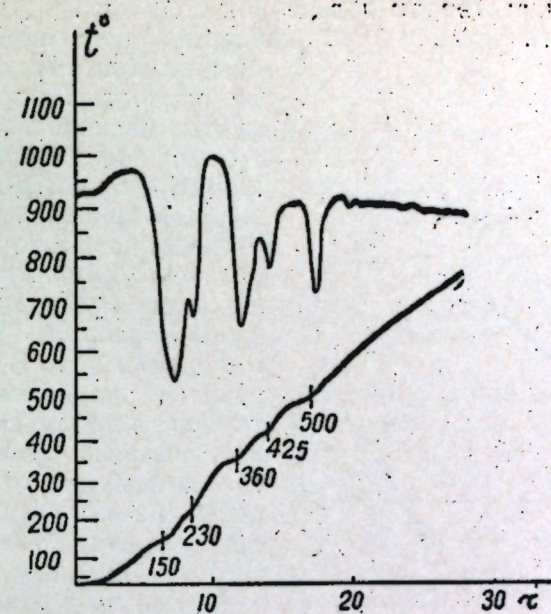


Рис. 7.

а не простое вымывание хлористого магния. Спирт же оксихлорид гидролизует очень мало, и термограммы образцов, промытых спиртом, не показывают резких изменений в составе последних.

Далее, при затворении MgO крепкими растворами солей нитратов кальция и магния, сернокислого магния твердение происходит также вследствие образования основных солей. В случае же затворения на растворах солей, не дающих основных солей с MgO , твердение протекает медленно, и полученный цемент имеет низкую прочность. Такие результаты были получены при затворении окиси маг-

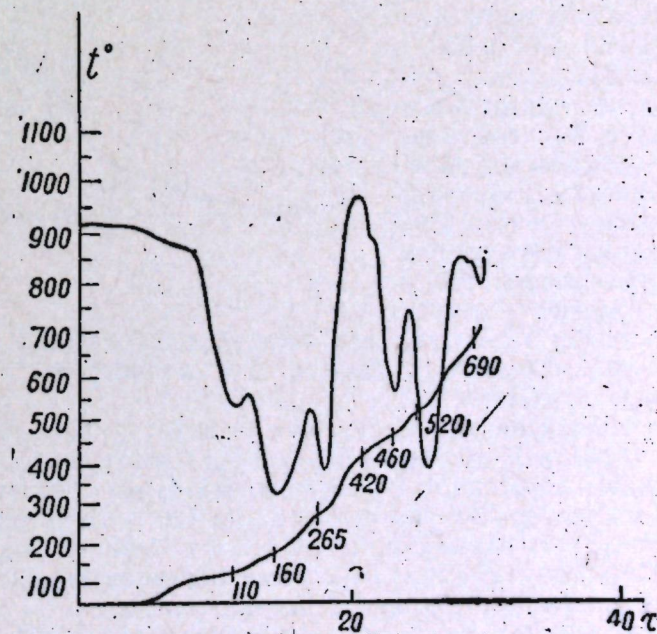


Рис. 8.

ния насыщенным раствором поваренной соли (рис. 9). При этом процесс аналогичен твердению, обусловленному одной гидратацией окиси магния. Поэтому на термограмме полностью отсутствуют эффекты оксихлоридов. Имеется только эффект обезвоживания $Mg(OH)_2$ при 370° .

Для дальнейшего доказательства нашей точки зрения относительно процесса твердения мы взяли смесь $Mg(OH)_2$ с водным раствором $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в отношении 1:1. В случае, если процесс твердения обусловлен только гидратацией окиси магния, согласно мнению Байкова, то при наличии готовой гидроокиси магния следует ожидать полного отсутствия твердения. Опыт показал, что масса затвердела, но медленнее, чем в

случае затворения MgO с $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. На термограмме имеется эффект при 560° . Интересно, что эндотермический эффект обезвоживания $Mg(OH)_2$ совершенно отсутствует (рис. 10). $Mg(OH)_2$ была получена гидратацией реактивной MgO . Следовательно, если бы твердение происходило лишь за счет гидратации MgO , как указывал Байков [7], то $Mg(OH)_2$ не должна затвердевать в смеси с раствором хлористого магния. Наши исследования показали, что этот процесс возможен, так как продуктами твердения являются оксихлориды различного состава. Наконец, для доказательства того, что эффекты при $460-490^\circ$ и $530-560^\circ$ принадлежат распаду оксихлоридов, мы приготовили их по рецепту Вальтер-Левин [6], чтобы с полученных оксихлоридов записать термограммы. На кривых нагревания оксихлоридов мы обнаружили на одной эффекты при 490° и 550° , а на другой — только один при 560° . При обработке этих оксихлоридов водой все эффекты на термограмме исчезают, а вместо них появляется эндозффект обезвоживания $Mg(OH)_2$.

Из вышесказанного следует, что если бы у нас при замешивании MgO с растворами $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ образовывалась $Mg(OH)_2$, то на термограмме, записанной с такого образца, мы обязательно обнаружили бы эндотермический эффект при 410° . Практически этот эффект отсутствует, наоборот, наблюдаются эффекты оксихлоридов при $460-490^\circ$ и $530-560^\circ$. При обработке образцов водой эти эффекты исчезают вследствие гидролиза оксихлоридов.

Эндозффект 530° мы видим на термограмме $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Он яв-

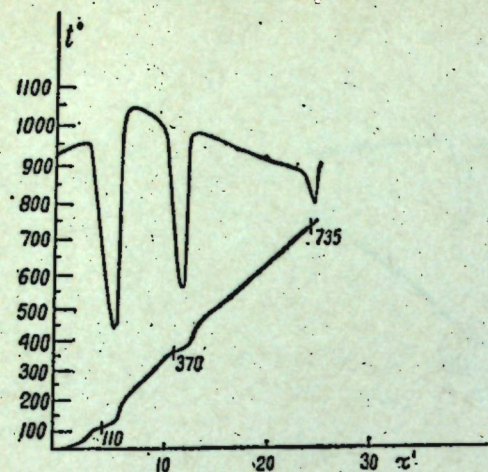


Рис. 9.

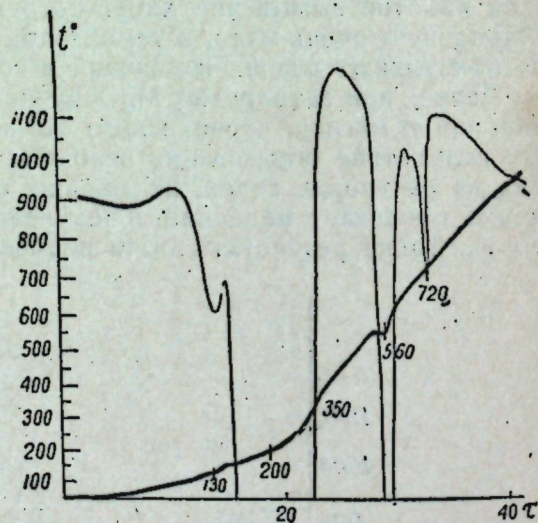


Рис. 10.

ляется основным оксихлоридом и присутствует на всех термограммах. При увеличении содержания MgO в смеси увеличивается эффект $460-490^\circ$.

Выводы

1. Методом термографии проведены исследования продуктов твердения окиси магния, замешанной на растворе хлористого магния.

2. Основными продуктами твердения такой смеси являются оксихлориды магния, характеризующиеся эффектами при $460-490^\circ$ и $530-560^\circ$, причем с увеличением MgO увеличивается эффект при $460-490^\circ$.

3. При действии на полученный цемент водой оксихлориды гидролизуются с образованием $Mg(OH)_2$, однако предварительные опыты показали, что прочность образцов почти не меняется.

4. 96% спирт разлагает оксихлориды, но для этого нужен большой его избыток.

5. MgO , замешанная на растворах $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$, $FeSO_4$ и др., дает соответствующие основные соли, чем можно объяснить твердение таких солей. Наоборот, соли, не приводящие к образованию основных солей ($NaCl$), дают очень слабое твердение, как при гидратации MgO чистой водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sôrel. C. R., 65, 102 (1867).
2. Bender. Ann. d. Chem., 159, 341 (1871).
3. Krause. L. Ann d. Chem., 165, 38 (1873).
4. André, C. R. 94, 44 (1882).
5. Lahrman. Tonind. Ztg. 35, 265 (1911).
6. Wolff и Walter—Lévy. C. R. 229, 1232—4 (1949).
7. А. А. Байков. Ж. Русск. металлург. о-ва, 1, 311 (1913).
8. В. В. Шелягин. Магнезиальный цемент, Госстройиздат, 1933, 83.
9. В. Ф. Журавлев. Химия вяжущих веществ, Госхимиздат, 1951, 32.
10. Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде. Термография, изд. АН СССР, 1944, 88.

Б. Я. Тейтельбаум

**К ВОПРОСУ О ФОРМЕ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО
 НАТЯЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ**

Измерение поверхностного натяжения может служить методом физико-химического анализа двойных жидких систем. Применимость его обоснована трудами главным образом Н. А. Трифонова и Р. В. Мерцлипа [1, 2].

Разработка метода потребовала прежде всего выяснения вопроса о форме изотерм поверхностного натяжения, чему посвящена специальная статья Н. А. Трифонова [3]. В ней последовательно рассматриваются изотермы нормальных систем, изотермы систем, содержащих ассоциированные и распадающиеся в растворе молекулы, затем различные типы изотерм систем с химическим взаимодействием — как рациональных, так и иррациональных.

Однако экспериментальный материал, накопленный после упомянутых работ Н. А. Трифонова, дает возможность уточнить ряд сформулированных им положений, что имеет важное значение для использования измерений поверхностного натяжения как метода физико-химического анализа.

Весьма существенным является вопрос об изотерме нормальной системы, так как он служит исходным пунктом при разработке метода.

1

В физико-химическом анализе жидких систем принято считать нормальными такие системы, в которых отсутствует образование соединений или диссоциация молекул компонентов [4].

Говоря о поверхностном натяжении нормальных систем, Н. А. Трифонов [3], в дополнение к указанному определению, полагает необходимым, чтобы дипольные моменты компонентов были близки между собой (в предельном случае равны). Дав обзор многих уравнений изотерм поверхностного натяжения, предложенных различными авторами, он приходит к выводу, что специфичной для нормальных систем является слабо выпуклая к оси состава изотерма, эмпирическое уравнение которой было предложено в 1928 г. К. М. Стахорским [5]:

$$\sigma = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 (1 - N_1) + \sigma_2 N_1} \quad (1)$$

Здесь σ , σ_1 и σ_2 — поверхностное натяжение раствора и компонентов (условимся, что всегда $\sigma_1 > \sigma_2$), а N_1 — молекулярная доля первого компонента в растворе.

Заметим кстати, что уравнение (1) не отличается, по существу, от уравнения, выведенного К. Друкером [6], исходя из теории жидких смесей ван-дер-Ваальса:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_1} N_1^2 + \frac{1}{\sigma_2} (1-N_1)^2 + \frac{1}{\sigma_{12}} N_1(1-N_1). \quad (2)$$

Как отметил сам автор, константа σ_{12} может быть весьма часто определена из соотношения

$$\frac{1}{\sigma_{12}} = \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}. \quad (3)$$

При этом уравнение (2) переходит в

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_2} + N_1 \left(\frac{1}{\sigma_1} - \frac{1}{\sigma_2} \right). \quad (4)$$

Решая последнее уравнение относительно σ , обнаружим, что оно тождественно с (1).

Согласно Н. А. Трифонову, системы, один или оба компонента которых являются ассоциированными жидкостями, характеризуются чаще отрицательными, но иногда и положительными отклонениями от изотермы Стахорского. Последние могут привести к получению кривых, выпуклых от оси концентраций [7].

Нам кажется, что если ассоциированные системы могут давать отклонения в обе стороны от кривой Стахорского, то случайно могут наблюдаться и совпадения с этой изотермой. В приводимой Н. А. Трифоновым [3] сводке систем, описываемых уравнением (1), мы находим систему нитробензол—этилацетат, которая, по видимому, никак не подходит под определение нормальной. Компоненты ее сильно различаются величинами дипольных моментов (3,95 и 1,81 D), и в ней, очевидно, имеет место распад ассоциированных молекул нитробензола. Применительно к данной системе уравнения Стахорского следует считать случайностью.

Напротив, имеется ряд случаев, когда системы, которые по сформулированным признакам могут быть отнесены к нормальным, дают изотермы поверхностного натяжения, не совпадающие с изотермами Стахорского. Система бензол—этиловый эфир вполне обоснованно может считаться нормальной, и она хорошо описывается уравнением (1). Совершенно тот же характер должна бы иметь система мезитилен—этиловый эфир, поскольку она образована симметричным гомологом бензола, как и он, имеющим дипольный момент $\mu=0$ и обладающим почти одинаковым с бензолом значением σ . На деле, однако, наблюдается иное (рис. 1). Полученные нами изотермы σ этой системы лежат значительно выше кривой Стахорского (пунктир).

Изложенные факты говорят о том, что применимость уравнения (1) к изотермам поверхностного натяжения двойных систем не мо-

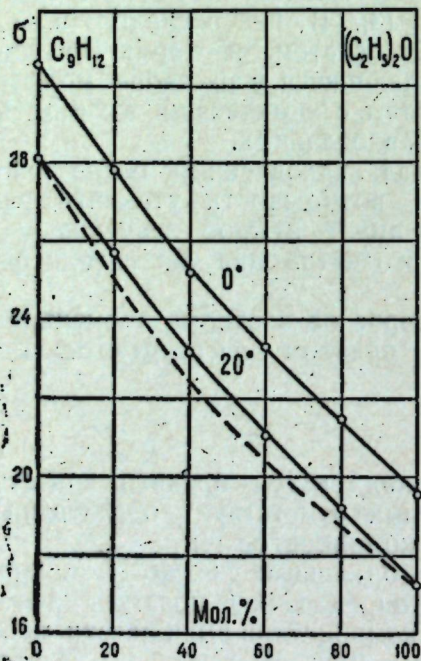


Рис. 1.

гут наблюдаться и совпадения с этой изотермой. В приводимой Н. А. Трифоновым [3] сводке систем, описываемых уравнением (1), мы находим систему нитробензол—этилацетат, которая, по видимому, никак не подходит под определение нормальной. Компоненты ее сильно различаются величинами дипольных моментов (3,95 и 1,81 D), и в ней, очевидно, имеет место распад ассоциированных молекул нитробензола. Применительно к данной системе уравнения Стахорского следует считать случайностью.

Напротив, имеется ряд случаев, когда системы, которые по сформулированным признакам могут быть отнесены к нормальным, дают изотермы поверхностного натяжения, не совпадающие с изотермами Стахорского. Система бензол—этиловый эфир вполне обоснованно может считаться нормальной, и она хорошо описывается

уравнением (1). Совершенно тот же характер должна бы иметь система мезитилен—этиловый эфир, поскольку она образована симметричным гомологом бензола, как и он, имеющим дипольный момент $\mu=0$ и обладающим почти одинаковым с бензолом значением σ . На деле, однако, наблюдается иное (рис. 1). Полученные нами изотермы σ этой системы лежат значительно выше кривой Стахорского (пунктир).

Изложенные факты говорят о том, что применимость уравнения (1) к изотермам поверхностного натяжения двойных систем не мо-

жет служить несомненным критерием для отнесения их к нормальному типу, имея в виду приведенное выше определение нормальных систем.

Г. А. Корженниковский [8] предложил для описания различных изотерм σ эмпирическое уравнение, которое в принятых в настоящей работе обозначениях имеет вид:

$$\frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma - \sigma_2} = K \left(\frac{N_2}{N_1} \right)^n, \quad (5)$$

где K и n — константы. В ряде случаев можно принять $n=1$.

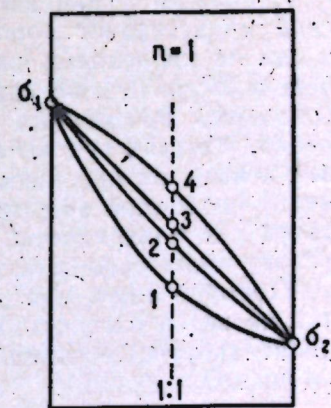
Из уравнения (5) видно, что (при $n=1$) одним и тем же значениям σ_1 и σ_2 может отвечать семейство кривых, различающихся значением K . Одной из кривых этого семейства является изотерма Стахорского.

Нетрудно показать при помощи несложных преобразований, что уравнение Корженниковского выражает изотерму Стахорского, если $K = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$. Мы можем иллюстрировать это также примером двух систем, хорошо описываемых уравнением Стахорского, для которых (наряду с многими другими системами) Корженниковский вычислил значения K (вернее $k = \lg K$). Приводимая таблица показывает полное совпадение величин K и $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$.

Система	t°	σ_1	σ_2	$k = \lg K$	K	σ_1/σ_2
Бензол — этиловый эфир	18	28,94	17,44	0,22	1,66	1,66
Нитробензол — этилацетат	20	43,21	23,67	0,26	1,82	1,82

При значениях $K > \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ наблюдаются отрицательные отклонения от кривой Стахорского, а при $K < \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ — положительные. В частности, при $K=1$ кривая вырождается в аддитивную прямую, а $K < 1$ отвечают кривые, выпуклые от оси составов (рис. 2).

Нужно иметь в виду, что для суждения о применимости того или иного уравнения изотермы следует рассматривать системы со значительными разностями поверхностных натяжений компонентов. Только в этом случае выявляется специфика уравнений. В системах с близкими значениями σ компонентов различные уравнения дают весьма сходные результаты.



$$1-K > \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \quad 2-K = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \quad 3-K = 1, \quad 4-K < 1$$

Рис. 2.

* Физический смысл и численное значение константы K выясним из условия $N_1 = N_2$. При этом $N_2/N_1 = 1$ и

$$K = \frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_m - \sigma_2}, \quad (6)$$

где σ_m — поверхностное натяжение эквимолекулярного раствора. Определяя последнюю величину по экспериментальным кривым, легко вычислить K , не прибегая к рекомендуемому автором построению графика в логарифмических координатах.

Естественна мысль, высказанная еще в 1928 г. П. А. Ребинде-ром [9], что поверхностное натяжение может быть охарактеризовано параметрами, относящимися не к объему раствора, а к его поверхностному слою.

П. ван-Риссельберге [10] связал поверхностное натяжение раствора с величинами поверхностных концентраций Γ_1 и Γ_2 (моли на 1 см^2) уравнением аддитивности:

$$\sigma = x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2, \quad (7)$$

где x_1 и x_2 — поверхностные молярные доли $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_1 + \Gamma_2}$ и $\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2}$ *.

Это уравнение автор применяет к различным системам, не выделяя из них нормальных. Тем не менее, оно не выдерживает критики [11, 12] и приводит к недопустимым противоречиям с термодинамическим уравнением адсорбции Гиббса при интерпретации выпуклых изотерм поверхностного натяжения. Это свидетельствует об ошибочности предпосылки ван-Риссельберге.

Если иметь в виду, что σ есть свойство единицы поверхности жидкости, то становится понятным мнение ряда авторов о том, что поверхностное натяжение должно быть аддитивно не по отношению к поверхностной молярной доле x , а к доле поверхности a , занятой молекулами определенного рода. Если площади на моль каждого из компонентов — A_1 и A_2 , то

$$\sigma = a_1\sigma_1 + a_2\sigma_2, \quad (8)$$

где

$$a_1 = \frac{x_1 A_1}{x_1 A_1 + x_2 A_2} \text{ и } a_2 = \frac{x_2 A_2}{x_1 A_1 + x_2 A_2}. \quad (9)$$

Подобное отношение предложил, в частности, Б. М. Гугель [11].

Используя уравнение (8), мы предполагаем, что поверхностный слой представляет собой идеальный поверхностный раствор и что в нем не происходит сжатия. Предполагается также, что молекулы поверхностного слоя ориентированы совершенно произвольно либо сохраняют неизменный тип ориентации во всем интервале концентраций. Однако все же это уравнение может рассматриваться лишь как некоторое приближение, поскольку в нем не учитывается изменение свободной энергии при образовании единицы поверхности раствора из поверхностей a_1 и a_2 чистых компонентов, — величина не равная нулю даже для идеальных растворов.

Подобно тому, как одним из условий отсутствия объемного сжатия является близость молярных объемов компонентов, отсутствия «поверхностного сжатия» можно ожидать при близости молярных площадей.

При $A_1 = A_2$, согласно (9), $a = x$ и уравнение (8) становится тождественным с уравнением ван-Риссельберге [7].

Таким образом уравнение ван-Риссельберге оказывается специфическим выражением для простейшего случая нормальных систем. Применять же его к иным системам, например к системе вода — спирт, как это делает сам автор, — заведомо неправильно.

А. А. Жуховицкий [12], развивая термодинамическую трактовку

* Заметим при этом, что

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}.$$

вопроса о поверхностном натяжении растворов, нашел для рассматриваемого случая (идеальные отношения и $A_1 = A_2$) соотношение

$$\sigma = x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2 + n_0 x_1 RT \ln \frac{x_1}{N_1} + n_0 x_2 RT \ln \frac{x_2}{N_2}. \quad (10)$$

(Здесь n_0 — число молей в 1 см^2 поверхностного слоя *).

Уравнения (8) и (9) показывают, что поверхностное натяжение нормальной системы не только в функции состава объема раствора, но также и в функции состава поверхностного слоя не может быть аддитивным, кроме частного случая $A_1 = A_2$. При $A_1 < A_2$ изотерма $\sigma = f(x)$ (кривая S) является вогнутой, а при $A_1 > A_2$ — выпуклой от оси x .

Это обстоятельство неизбежно сказывается и на изотерме $\sigma = f(N)$ (кривая V). Соотношение между кривыми характеризуется, прежде всего, требованием, вытекающим из теории адсорбции Гиббса, согласно которому (при $\sigma_1 > \sigma_2$) всегда $x_2 > N_2$. Следовательно, кривая $\sigma(N)$ проходит ниже кривой $\sigma(x)$ (рис. 3). Поэтому в случае аддитв-

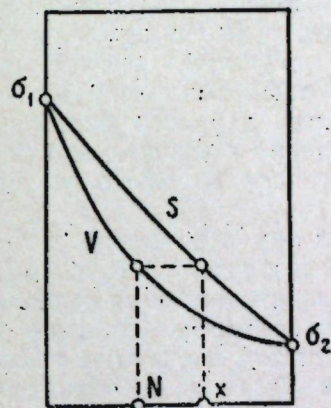


Рис. 3.

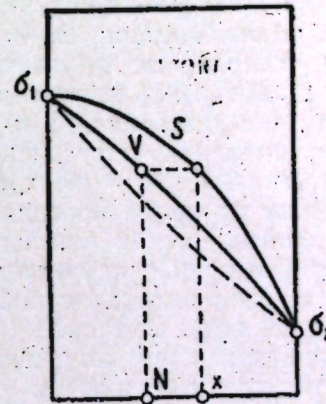


Рис. 4.

ной прямой $\sigma(x)$ мы получаем вогнутую кривую $\sigma(N)$. На примере системы бензол — этиловый эфир видно, что такой кривой оказывается изотерма Стахорского. В системе же мезитилен — этиловый эфир, где компоненты довольно сильно различаются размерами молярных площадей ($A_1 > A_2$), кривая $\sigma(x)$ является выпуклой от оси x . Соответственно этому изотерма $\sigma(N)$ лежит, как мы показали, выше кривой Стахорского, оставаясь все же вогнутой. При еще большей разнице в молярных площадях компонентов могут быть получены и выпуклые от оси составов кривые $\sigma(N)$ (рис. 4).

Во всяком случае обратное заключение мы может сделать вполне однозначно. Если изотерма поверхностного натяжения $\sigma(N)$ пред-

* Уравнение ван-Риссельберге [7] не противоречит уравнению (10), если

$$x_1 \ln \frac{x_1}{N_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{N_2} = 0. \quad (11)$$

Так как, согласно А. А. Жуховицкому, для рассматриваемых систем

$$\frac{x_1}{N_1} = \frac{x_2}{N_2} \exp \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{n_0 RT} \right), \quad (12)$$

то из (11) найдем: $\frac{x_2}{N_2} = \exp \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{n_0 RT} \right)$. (13)

Полученное уравнение выражает отношение между поверхностной и объемной молярными долями для случая, когда σ принято аддитивным по отношению к поверхностной молярной доле.

ставляет собой выпуклую кривую, то кривая $\sigma(x)$ безусловно является еще более выпуклой, а это указывает на то, что компонент с большим значением σ обладает также большей величиной площади на молекулу в поверхностном слое. Рассмотрение всех известных систем без химического взаимодействия, характеризуемых выпуклыми изотермами поверхностного натяжения, приводит нас к утверждению о справедливости этого заключения.

Интересно отметить, что для водных растворов органических веществ обычно получаются сильно вогнутые кривые $\sigma(N)$, свидетельствующие о поверхностной активности этих веществ по отношению к воде, имеющей более высокое значение σ . Поскольку вода обладает величиной площади в поверхностном слое намного меньшей, чем любое органическое вещество, то получения кривых именно такого типа и можно ожидать из приведенных выше соображений. Иные отношения наблюдаются в тех редких двойных системах, где вода выступает как поверхностно-активное вещество. Так, в системе вода — двойная азотнокислая соль таллия и серебра, изученной П. А. Ребиндером [13], вогнутая („активная“) изотерма получается лишь при выражении состава в весовых процентах. Если состав пересчитать в молярные проценты, то получается кривая, выпуклая от оси составов. Получение таких кривых не является для нас удивительным, так как громоздкая молекула двойного нитрата таллия и серебра, имеющего в расплаве величину σ значительно большую, чем вода, занимает в поверхностном слое во много раз большую площадь, чем молекула последней.

Приведенный пример показателен в том отношении, что он приводит нас к выводу о неправильности заключения, будто необходимым показателем поверхностной активности является наличие вогнутой изотермы $\sigma(N)$. Основное требование термодинамики — избыток в поверхностном слое вещества с меньшим значением σ по сравнению с его концентрацией в объеме раствора — соблюдается и в случае выпуклых изотерм. Для этого необходимо лишь, чтобы кривая $\sigma(x)$ проходила выше, чем $\sigma(N)$.

Все сказанное убеждает нас в том, что на вид изотермы $\sigma(N)$ системы влияет величина молярных площадей компонентов, и кривая Стахорского является лишь одной из возможных кривых, характерной для простейшего случая.

3

В системах, отличных от нормальных, не только соотношение A_1 и A_2 определяет ход изотермы $\sigma(N)$. Распад ассоциированных молекул компонентов снижает поверхностное натяжение против нормального, а наличие слабого химического взаимодействия, в известных случаях, повышает его. Все эти факторы случайно могут привести и к совпадению с кривой Стахорского, пример чему был нами приведен выше.

Как это принято в физико-химическом анализе [4], кривые, выпуклые от оси концентраций в системах с химическим взаимодействием, можно толковать как деформированные кривые с максимумом.

Однако, рассматривая выведенные Н. А. Трифоновым [3] типы изотерм поверхностного натяжения систем с химическим взаимодействием, мы видим, что кривые с максимумом представляют собой лишь частный случай. Поэтому следует считать, что выпуклые изотермы σ далеко не всегда отражают факт взаимодействия и значительно чаще являются следствием обстоятельств, изложенных выше.

Отметим, кстати, что и в работах Н. А. Трифонова и его со-

трудников примеры систем со взаимодействием, характеризуемых выпуклыми изотермами, очень редки.

Другую группу изотерм систем с химическим взаимодействием по классификации Н. А. Трифонова составляют S-образные кривые. Оказывается, однако, что такого же типа изотермы дают системы без химизма, образованные компонентами, способными к изменению характера ориентации в поверхностном слое. Поскольку изменение типа ориентации ведет к изменению энергии молекул в поверхностном слое [14] и связано одновременно с изменением площади, приходящейся на молекулу [15], то ясно, что оно должно иметь своим следствием изменение характера кривизны изотермы поверхностного натяжения.

В качестве примера можно привести систему бензол — этиловый спирт [16], а также изученные нами системы, образованные мезитиленом с этиловым и пропиловым спиртами. В слабополярных растворах, содержащих лишь малое количество спирта, молекулы последнего ориентированы, по видимому, горизонтально. Увеличение концентрации спирта, а вместе с тем и увеличение полярности раствора, приводит к тому, что полярные молекулы спирта ориентируются вертикально. Это обстоятельство находит свое выражение в виде S-образных кривых поверхностного натяжения (рис. 5)*.

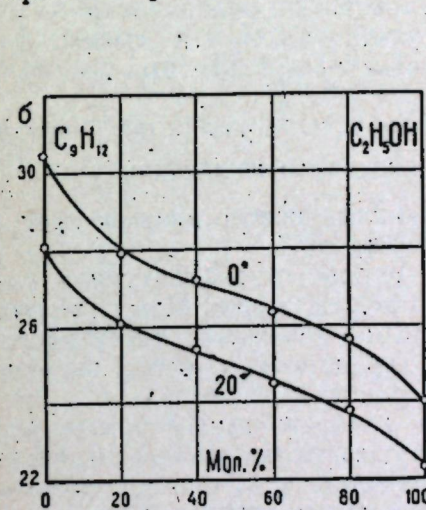


Рис. 5.

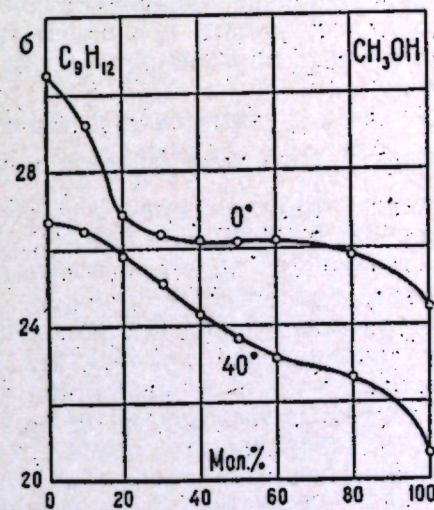


Рис. 6.

Следовательно, получение S-образных кривых, как и кривых, выпуклых от оси концентраций, не может однозначно свидетельствовать о химизме в системе.

В области, непосредственно прилегающей к верхней критической точке взаимной растворимости ограниченно-смешивающихся жидкостей, кривая σ имеет горизонтальный участок, становящийся менее выраженным при повышении температуры [17, 18]. На рис. 6 приведены в качестве примера такие изотермы для системы мезитилен — этиловый спирт [32, 14]. Мы объяснили подобный ход изотерм явлением поверхностного расслаивания [19]. Последнее заключается в том, что в поверхностном слое расслаивание имеет место при таких условиях, когда в массе раствора оно не наблюдается.

* Впрочем, в этих системах не исключено взаимодействие типа сольватационного, на что указывают измерения вязкости.

Эти факты вынуждают нас всесторонне обсудить вопрос, насколько свойства поверхностного слоя (и в первую очередь — поверхностное натяжение) отражают состояние раствора в целом. Иначе говоря, можно ли по данным измерения σ судить о взаимоотношениях в жидкой фазе.

4

Поверхностный слой, находящийся в состоянии равновесия с жидкой и парообразной фазами, несет на себе, по удачному выражению Р. В. Мерцлина [2], перекрестное влияние обеих этих фаз. Однако ряд особенностей, которым подвержен поверхностный слой, может во многих случаях завуалировать это влияние.

Мы уже видели, что расслаивание в поверхностном растворе может происходить при условиях, когда в объеме раствора расслаивания не наблюдается. Не может ли наблюдаться и взаимодействие между компонентами в поверхностном слое, когда оно отсутствует в объеме раствора, и наоборот? Ответ на этот вопрос имеет чрезвычайно важное значение для заключений о применимости измерений поверхностного натяжения как метода физико-химического анализа.

Для решения данного вопроса свойства поверхностного слоя следует исследовать при изменении температуры, т. е. смещая соответствующим образом равновесие, характеризующее это взаимодействие.

В связи с этим исключительное значение приобретает изучение температурного коэффициента поверхностного натяжения $\gamma = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$.

Значение этой величины для физико-химического анализа предсказывали Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин [20]*.

Однако до последнего времени вопрос о температурном коэффициенте был разработан совершенно недостаточно. Между тем температурный коэффициент поверхностного натяжения имеет простое термодинамическое толкование. Он представляет собой энтропию образования единицы свободной поверхности раствора.

Следует однако подчеркнуть, что точность вычисления температурного коэффициента обычно очень невысока и незначительные погрешности в измерениях σ могут приводить к большим колебаниям значений γ . Поэтому для получения вполне надежных данных желательно не ограничиваться измерениями σ при двух температурах, а проводить политермическое изучение поверхностного натяжения всех растворов системы.

Нам удалось показать [23], что на величину температурного коэффициента в двойной системе влияют, во-первых, поверхностная активность и, во-вторых, изменение энтропии при образовании поверхности раствора из чистых компонентов. Но последняя величина определяется характером взаимоотношения компонентов раствора. Химическое взаимодействие дает значительное возрастание энтропии. На основании этих соображений были выведены типы кривых температурного коэффициента поверхностного натяжения для двойных систем. Образование соединения должно характеризоваться максимумом на кривой температурного коэффициента. Положение максимума может приближаться к концентрации, отвечающей рациональному соотношению компонентов в поверхностном слое.

* Важность изучения температурных коэффициентов некоторых других свойств для физико-химического анализа жидких систем подчеркивал М. И. Усанович [21, 22].

В общем случае концентрация в поверхностном слое отличается от соответствующей величины в объеме раствора, притом тем больше, чем выше поверхностная активность. Но в случае образования в системе малодиссоциирующего соединения, при составе жидкой фазы, соответствующем этому соединению, состав поверхностного слоя должен стать таким же (подобно тому, как это имеет место в аналогичном случае при равновесии твердой и жидкой — или жидкой и парообразной — фаз). Поэтому, изучая температурный коэффициент поверхностного натяжения в таких системах, можно не только делать заключения о факте взаимодействия, но и судить о составе образующегося соединения.

В изученной нами системе вода — хлораль, приближающейся к рациональным системам, температурный коэффициент γ действительно имеет максимум, приходящийся на состав образующегося в результате взаимодействия хлоралгидрата [24] (рис. 7).

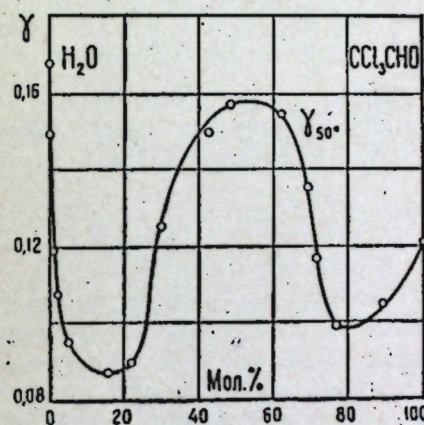


Рис. 7.

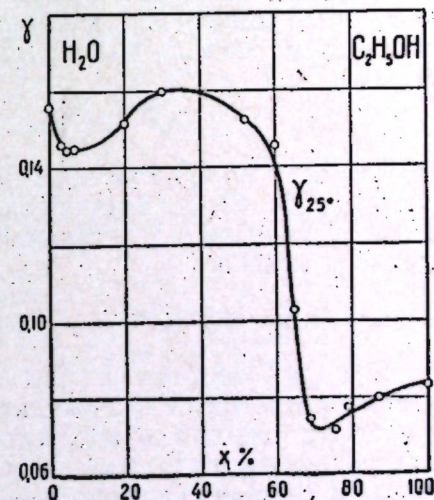


Рис. 8.

Из литературных данных укажем на хорошо изученную систему хлорное олово — уксусноэтиловый эфир, в которой температурный коэффициент поверхностного натяжения [25] свидетельствует об образовании эфирата $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Так обстоит дело в случае образования в растворе малодиссоциированных соединений. Несколько иные отношения наблюдаются при наличии в растворах взаимодействия типа сольватационного.

Проведенное нами [26] политермическое исследование водных растворов низших спиртов (в частности этилового — см. рис. 8) показало, что коэффициент γ обнаруживает максимум при концентрации, соответствующей, по данным ряда авторов [12, 27], эквимолекулярному составу в поверхностном слое.

Изотермы σ этих систем, как известно из многочисленных исследований (см. напр. [28]), проходят плавно и не содержат особых точек, несмотря на то, что диаграммы других свойств, например внутреннего трения, обнаруживают взаимодействие в растворе (проходят через максимум)*.

* То же самое можно сказать относительно систем, образованных водой с высшими жирными кислотами. Данные А. А. Глаголевой [29] о поверхностном натяжении систем: вода — муравьиная кислота и вода — уксусная кислота следует считать результатом некритического использования порочного экспериментального материала.

Эквимолекулярный состав в поверхностном слое (для которого наблюдается максимум γ) значительно отличается от концентрации, при которой имеет место максимум взаимодействия в растворе. При этой последней никаких особенностей на кривой температурного коэффициента поверхностного натяжения не отмечается.

Из этого можно сделать вывод, что температурный коэффициент поверхностного натяжения непосредственно указывает на взаимодействие в поверхностном слое. В частности, нами было сделано заключение об образовании в поверхностном слое спиртоводных растворов моногидратов спиртов. Этот процесс определяется главным образом степенью заполнения поверхности молекулами спирта и вряд ли зависит от состояния взаимодействия компонентов в объеме раствора. Представление о гидратации в поверхностном слое согласуется со взглядами многих исследователей [30, 31 и др.].

Изложенные факты, показывают, что изучение температурного коэффициента поверхностного натяжения γ может дать значительно больше для выяснения взаимодействий между компонентами двойных систем, нежели знание изотерм самого поверхностного натяжения.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Н. А. Трифонову, побудившему меня к работе над данным вопросом и сделавшему ряд ценных замечаний при просмотре рукописи.

Выводы

1. Форма изотерм поверхностного натяжения двойных жидких систем определяется значительным числом разнообразных факторов и поэтому лишь в относительно редких случаях дает непосредственно возможность однозначно судить о взаимоотношении компонентов в системе. Осуществляя физико-химический анализ двойных жидких систем по форме изотерм поверхностного натяжения, необходимо всесторонне учитывать различные факторы, влияющие на величину σ растворов, и сопоставлять результаты с данными других методов.

2. Из факторов, влияющих на форму изотерм, следует учитывать способ выражения концентрации, возможность распада ассоциированных молекул, величину площади на молекулу компонентов в поверхностном слое, поверхностную активность и адсорбцию, характер ориентации молекул в поверхностном слое, возможность поверхностного расслаивания, взаимодействие компонентов в поверхностном слое, взаимодействие компонентов в объеме раствора.

3. Важные указания на взаимоотношение компонентов в жидких системах дает изучение температурного коэффициента поверхностного натяжения. Вследствие этого представляется наиболее целесообразным политермическое исследование поверхностного натяжения, позволяющее производить определение температурного коэффициента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Трифонов. Доклады Академии наук СССР, 55, 41 (1947); Н. А. Трифонов и Г. К. Александров. Изв. Сект. физ.-хим. анализа, 12, 85 (1940).
2. Р. В. Мерцлин. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 7, 265 (1935).
3. Н. А. Трифонов. Изв. Сект. физ.-хим. анализа, 12, 103 (1940).
4. В. Я. Аносов и С. А. Погodyn. Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР, 1947, стр. 181, 165.

5. К. М. Stachorsky. Zeitschr. f. Elektrochemie, 34, 111 (1928).
6. К. Drucker. Zeitschr. f. physik. Chemie, 52, 641 (1905).
7. Н. А. Трифонов, Г. К. Александров и Г. Н. Янковская. Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1940, вып. 1—2, 42.
8. Г. А. Корженевский. Журнал физической химии, 5, 1310 (1934).
9. П. А. Ребиндер. В кн. Б. В. Ильин. Молекулярные силы и их электрическая природа. М.—Л. 1929, гл. 4.
10. P. van-Ryselberghe. Journ. phys. Chem., 42, 1021 (1938).
11. Б. М. Гугель. Acta phys. chim. URSS, 14, 433 (1941).
12. А. А. Жуховицкий. Журнал физической химии, 18, 214 (1944).
13. П. А. Ребиндер. Zeitschr. f. physik. Chemie, 121, 103 (1926).
14. А. Б. Таубман. Доклады Академии наук СССР, 29, 212 (1940).
15. А. Б. Таубман. Доклады Академии наук СССР, 29, 106 (1940).
16. Н. А. Трифонов. Докторская диссертация. Ростов-на-Дону, 1940.
17. Р. В. Мерцлин. Журнал общей химии, 5, 155 (1935).
18. H. Schlegel. Journ. de chim. phys., 31, 668 (1934).
19. Б. Я. Тейтельбаум. Доклады Академии наук СССР, 65, 303 (1949).
20. Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин. Журнал общей химии, 5, 1397 (1934).
21. М. И. Усанович. Журнал физической химии, 6, 923 (1935).
22. М. И. Усанович. Изв. Сект. физ.-хим. анализа, 18, 128 (1949).
23. Б. Я. Тейтельбаум. Доклады Академии наук СССР, 71, 705 (1950).
24. Б. Я. Тейтельбаум, С. Г. Ганелина и Т. А. Горталова. Журнал физической химии, 25, 1043 (1951).
25. Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин. Изв. Сект. физ.-хим. анализа, 12, 140 (1940).
26. Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Горталова и Е. Е. Сидорова. Журнал физической химии, 25, 868 (1951).
27. E. A. Guggenheim and N. K. Adam. Proc. Roy. Soc., A 139, 219 (1933).
28. Справочник физических, химических и технологических величин Технической энциклопедии, т. 10.
29. А. А. Глаголева. Журнал общей химии, 17, 1044 (1947).
30. Г. О. Ерчиковский. Образование флотационной пены. ГОНТИ, 1939.
31. А. Б. Таубман. Доклады Академии наук СССР, 71, 343 (1950).
32. Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Горталова и С. Г. Ганелина. Коллоидный журнал, 12, 294 (1950).

СОДЕРЖАНИЕ

Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, Г. М. Винокурова, О. Н. Федорова, З. Г. Шишова. О некоторых гликолевых эфирах пиродифосфористой кислоты	3
Гильм Камай и Н. А. Чадаева. О получении этиленгликолевых, α -алкоксипропиленгликолевых и пирокатехиновых эфиров фенилмышьяковистой и <i>l</i> -толилмышьяковистой кислот	19
Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, О. Н. Федорова. Производные трифосфорной кислоты как инсектициды	25
Б. А. Арбузов и Н. П. Гречкин. Синтезы в области производных пирена	31
Г. С. Воздвиженский. О роли поверхностно-активных веществ в процессе электроплавления металлов и сплавов	39
Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская. Анодное растворение меди в фосфорной кислоте в условиях электрополировки	45
Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина. Анодная поляризация в растворах силикатов и химизм образования пленки при анодно-механической обработке	53
А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук. Изменения состава и свойств электролита в процессе электролитической полировки стали	63
А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук. К вопросу о повышении срока службы электролита при электролитической полировке стали	73
Л. Г. Берг, С. Г. Ганелина. О процессе обжига доломита	83
Л. Г. Берг, С. Г. Ганелина. К вопросу о физико-химической сущности твердения магнезиального цемента	91
Б. Я. Тейтельбаум. К вопросу о форме изотерм поверхностного натяжения двойных жидких систем	99

Редактор *Д. Г. Валулина*
 Техн. редакторы *Г. Н. Неделько, Р. С. Набиуллина*
 Корректор *Г. А. Мифтахутдинова*

Сдано в набор 28/XII-1954 г. Подписано к печати 9/V-1955 г. ПФ 27429.
 Формат бумаги 70x108^{1/16}. Печати. листов 10,1 (7,375). Уч.-изд. л. 7,57.
 Кол. знаков в 1 листе 68100. Заказ № 06. Тираж 400. Цена 12 руб.

Типография Татполиграфа Управления по делам полиграфической промышленности, издательств и книжной торговли при Совете Министров ТАССР. Казань, Миславского, 9.