

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

ИЗВЕСТИЯ
КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

3



КАЗАНЬ

1957

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КАЗАНСКИЙ ФИЛИАЛ

ИЗВЕСТИЯ КАЗАНСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Выпуск 3



КАЗАНЬ

1957

А. Е. Арбузов и Ю. П. Китаев

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ Э. ФИШЕРА И АНОРМАЛЬНОМ ПРОТЕКАНИИ ЕЕ

Открытая в 1883 году Э. Фишером реакция превращения арил-гидразонов альдегидов, кетонов и кетонокислот в замещенные индолы сыграла выдающуюся роль в синтетической органической химии. На основе этой реакции разработаны удобные методы приготовления замещенных индолов, индоленинов, оксиндолов, тетрагидро- и октагидрокарбазолов, пирролов, три- и тетрациклических азазуленов и 2-аминобензотиазола. В настоящее время ценность реакции Э. Фишера повышается тем, что многие из получающихся с ее помощью соединений нашли применение в парфюмерной, фармацевтической и красочной промышленности.

Механизм этой интересной реакции был предметом многих исследований [1—13], но до сих пор во взглядах ученых на совершающиеся во время реакции превращения нет еще единства. Наибольшее распространение получила схема механизма, предложенная английскими химиками Гертрудой и Робертом Робинсонами [3] в 1918 году. За истекшее с тех пор время отдельные стадии их схемы были экспериментально подтверждены и уточнены и только начальные, то есть основные, превращения — таутомерный переход гидразона в энгидразин и перегруппировка этого гипотетического энгидразина в *о*-замещенный анилин, не поддавались проверке.

Один из нас [14] в 1910 году доказал каталитический характер реакции Э. Фишера и нашел, что однохлористая медь является хорошим катализатором этой реакции [15—20]. Однако в присутствии ее не удалось получить 2-метилиндол из фенилгидразона ацетона [21], а фенилгидразоны альдегидов образовывали наряду с индолом, или исключительно, нитрилы жирного ряда [22]. Было высказано предположение, что фенилгидразоны всех кетонов, не содержащих рядом с карбонильной группой метиленовой группы, в присутствии Cu_2Cl_2 будут разлагаться также аномально. Настоящая работа преследовала цель — проверить справедливость такого предположения, установить строение аномальных продуктов и выяснить механизм их образования.

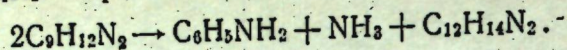
Один из нас и О. М. Шапшинская [21], изучая разложение фенилгидразона ацетона в присутствии однохлористой меди, выделили из реакционной смеси две фракции, температуры кипения которых равнялись $74^\circ/14\text{ мм}$ и $143^\circ/16\text{ мм}$. Первая фракция, выход которой составлял 23,3% от веса фенилгидразона, представляла собой анилин. Вторая фракция составляла 45,2%, при атмосферном давлении кипела при $267\text{—}269^\circ$, имела $d_4^{20} = 1,054$. В воде не растворялась, но растворялась в разбавленной соляной кислоте. При омылении вещества

Главный редактор акад. А. Е. Арбузов.

Отв. редактор Г. С. Воздвиженский

17008
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР

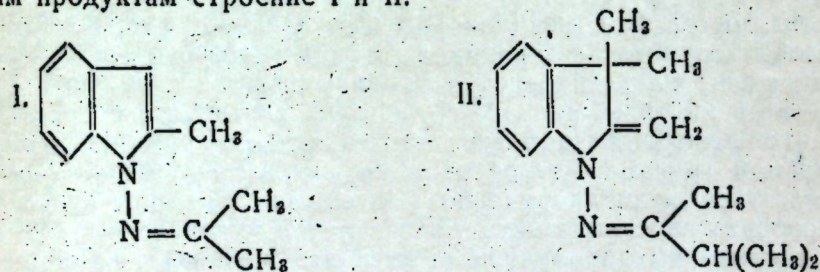
10%-ной серной кислотой выделился ацетон. Анализ вещества этой фракции дал формулу C_6H_7N , но, учитывая высокую температуру кипения, авторы приняли для выделенного соединения удвоенную формулу $C_{12}H_{14}N_2$. Образование его можно изобразить уравнением



В настоящей работе изучено разложение фенилгидразонов ацетона, метилизопропилкетона, пинаколина, пировиноградной кислоты и ее этилового эфира, ацетофенона, п-хлорацетофенона, а также метилфенилгидразона ацетона в присутствии однохлористой меди. Аномальные продукты были выделены лишь в случаях фенилгидразонов ацетона и метилизопропилкетона. Количество выделявшегося в этих случаях аммиака соответствовало схеме аномальной реакции. При разложении остальных фенилгидразонов аммиака выделялось всегда значительно меньше, чем требовалось уравнением нормальной реакции и немного больше, чем должно бы быть при аномальной реакции. В результате реакции получались густые темные смолы, не поддававшиеся разработке. В смолах из фенилгидразонов ацетофенона, п-хлорацетофенона и этилового эфира пировиноградной кислоты были найдены нормальные продукты разложения — индолы, в первых случаях в ничтожных количествах, а в последнем выход индола составлял 19%. При нагревании метилфенилгидразона ацетона с однохлористой медью до 250° аммиак выделялся в небольших количествах, а реакционная смесь оеомлялась.

При омылении аномальных продуктов разбавленной серной кислотой было отмечено появление ацетона и метилизопропилкетона. Первый открыт реакцией с салициловым альдегидом, для второго получен динитрофенилгидразон. В продукте из фенилгидразона ацетона установлено наличие трех подвижных атомов водорода, отвечающих α - CH_3 -группе индола. На основании этого, а также из наблюдения, что метилфенилгидразон ацетона в присутствии однохлористой меди не дает аномального продукта, сделан вывод, что последний является *N*-замещенным индолом. За это же говорит и тот факт, что, несмотря на высокую температуру кипения, полученные соединения не кристаллизуются даже при охлаждении до -70°, а известно, что все *N*-замещенные индолы высококипящие некристаллизующиеся жидкости [23].

Исходя из вышесказанного, мы придали полученным аномальным продуктам строение I и II:



Темп. кип. = 138—9° (10 мм).

Выход 21—70%

$d_4^{20} = 1,0520$

$n_D^{20} = 1,5801$

Т. кип. = 144—5° (10 мм).

Выход 12%

Анализ на азот в обоих случаях дали хорошо совпадающие с расчетом результаты.

Чтобы выяснить механизм аномальной реакции, необходимо было уточнить механизм протекания нормальной реакции Э. Фишера, то

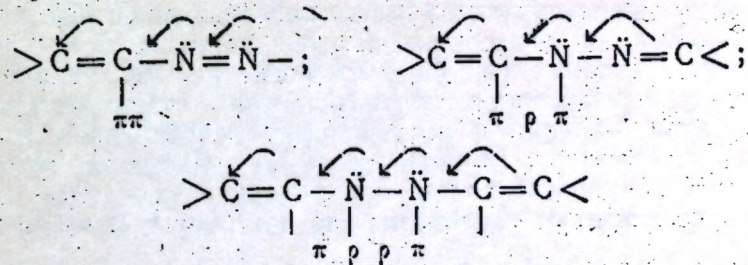
есть изучить таутомерию арилгидразонов и способ образования промежуточного *o*-[β-иминоалкил]-анилина. Для решения первого вопроса мы воспользовались полярографией, которая, как известно, в последнее время становится новым мощным средством изучения структуры органических соединений. Попутно была затронута и стереоизомерия арилгидразонов.

Уже давно известно, что при растворении в спирте фенилгидразоны частично превращаются в жирноароматические азосоединения [24, 25]. Высказывались предположения о возможности образования еще одной таутомерной формы, построенной по энгидразинному типу [26—29], но доказать ее существование не удавалось. О стереоизомерии арилгидразонов имеется обширная литература (см., наприм., [30—31]), многие из соединений этого класса выделены в двух изомерных формах [32—34]. Попытки ученых получить различные производные из обоих изомеров не увенчались успехом [33, 35] и появление двух форм у некоторых арилгидразонов, по аналогии с изомерией оксимов, принято считать геометрической изомерией. Но недавно Н. В. Хромов-Борисов [36] показал, что между стереоизомерией гидразонов и оксимов полной аналогии не может быть.

В последние годы интенсивно изучается стереоизомерия окрашенных нитрофенилгидразонов с помощью спектрального метода [37—39].

Таким образом, таутомерия и стереоизомерия арилгидразонов изучены еще недостаточно.

По нашим представлениям, которые изложены ниже, молекулы всех допустимых таутомерных форм арилгидразонов содержат следующие сопряженные системы:



Поскольку в каждом случае сопряжение специфично, то энергии активации кратных связей в каждой системе различны, то есть можно было предположить, что таутомеры будут восстанавливаться на ртутном капельном электроде при различных потенциалах. Кроме того, доказано, что стереоизомеры так же восстанавливаются с различной легкостью. Поэтому и был выбран полярографический метод, с помощью которого мы исследовали растворы в метаноле фенилгидразонов ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона, циклогексанона, ацетофенона, п-хлорацетофенона, уксусного и бензойного альдегидов.

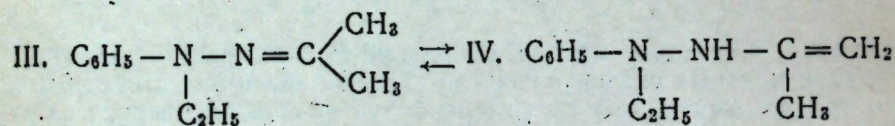
Снимались полярограммы в процессе хранения растворов этих соединений в темноте, на фоне боратного буфера при pH = 7,2—7,5 при $t^\circ = 20^\circ$ на визуальном полярографе типа М-8-2000. Растворы имели концентрации $\sim 0,6—1,2 \cdot 10^{-2}$ мол. Потенциалы полуволи ($\epsilon_{1/2}$), отнесенные к насыщенному каломелевому электроду, находились графическим путем. Свежеприготовленные растворы фенилгидразонов давали отчетливые волны восстановления с максимумами, которые мы не подавляли. Как правило, эти волны сопровождалась еще одной или двумя небольшими, но хорошо воспроизводимыми волнами при значительно менее отрицательных потенциалах. Однако иногда при достаточно быстром снятии полярограммы с только что приготовленного раствора удавалось получить кривую лишь с одной волной,

то есть при растворении фенилгидразонов весьма быстро начинаются процессы превращений.

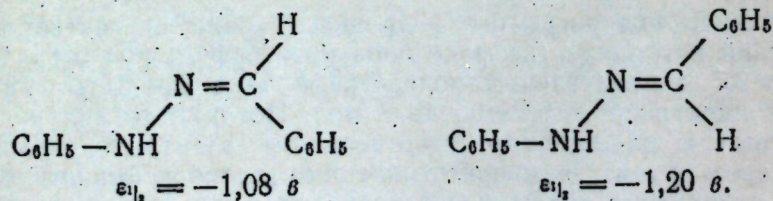
Для каждого раствора получено по семейству полярограмм; в таблице 1 приведены потенциалы полуволи ($\epsilon_{1/2}$) и высоты волн (H) полярограмм изученных фенилгидразонов. В изменении кривых обнаружена закономерность — на полярограммах фенилгидразонов алифатических кетонов и циклогексанона с течением времени исчезали начальные волны с $\epsilon_{1/2} = -1,4$ в, появлялись и росли волны с $\epsilon_{1/2} = -0,7$ в. Последние волны обычно разделялись каждая на две новых, одна из которых — с менее отрицательным потенциалом, постепенно исчезала.

Начальные волны растворов фенилгидразонов альдегидов и жирноароматических кетонов находились при менее отрицательных, чем $-1,4$ в, потенциалах.

Расшифровка полученных полярограмм проводилась следующим образом. Были дополнительно сняты полярограммы с растворов в метаноле азобензола, как модели азоформы, и этилфенилгидразона ацетона, как соединения, не способного образовать азоформу. Азобензол в наших условиях восстанавливался при $-0,50$ в, то есть волны азоформ арилгидразонов должны находиться вблизи этого потенциала. А. Винкель и Г. Зиберт [40] с помощью полярографии показали, что под действием света азобензол в спиртовом растворе переходит в лабильную син-форму, которая в темноте перегруппировывается в стабильный анти-изомер. В условиях работы авторов, не приведенных ими в статье, характеристические потенциалы волн ($\epsilon_{1/2}$) син- и анти-изомеров равнялись $-0,68$ в и $-0,96$ в соответственно. Следовательно, наблюдавшееся нами появление волн при потенциалах $-0,68$ — $-0,88$ в, их разделение на две волны с $\epsilon_{1/2} = -0,56$ — $-0,76$ в и $-0,84$ — $-0,97$ в и последующий рост последней на полярограммах изученных фенилгидразонов соответствовало образованию смеси стереоизомеров азоформы и постепенному исчезновению в темноте лабильного син-изомера. На полярограммах этилфенилгидразона ацетона имелось только две волны при потенциалах $-1,20$ в и $-1,50$ в, которые отвечали двум возможным для него таутомерам III и IV:



Фенилгидразон бензальдегида не может образовать энгидразин, и кроме волны, принадлежащей свободному альдегиду, на полярограммах его спиртового раствора содержалось две пары волн, одна из которых должна быть отнесена к син- и анти-изомерам азоформы ($\epsilon_{1/2} = -0,56$ в и $-0,89$ в), следовательно, вторая пара принадлежит двум изомерам гидразонной формы.



Таким образом, было найдено, что потенциалы $-1,40$ — $-1,55$ в отвечают волнам энгидразинов, а $-1,0$ — $-1,30$ в — волнам гидразонов.

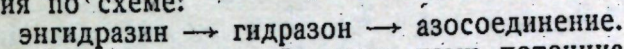
Расшифровка полученных нами семейств полярограмм показала, что фенилгидразоны ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона и циклогексанона и этилфенилгидразон ацетона, вопреки обще-

Таблица 1

Соединение	Характеристика волн											
	I		II		III		IV		V		VI	
	$\epsilon_{1/2}$	H	$\epsilon_{1/2}$	H	$\epsilon_{1/2}$	H	$\epsilon_{1/2}$	H	$\epsilon_{1/2}$	H	$\epsilon_{1/2}$	H
Фенилгидразон ацетона	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	3											
	0			1,45	37			1,04	5	0,71	2	
	3			1,45	25			1,03	8	0,75	11	
	19			1,50	2			1,04	9	0,80	12	
Фенилгидразон метилэтилкетона	2			1,50	2			1,01	9	0,78	10	
	4							1,08	14	0,84	38	
	24											
	98											
	220											
	390											
				1,44	43			1,04	5	0,71	6	
Фенилгидразон метилизопропилкетона	1			1,49	39			1,01	6	0,73	18	
	2			1,49	32			1,01	14	0,73	23	
	4							1,02	24	0,73	62	
	24							1,08	20	0,87	23	
	98							1,10	16	0,87	61	
	220							1,10	6	0,88	65	
	390											
Фенилгидразон метилциклопропилкетона	1			1,54	9							
	2											
	3											
	4											
	5											
	27											
	51											
Фенилгидразон циклогексанона	1											
	2											
	3											
	4											
	5											
	23											
	253											
Фенилгидразон ацетона	1			1,45	52			1,12	2			
	2							1,16	5			
	3											
	4											
	5											
	23											
	253											
Фенилгидразон фенола	1			1,54	18							
	2			1,54	5							
	3											
	4											
	5											
	23											
	253											
Ацетофенон	1			1,61	18			1,02	15			
	2			1,61	30							
	3			1,61	31							
	4			1,61	31							
	5			1,62	75							
	6											

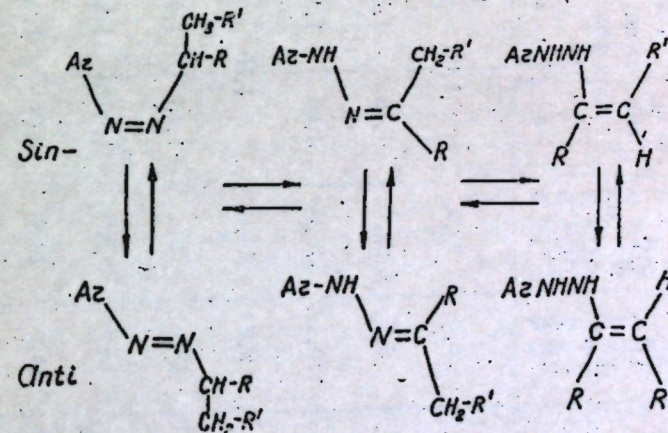
Соединение	№	Время хранения раствора, в часах	Характеристика волн											
			I			II			III			IV		
			ϵ_{11}	H	$-\epsilon_{11}$	$-\epsilon_{11}$	H	$-\epsilon_{11}$	$-\epsilon_{11}$	H	$-\epsilon_{11}$	$-\epsilon_{11}$	H	$-\epsilon_{11}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Фенилгидразон	1	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,88	10	—	—
л-хлорацетофенона	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—	0,92	17	—	—
	3	45	1,48	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	70	1,51	77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	211	1,50	88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	550	1,52	72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	7	—	1,51	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фенилгидразон	1	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ацетальдегида	2	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	48,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	7	148	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фенилгидразон	1	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
бензальдегида	2	13	1,36	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	20	1,37	34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	36	1,37	42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	68	1,37	76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	—	1,36	82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Бензальдегид	1	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фенилгидразон	1	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
изомасляного альдегида	1	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фенилгидразон	1	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ацетона	1	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

принятому представлению, не являются гидрозами — они в свободном состоянии построены по син-энгидразинному типу. Фенилгидразон метилэтилкетона при растворении в спирте и хранении раствора в темноте образует и анти-изомер энгидразинной формы. Фенилгидразоны альдегидов, а также ацетофенона и п-хлорацетофенона, в свободном состоянии имеют строение анти-гидразонов. При растворении всех изученных соединений, за исключением этилфенилгидразона, в спирте происходит таутомерное превращение их в смешанные азосоединения по схеме:



В таблице 2 приведены найденные нами потенциалы полуволн таутомеров и стереоизомеров и энергии их взаимных переходов, вычисленные из разности потенциалов по методу А. Винкеля и Г. Зибберта [40]. Следует отметить, что более точные значения ϵ_{11} и энергий переходов можно получить, если воспользоваться дифференцирующим полярографом с более высокой разрешающей способностью, чем у использованного нами.

Полярографическое изучение ряда фенилгидразонов показало, что в общем случае они могут существовать в трех таутомерных формах, каждая из которых обладает стереоизомерией:



Способность таутомерных форм восстанавливаться свидетельствует о наличии в их молекулах сопряжения связей, так как известно, что изолированные кратные связи или совсем не восстанавливаются в этих условиях или же восстанавливаются лишь при значительно более отрицательных потенциалах.

Уже давно известно, что фенилгидразон ацетальдегида может быть приготовлен в двух формах, которые принято считать стереоизомерами. Найдено, что при растворении этих изомеров в большинстве растворителей происходит их взаимное превращение с предпочтительным образованием выплывающей формы [33]. Мы с помощью полярографии нашли, что эти формы фенилгидразона ацетальдегида являются не стереоизомерами, а таутомерами; а именно: вещество с темп. плавл. 57°, получающееся при взаимодействии компонента в эфирном растворе на холоду или из второй формы обработкой спиртовым раствором сернистого газа, представляет собой анти-изомер фенилгидразона ($\epsilon_{11} = -1,16$ в; в диоксане); тогда как вещество с темп. плавления 98—101° оказалось 2-фенилгидразином-этиленом ($\epsilon_{11} = -1,35$ в). Далее нам удалось получить по методу И. Тиле и Р. Пикарда [43] два изомера фенилгидразона бензальдегида и показать, что изомер с темп. плавления 134—6° является син-формой ($\epsilon_{11} = -1,06$ в), а с темп. плавления 152° — анти-формой ($\epsilon_{11} = -1,16$ в) гидрозы.

№ п/п	Соединение	Азоформа				Гидразонная форма				Энгидразинная форма			
		ϵ_{H_2} син	ϵ_{H_2} антн	ϵ_{H_2} изомеров	Энергия перек. син антн, ккал/моль	Энерг. перек. азосоед. ↑ ккал/моль	ϵ_{H_2} син	ϵ_{H_2} антн	Энергия перек. азосоед. ↑ ккал/моль	ϵ_{H_2} син	ϵ_{H_2} антн	Энергия перек. азосоед. ↑ ккал/моль	Энергия перек. азосоед. ↑ ккал/моль
1	$C_6H_5NHNH_2 + CO(CH_3)_2$	0,66	0,84	—	8,3	15,2	1,08	1,08	—	1,45	—	—	—
2	$+ CH_3COC_2H_5$	0,68	0,87	—	8,7	20,2	1,08	1,30	10,1	1,44	1,55	5,1	—
3	$+ CH_3COCH(CH_3)_2$	0,62	0,84	—	10,1	16,6	1,00	1,19	8,7	1,44	—	—	—
4	$+ C_6H_{10}O$	0,76	0,97	—	9,7	19,8	1,30	—	—	1,50	—	—	—
5	$+ CH_3COC_2H_5$	0,65	0,98	—	15,2	18,4	1,15	1,28	6,0	—	—	—	—
6	$+ CH_3COC_6H_4Cl-p$	0,64	0,92	—	12,9	17,0	1,06	1,27	9,7	—	—	—	—
7	$+ C_6H_5CHO$	0,56	0,89	—	15,2	18,9	1,08	1,20	5,5	—	—	—	—
8	$+ CH_3CHO$	0,50	0,78	—	12,9	19,3	1,05	1,15	5,0	1,35	—	—	—
9	$+ (CH_3)_2CHCHO$	—	—	—	—	—	—	1,26	—	—	—	—	—

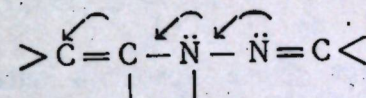
Исследования таутомерии и стереоизомерии арилгидразонов продолжают.

В последнее время все более широкое распространение в органической химии получают представления о сопряжении простых связей между собой ($\sigma\sigma$) и с кратными связями ($\sigma\pi$), а также тех и других со свободными электронами (σr и πr) [42—45]. На основании этих представлений создается обобщенная теория сопряжения, которая явится новым шагом в решении поставленной А. М. Бутлеровым и развитой В. В. Марковниковым проблемы взаимного влияния атомов и реакционной способности молекул. Эта проблема и сейчас является одной из самых общих и важных проблем химии. Представления обобщенной теории сопряжения у нас в стране развивает академик А. Н. Несмеянов и его ученики, которые изучают 1—4 сопряженные системы различных типов.

Выше мы показали, что арилгидразоны могут существовать в трех таутомерных формах; полярографическая активность всех этих форм свидетельствует о наличии в их молекулах сопряжения связей. Теперь выясним каково взаимодействие связей в гидразонной и энгидразинной формах, то есть какого вида сопряжение имеет здесь место. В отношении азоформ укажем лишь, что молекулы их

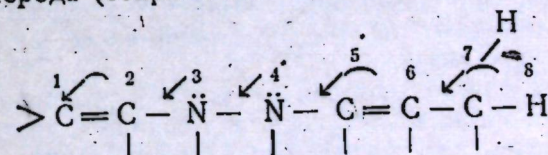
содержат $\pi\pi$ -систему $\overset{\curvearrowright}{C}=\overset{\curvearrowright}{C}-\overset{\curvearrowright}{N}=\overset{\curvearrowright}{N}$.

Молекулы соединений гидразонного типа включают систему с двумя более электроотрицательными, чем углерод, атомами азота, один из которых участвует в образовании кратной связи. Известно, что свободная пара электронов атомов азота, кислорода или серы, находящихся в α положении к кратной связи, вступает в сопряжение с последней [46, 47]. Следовательно, система атомов гидразонных форм является $\pi r\pi$ -сопряженной системой, направление поляризации которой дает атом азота, участвующий в двойной связи:



Энергия активации связей в этой системе по нашим измерениям примерно на 18,0 ккал/моль меньше, чем в $\pi\pi$ -системе азоформ (см. табл. 2).

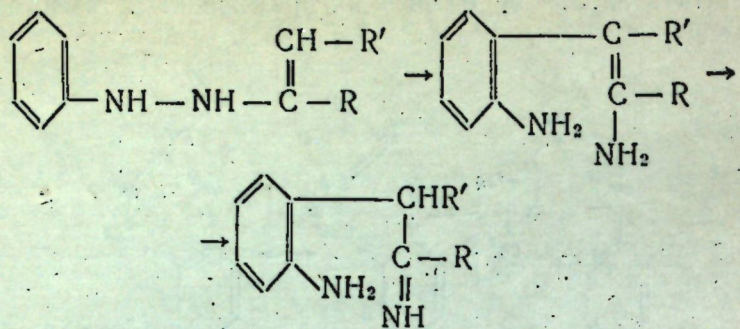
Молекулы соединений, построенных по энгидразинному типу, содержат систему из двух двойных связей, разделенных двумя атомами азота, то есть в данном случае налицо две группы с πr -сопряжением в каждой. Свободные пары электронов атомов азота воздействуют друг на друга и на качество $-N-N-$ связи, объединяя πr -группы в $\pi r\pi r$ -сопряженную систему, энергия активации связей в которой примерно на 33 ккал/моль меньше, чем в $\pi\pi$ -системе азосоединений. Вхождение одной из кратных связей в ароматическое кольцо нарушает симметрию системы и дает направление поляризации ее, в том же направлении действуют алкильные заместители при 6-м атоме углерода (сопряжение $C=C-C-N$):



В этой цепи сопряжения наиболее реакционноспособными являются 1-й и 6-й атомы.

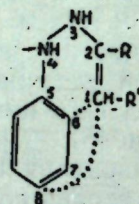
Сопряжение связей в энгидразинах характеризуется значительной величиной экзальтации молекулярной рефракции — см. табл. 3.

Первую стадию реакции Р. и Г. М. Робинсоны изображали иначе:



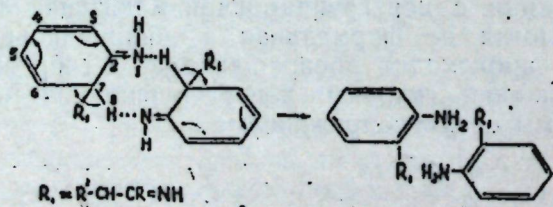
так как они принимали для нее орто-бензидиновую перегруппировку, механизм которой также не был выяснен.

Вышеприведенный механизм реакции Э. Фишера, являющийся следствием обобщенной теории сражения и относящийся также к синтезам К. Бруннера и О. Пилоти [50], согласуется со всеми экспериментальными фактами. Отсутствие продуктов пара-перегруппировки объясняется тем, что взаимодействуют пространственнблизкие 1-й и 6-й атомы сопряженной системы, а не более удаленные 1-й и 8-й

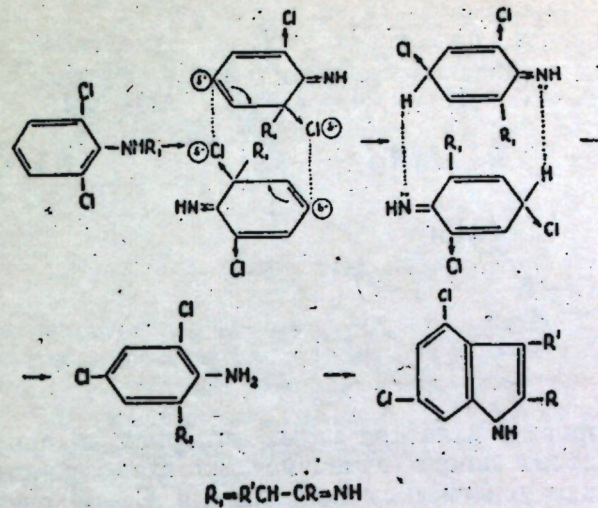


атомы. Затрудняющее действие электрофильных заместителей в ядре арилгидразонов на протекание реакции Э. Фишера, наиболее подробно изученное В. В. Феофилактовым с сотрудниками [33], вызвано тем, что под действием их уменьшается электронная плотность у 1-го атома сопряженной системы. Нуклеофильные заместители, повышая электронную плотность у этого атома, способствуют протеканию реакции. Как и следовало ожидать, наиболее сильное действие оказывает заместитель, стоящий в орто-положении, несколько слабее действует пара-заместитель и меньше всего мета-заместитель. В нафтилгидразонах в сопряжение вступает менее ароматическая двойная связь кольца, которая легко поляризуется и также способствует протеканию реакции. Вторичные жирноароматические гидразоны легко превращаются в индолы, так как алкил, увеличивая поляризуемость системы, усиливает сопряжение.

В молекуле промежуточного *o*-иминокинона III в результате $\pi\pi$ -сопряжения атом водорода 8 приобретает подвижность, а на атоме азота возникает повышенная электронная плотность. Ориентация и сближение молекул приводят к перераспределению электронов и образованию анилина IV:

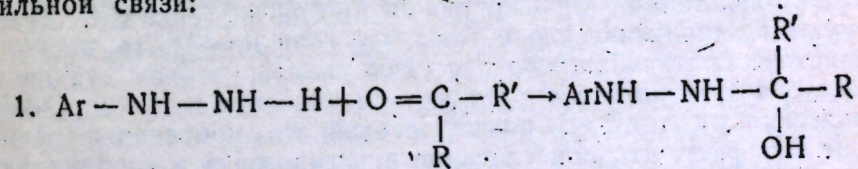


Подобный механизм присоединения с перенесением реакционного центра, по-видимому, имеют некоторые таутомерные превращения и ряд молекулярных перегруппировок. Получение 5,7-дихлориндолов из 2,6-дихлорфенилгидразонов [54] также можно объяснить, пользуясь этим механизмом:



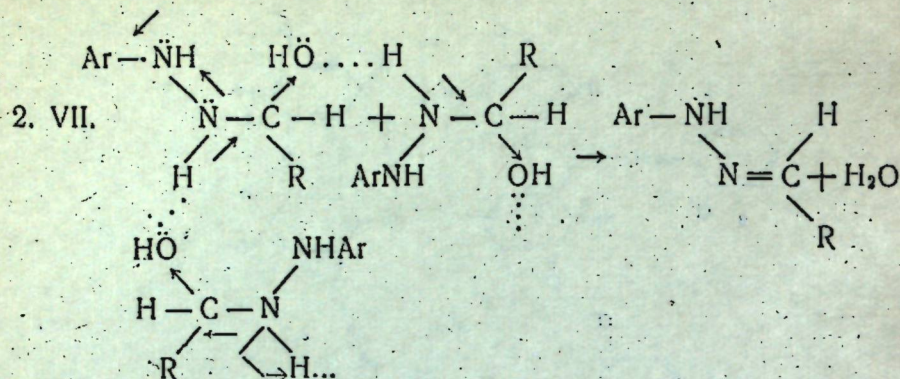
В иминоксине одна C—Cl-связь сопряжена с двойной связью кольца. Второй атом хлора, стоящий непосредственно при двойной связи, действуя в противоположном направлении, исключает эту связь из цепи сопряжения. π-системы, взаимодействуя между собой, обмениваются атомами хлора и образуют п-хинонимин с нуклеофильным атомом азота и подвижным атомом водорода. Дальнейшее взаимодействие молекул дает 2 [β иминоалкил] 4,6-дихлоранилин, из которого и возникает 5,7-дихлориндол.

Различное строение арилгидразонов альдегидов и жирноароматических кетонов, с одной стороны, и алифатических и аlicиклических кетонов, с другой стороны, можно объяснить следующим образом. Взаимодействие арилгидразина с карбонильным соединением протекает в две стадии [41]. Вначале имеет место присоединение по карбонильной связи:

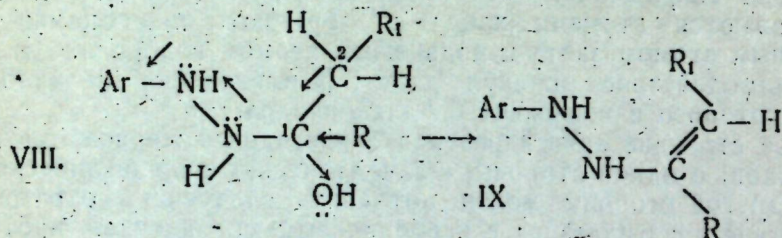


Дальнейшее превращение этого промежуточного карбинола зависит от строения исходного карбонильного соединения. Так, если был взят альдегид, то возникает карбинол, в котором действие свободной пары электронов атома азота, находящейся в сопряжении со связями ароматического цикла, на пару свободных электронов второго атома азота сильнее, чем действие на них электронов атома кислорода. Благодаря $\pi\pi$ -сопряжению связи —N—N— ослабляются и одна из них вступает в сопряжение с полярной C—O связью. Известно [42], что условием наибольшего сопряжения является параллельность, то есть транс-расположение связей. Поэтому свободное вращение вокруг связи азота с алифатическим углеродом в карбиноле затруднено и наиболее энергетически выгодной является структура VII.

Полярность молекул карбинола вызывает ориентацию и сближение их, а сближаясь молекулы будут взаимодействовать концевыми атомами π -сопряженной системы. Перераспределение электронов в системах приводит к возникновению воды и анти-изомера гидразона:



Наличие второго алкила при атоме углерода в промежуточном карбиноле из кетона вносит изменения во взаимодействие связей: под его действием усиливается поляризация $\text{C}-\text{O}$ связи и ослабляется ее взаимодействие со связью $\text{N}-\text{H}$, но создаются условия, благоприятные для сопряжения с $\text{C}-\text{H}$ связью соседнего атома углерода. А это наиболее энергетически выгодной делает структуру VIII, в которой свободное вращение вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ затруднено:



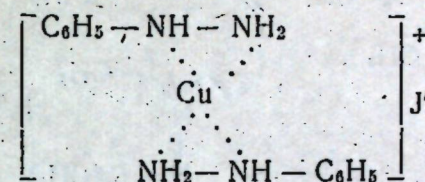
Последующее межмолекулярное отщепление воды, протекающее по схеме, аналогичной (2), дает син-изомер энгидразина (IX). Так же реагируют и алициклические кетоны, но, если $\text{R}=\text{Ag}$, то, поскольку его действие противоположно действию алкила, вторая стадия взаимодействия арилгидразина с жирноароматическим кетоном проходит по альдегидному типу. В пользу стадийного протекания реакции говорит тот факт, что при сливании арилгидразина и карбонильного соединения вначале наблюдается разогревание без нарушения гомогенности и лишь спустя некоторое время происходит моментальное помутнение и выделения воды. Последнее обстоятельство свидетельствует о цепном механизме второй стадии.

Теперь попытаемся выяснить механизм образования аномальных продуктов.

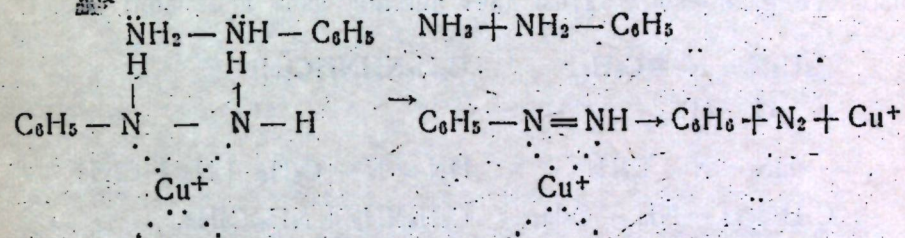
Один из нас, совместно с В. М. Тихвинским [35], нашел, что одноклоридные соли меди при 150° разлагают фенилгидразин, а при менее интенсивном нагреве образуют комплексные соединения. Так было выделено и анализировано соединение $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 \cdot \text{CuI}$. К. Клузиус и М. Хох [56] недавно изучили разложение фенилгидразина в присутствии одноклористой меди с помощью изотопа N^{15} . Изотопный анализ продуктов реакции показал, что N^{15} , входивший в NH_2 -группу фенилгидразина, количественно перешел в аммиак, в молекуле азота

содержался его один атом, а в анилине он совершенно отсутствовал. Кроме азотсодержащих продуктов был выделен бензол.

При проведении разложения в присутствии катализатора часть фенилгидразина присутствует в реакционной массе в виде комплекса, тогда как другая часть остается неизменной. В комплексном соединении металл, по всей вероятности, образует координационные связи с обоими атомами азота, то есть, например, комплекс с CuI имеет следующее строение и напоминает „клетчатое соединение“:

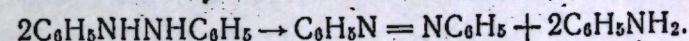


В таком комплексном соединении, благодаря смещению свободных электронных пар атомов азота в сторону металла, ослабляются связи атомов водорода с атомами азота. В свободном же фенилгидразине атомы азота нуклеофильны — они могут образовывать водородные связи. Взаимодействие комплексного соединения с фенилгидразином, происходящее по следующей схеме:

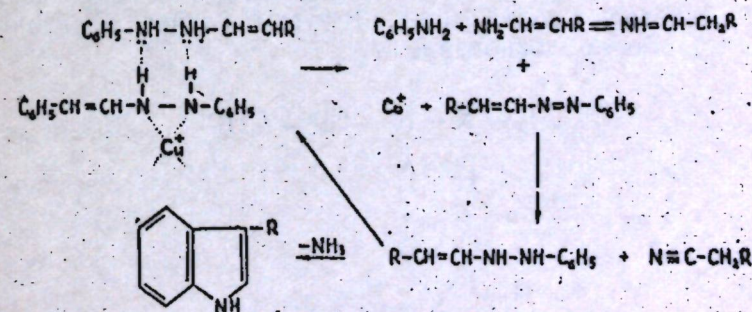


приводит к образованию диазобензола, аммиака и анилина. Диазобензол под действием катализатора и высокой температуры распадается, а освободившийся катализатор вызывает дальнейшее превращение.

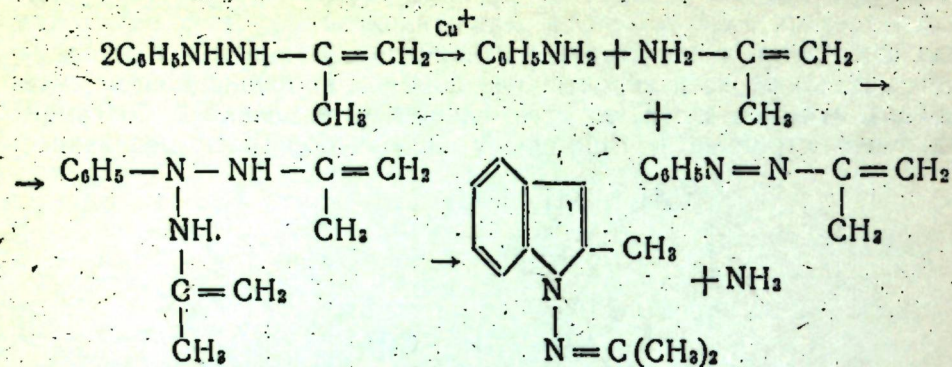
Такое представление согласуется с наблюдениями К. Клузиуса и вскрывает аналогию между разложением фенилгидразина и известной реакцией диспропорционирования гидразобензола [57]:



Образование нитрилов и N-замещенных индолов из некоторых арилгидразонов в присутствии одноклористой меди, то есть аномальная реакция Э. Фишера, по всей вероятности, включает подобное превращение в сочетании с нормальной реакцией Э. Фишера. Если в реакцию взять фенилгидразон альдегида, то произойдут следующие превращения:

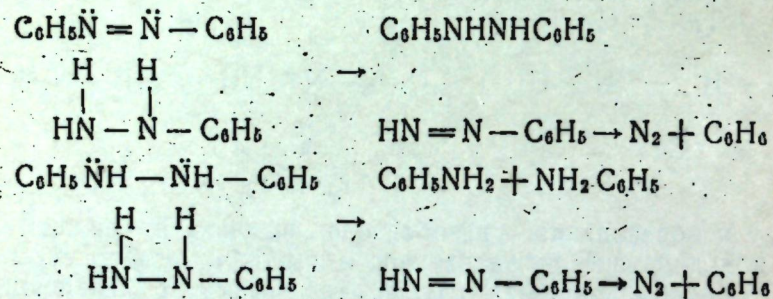


В случае фенилгидразона ацетона, образование аномального продукта, по-видимому, можно изобразить следующим образом:



В этих схемах принимается, что гидразин, входящий в комплекс, восстанавливает свободное основание.

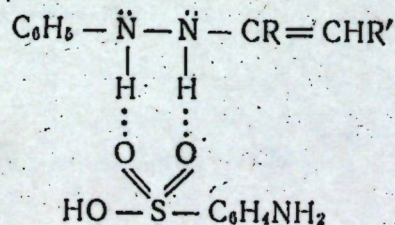
Интересные наблюдения, подтверждающие наши представления, содержатся в работе Вальтера [58]. Автор нашел, что при нагревании азобензола с фенилгидразином образуется гидразобензол, азот и бензол; гидразобензол затем дает анилин, азот и бензол:



Образование озонов изображается подобной схемой [59]. Поскольку известны случаи протекания таких превращений в отсутствие катализатора, то, следовательно, и свободные гидразины способны в более жестких условиях быть восстановителями себе подобных молекул.

Аномальная реакция Э. Фишера, по-видимому, имеет место когда катализатор образует координационные связи с обоими атомами азота. Но еще не совсем ясно, почему не все арилгидразоны претерпевают аномальную реакцию.

Мы нашли, что сульфаниловая кислота также является катализатором аномальной реакции. Ее действие основано на способности образовывать водородные связи с гидразинами и повышать нуклеофильность атомов азота, то есть ее действие на гидразин противоположно действию солей меди. В этом случае восстановителем выступает свободное основание.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Разложение фенилгидразона ацетона в присутствии Cu_2Cl_2

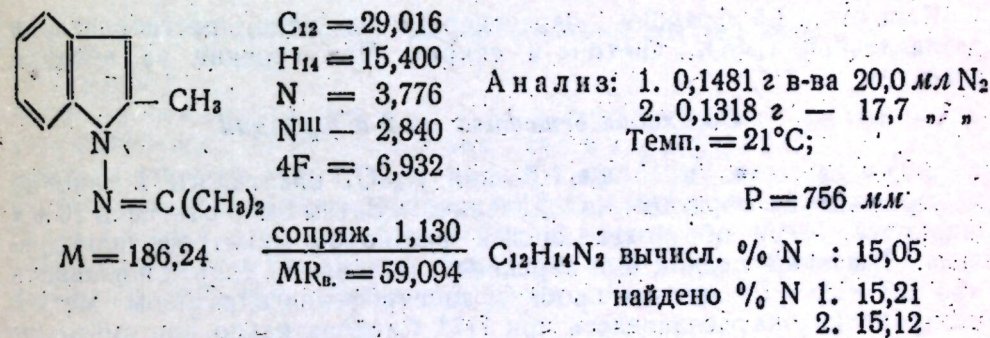
25,5 г гидразона и 1,0 г однохлористой меди нагревались в колбе Арбузова на металлической бане. Реакция началась при 180° в бане и продолжалась в течение 35 минут при темп. $=260-270^{\circ}$. Аммиака уловлено 1,3 г (по схеме аномальной реакции должно быть 1,46 г, а при нормальной реакции Э. Фишера—2,93 г). Через поглотители аммиака проходил газ с запахом бензола, который при поджигании горел коптящим пламенем. При темп. $=71^{\circ}$ в приемник упало несколько капель бесцветной жидкости с $n_D^{20} = 1,5010$. Во время реакции начала отгоняться желтая жидкость (темп. кип. $=182-185^{\circ}$). После прекращения выделения аммиака темная реакционная смесь была подвергнута вакуум-разгонке и дала некоторое количество желтой жидкости ($130^{\circ}/40-155^{\circ}/22$), и остаток темно-красной смолы. Отгон был разделен на две фракции:

1. $68^{\circ}/12-75^{\circ}/10-7,8 \text{ z}$
2. $138^{\circ} - 139^{\circ}/10 - 3,3 \text{ z}$

Первая фракция при обработке уксусным ангидридом образовала твердое вещество с темп. плавления $= 112,5-113^\circ$, смешанная проба которого с ацетанилидом расплавилась при 112° , то есть нами выделен анилин.

Вторая фракция имела следующие константы:

$d_4^{20} = 1,0520$; $n_D^{20} = 1,5801$. Выход 20,6% от теории. $MR_n = 58,94$



Вещество не дает реакции на индол с сосновой лучинкой. Растворяется в разбавленных кислотах, а также в ацетоне, спирте и бензоле.

Омыление вещества из 2-й фракции

1,5 г вещества было растворено в 20 мл 10%-ной серной кислоты и раствор кипятился в течение пяти часов с обратным холодильником. Затем обратный холодильник был заменен на прямой и отогнано 12 мл жидкости. В колбе осталась темная подвижная жидкость.

К 5 мл отгона было добавлено 5 капель салицилового альдегида и 2,5 мл конц. серной кислоты. После нагревания появилась оранжево-красная окраска в верхнем слое — есть ацетон. Вещество содержит группировку — $\text{N}=\text{G}(\text{CH}_3)_2$.

Определение активного водорода

(по способу Чугаева — Церевитинова)

Было взято 0,1012 г вещества и 5 мл реактива Гриньяра (CH_3MgI). Выделилось 36,46 мл метана. Темп. = 21°C ; $P = 757$ мм. Приведенный объем метана — V найд. = 33,74 мл.

$$V_{\text{выч.}} = \frac{22400 \cdot 0,1012}{186,24} = 12,172; \quad n = \frac{V_{\text{н.}}}{V_{\text{в.}}} = \frac{33,74}{12,172} = 2,772 \approx 3$$

Вещество содержит 3 подвижных атома водорода, соответствующих αCH_2 -группе индола.

2. Разложение фенилгидразона метилизопропилкетона в присутствии Cu_2Cl_2

В реакцию было взято 29,9 г гидразона и 0,8 г Cu_2Cl_2 .

Разложение началось при 210° в бане и проходило при 240 — 270° . Аммиака уловлено 1,4 г (при аномальной реакции должно быть 1,45 г). Во время разложения отгонялась желтая жидкость при 170 — 189° . Еще некоторое количество желтой жидкости перешло при вакуум-дистилляции темной реакционной смеси. Темп. кип. = $62^\circ/18$ — $170^\circ/13$ с разложением.

Последующая разгонка жидкости дала следующие фракции:

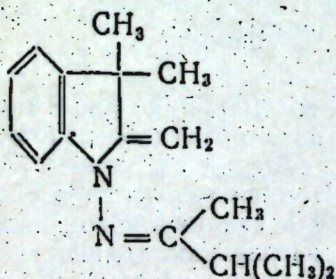
1. 57° — $78^\circ/10$ —желтая жидкость,
2. 144° — $145^\circ/10$ —2,2 г св.-желтая жидкость,
3. 148° — $155^\circ/10$ —1,3 г желтая жидкость.

Из первой фракции обработкой ее уксусным ангидридом получен ацетанилид. Темп. плавления = 113° ; смешанная проба плавилась при 112° — 113° .

Вещество 2-й фракции нерастворимо в воде, растворяется в разбавленной H_2SO_4 , ацетоне и спирте. При стоянии на воздухе краснеет.

Омыление вещества из 2-й фракции

0,95 г вещества в 15 мл 10%-ной H_2SO_4 кипятилось в течение четырех часов с обратным холодильником. Затем было отогнано 10 мл жидкости, отгон обработан кислым раствором динитрофенилгидразина. Выпавший осадок был перекристаллизован из спирта и плавился при 117 — 118° . Смешанная проба с динитрофенилгидразоном метилизопропилкетона расплавилась при 117° . Следовательно, при омылении вещества выделяется метилизопропилкетон, то есть вещество содержит группировку — $\text{N}=\text{C}$ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$



$M = 242,35$

Анализ: 0,1542 г в-ва; 15,76 мл N_2
Темп. = $19,5^\circ\text{C}$; $P = 765$ мм
 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2$ вычисл. % N 11,56
найд. % N 11,73

3. Разложение фенилгидразона ацетона в присутствии сульфаниловой к-ты

33,0 г гидразона и 0,3 г сульфаниловой кислоты нагревались в колбе Арбузова на металлической бане. Выделение аммиака началось при 200° в бане; реакция протекала энергично при 240° и закончилась через 3,5 часа. Через поглотители аммиака проходил газ, который при поджигании горел коптящим пламенем. Аммиака уловлено 1,7 г; по теории должно было выделиться при аномальной реакции 1,9 г. Из реакционной смеси при перегонке в вакууме в интервале $88^\circ/30$ — $165^\circ/27$ выделилось 24,2 г желтой жидкости, а в колбе осталось 4,0 г смолы.

Разгонка жидкости дала следующие фракции:

- I. $50^\circ/15$ — $93^\circ/13$ —7,7 г
- II. $110^\circ/13$ — $135^\circ/11$ —14,9 г
- III. Остаток 1,4 г

Из первой фракции было выделено 7,2 г анилина, который идентифицирован в виде ацетанилида. Повторная дистилляция II фракции дала:

1. 120° — $130^\circ/6$ —0,8 г
2. 132° — $133^\circ/6$ —14,0 г
3. Остаток — 0,1 г

2-я фракция представляла собой аномальный продукт и имела следующие константы:

$$n_D^{20} = 1,5808; \quad d_4^{20} = 1,0532,$$

которые близки к вышеприведенным. Выход 70% от теории, таков же и выход анилина.

4. Разложение фенилгидразона ацетофенона

Опыт 1.

25,0 г фенилгидразона и 0,8 г однохлористой меди нагревались в колбе Арбузова на металлической бане в атмосфере CO_2 . Выделение аммиака началось при 190° (в бане) и сопровождалось образованием белого налета в холодильнике — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Разложение закончилось через 1,5 часа при темп. бани = 270° . Уловлено 0,9 г NH_3 (по схеме аномальной реакции должно быть 1,01 г). Из коричневой реакционной массы выделены следующие фракции:

- I. 45° — $50^\circ/2$ 4,1 г $n_D^{21} = 1,5764$
- II. 135° — $170^\circ/2$ 0,8 г закристаллизовалось
- III. Остаток 18,0 г смолы.

Первая фракция представляла собой в основном анилин — получен ацетанилид. Вторая фракция, перекристаллизованная из лигроина, дала 0,3 г желтых пластинок. Темп. плавления = 184° — 185° , сублимирующих при нагревании. Растворяются в эфире и бензоле. Смешанная проба с 2-фенилиндолом плавилась при 184° — 186° . Таким образом выделен 2-фенилиндол.

Опыт 2.

В реакцию взято 15,6 г фенилгидразона, который был растворен при нагревании в 31 г керосина, в раствор добавлено 0,8 г Cu_2Cl_2 . Разложение началось при 230° в бане, сопровождалось бурным выделением NH_3 , продолжалось 45 минут и закончилось, когда темп.

бани достигла 260°. Слабо красная окраска, которую имел вначале раствор, постепенно перешла в коричнево-черную.

При попытке разогнать получившуюся массу не удалось выделить никаких определенных фракций, так как после отгонки большей части растворителя остаток осмолился и началось разложение.

Опыт 3.

Разложению было подвергнуто 85,0 г фенилгидразона в присутствии 0,9 г Cu_2Cl_2 . Разложение началось при 215°, энергично протекало при 250°—260° в бане, сопровождалось бурным выделением аммиака и газа, проходившего через поглотители с водой и H_2SO_4 , горевшего коптящим пламенем и обладавшего запахом бензола. Аммиака уловлено 4,2 г (по теории аномальной реакции требуется 3,4 г).

а) Перегонка с водяным паром

Около 50 г получившейся массы было помещено в колбу, через которую пропускался водяной пар. Масса стала жидкой; собрано приблизительно 1000 мл дистиллата, содержащего лишь следы масла. Таким образом, продукт реакции не содержит летучих с водяным паром веществ.

б) Попытка хроматографического разделения

5,0 г продукта реакции было растворено в 500 мл бензола. Половина раствора фильтровалась через колонку с Al_2O_3 (для хроматографии) (внутренний диаметр 20 мм, высота набивки — 350 мм). Образования зон при прохождении раствора через адсорбент не наблюдалось. Лишь несколько капель фильтрата были слегка окрашены, затем вытекала жидкость темно-вишневого цвета, внешне ничем не отличавшаяся от исходного раствора. После испарения растворителя осталась смола.

Такие же результаты получены и во втором случае, когда в качестве адсорбента был использован силикагель марки ШСМ.

5. Разложение фенилгидразона *p*-хлорацетофенона

Взято 12,0 г фенилгидразона и 0,5 г Cu_2Cl_2 . Разложение началось при 170° (в бане). При 240° — бурное выделение аммиака и „горючего газа“. Выделилось 0,4 г NH_3 (по теории также 0,4 г) и отогналось 1,1 г мутной бесцветной жидкости в интервале 68°—115°.

Перегонка 1. 170°—185°/3 0,5 г; на стенках прибора образовался налет желтых кристаллов, далее началось разложение и разгонка была прекращена.

Желтые кристаллы (0,2 г) после перекристаллизации из спирто-водной смеси превратились в белый мелкокристаллический порошок с темп. плавления = 195°—196°. Литературные данные для 2 (4-хлорфенил) индола — темп. плав. = 201°—202° [23]. Густая черная смола, оставшаяся в реакционной колбе, была обработана спиртом, причем частично растворилась. Из спиртового раствора водой высадились белые хлопья (~1,0 г), которые перевести в кристаллическое состояние не удалось. Они не имели определенной темп. плавления; а при аггревании темнели и постепенно расплывались.

6. Разложение фенилгидразона пировиноградной кислоты

11,4 г фенилгидразона и 0,1 г Cu_2Cl_2 нагревались в колбе Арбузова. Разложение началось при 230° в бане и протекало вяло при 250°—270°, но наблюдалось сильное осмоление. В результате реакции

получена смола, не поддавшаяся разгонке — разлагается. Легко растворяется в ацетоне.

7. Разложение фенилгидразона этилового эфира пировиноградной кислоты

В реакцию было взято 6,0 г гидразона и 5,5 г Cu_2Cl_2 .

Разложение длилось около двух часов при температуре бани 210—250°. Получившийся темный плав после охлаждения был промыт двумя порциями HCl (1:10) по 20 мл для удаления катализатора. Затем твердая масса обрабатывалась эфиром (~50 мл). Эфирная вытяжка, после удаления растворителя, дала кристаллическую лучистую массу красного цвета, которая была перегнана. При 150°/4 собрано 1,50 г желтоватой жидкости, которая быстро закристаллизовалась в виде мелких пластинок. После двух перекристаллизаций из спирта выделено 1,05 г слегка желтоватой мелкокристаллической массы с темп. плавления 120,5°—121,5°.

Смешанная проба с исходным гидразоном расплавилась при 93°—97°.

Анализ: 0,1139 г вещества, 7,68 мл N_2 , темп. 20°; $P = 760$ мм
0,1362 „ 9,16 „ „



$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ вычислено: N % 7,40 —

Найдено: N % 7,50; 7,65 Литературные данные
Выход 19,1% темп. пл. = 107° [23]

8. Разложение фенилгидразона пинаколиина

Опыт 1.

16,5 г гидразона и 0,3 г Cu_2Cl_2 нагревалось в колбе Арбузова. Выделение NH_3 началось, когда температура в бане была 210°, при этом отгонялась желтоватая жидкость (69°—85°), затем температура бани была поднята до 250° и перегоняться стала желтая жидкость в интервале 185°—190°. Уловлено 0,4 г NH_3 . При попытке разогнать в вакууме оставшуюся реакционную массу собрано небольшое количество желтой жидкости, выкипевшей при 105°/13—150°/13, после чего начала перегоняться с разложением густая красная масса. В отгоне, перешедшем при атмосферном давлении, открыт анилин — в виде ацетанилида. Других продуктов идентифицировано не было.

Опыт 2.

В реакцию было взято 12,7 г гидразона и 12,4 г Cu_2Cl_2 , при нагревании катализатор растворился не полностью. Разложение началось при 210° (в бане) и протекало довольно энергично без дальнейшего нагревания, образовывалась черная густая масса, которая была обработана эфиром, но из эфирного экстракта не удалось выделить никаких продуктов, кроме смолы.

9. Разложение метилфенилгидразона ацетона

В реакцию было взято 16,0 г гидразона и 0,2 г Cu_2Cl_2 .

Разложение шло вяло со слабым выделением газа при температуре бани 220—260°. Уловлено 0,3 г аммиака — по теории аномальной реакции должно выделиться 0,84 г. Из реакционной массы отогналось

в вакууме 11,5 г желтой жидкости, а в перегонной колбе осталось 3,7 г смолы. При разгонке жидкости получены следующие фракции:

I. 85°—88°/15	2,7 г	$n_D^{21} = 1,5512$
II. 90°—110°/15	2,2 г	$n_D^{21} = 1,5614$
III. 111°—118°/15	5,1 г	$n_D^{21} = 1,5568$
IV. Остаток	1,3 г	—

Третья фракция представляла собой исходный гидразон, который имел $n_D^{21} = 1,5578$ и темп. кип. = 116°—117°/15.

Первые фракции ближе не исследовались.

Полярографическое изучение таутомерии и стереоизомерии арилгидразонов

Буферный раствор, служивший фоном, имел следующий состав: 0,02н КОН + 0,2м H_2BO_3 в соотношении 1:1. Характеристика капилляра: $\tau = 2,24'$; $m = 8,917$ мг.

В 50 мл метанола было растворено:

1. Фенилгидразона ацетона	0,0603 г,
2. " метилэтилкетона	0,0893 г,
3. " циклогексанона	0,0665 г,
4. " ацетофенона	0,1208 г,
5. " <i>n</i> -хлорацетофенона	0,0469 г,
6. " бензальдегида	0,0600 г,
7. " ацетальдегида	0,0591 г,
8. " метилизопропилкетона	0,0780 г.

В остальных случаях растворы брались произвольной концентрации. Для съемки полярограмм брали 10 мл фона и 1 мл изучаемого раствора.

Результаты измерений см. в таблице 1.

Выводы

1. Изучены с помощью полярографии таутомерные и стереоизомерные превращения в спиртовых растворах некоторых арилгидразонов.

2. На примерах фенилгидразонов ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона, циклогексанона, ацетофенона, *n*-хлорацетофенона, уксусного, бензойного и изомасляного альдегидов и этилфенилгидразона ацетона установлено, что арилгидразоны, в общем случае, способны существовать в трех таутомерных формах, для каждой из которых возможны два син-анти стереоизомера.

3. Найдено, что все таутомерные и стереоизомерные формы арилгидразонов способны восстанавливаться при определенных потенциалах на ртутном капельном электроде.

Определены потенциалы полуволн таутомеров и стереоизомеров изученных арилгидразонов и по ним вычислены энергии взаимных переходов.

4. Установлено, что арилгидразоны алифатических и алициклических кетонов в свободном состоянии имеют энгидразинное строение, тогда как арилгидразоны альдегидов и жирно-ароматических кетонов построены по гидразонному типу.

5. Показано, что при растворении арилгидразонов в спирте таутомерное равновесие сдвигается в сторону азоформ.

6. Показано, что первая стадия реакции Э. Фишера является частным случаем перегруппировок 1—6 сопряженных систем. Внесены дополнения в механизм реакции Э. Фишера.

7. Изучено каталитическое разложение в присутствии однохлористой меди фенилгидразонов ацетона, метилизопропилкетона, пинаколина, пировиноградной кислоты, этилового эфира пировиноградной кислоты, ацетофенона, *n*-хлорацетофенона, а также метилфенилгидразона ацетона.

8. Установлено, что арилгидразоны кетонов, не содержащих рядом с карбонилем CN_2 -группы, при разложении в присутствии однохлористой меди, как правило, не образуют индолов.

Из фенилгидразонов ацетона и метилизопропилкетона получены аномальные продукты и установлено их строение.

9. Показана аналогия в протекании каталитического разложения фенилгидразина и аномальной реакции Э. Фишера, к которой отнесено и открытое А. Е. Арбузовым образование нитрилов кислот из арилгидразонов альдегидов. Дан общий механизм для этих процессов.

10. Найдено, что в присутствии сульфаниловой кислоты реакция Э. Фишера протекает аномально.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Reddelien. Ann. 338, 179 (1912).
2. K. Brunner. Ber. 31, 1945 (1898).
3. G. M. Robinson, R. Robinson. J. Chem. Soc. 113, 639 (1918); 125, 827 (1924).
4. Cech, Hollins. J. Am. Chem. Soc. 44, 1599 (1922).
5. G. Cohn. "Die Carbasolgruppe", Thieme, Leipzig, 1919, 12.
6. E. Bamberger, A. Landau. Ber. 52, 1097, (1919).
7. S. Bodforss. Ber. 58, 775 (1925).
8. P. W. Neber, G. Knöller, K. Herbst, A. Triesler. Ann. 471, 113 (1929).
9. C. F. H. Allen, C. V. Wilson. J. Am. Chem. Soc. 65, 611 (1943).
10. K. Clusius, H. R. Weissner. Helv. Chim. Acta, 35, 400 (1952).
11. K. H. Pausacker, C. J. Schubert. Nature 163, 289 (1949); J. Chem. Soc. 1949, 1384.
12. R. B. Carlin, E. E. Fisher. J. Am. Chem. Soc. 70, 3421 (1948).
13. P. H. Gore, G. K. Hughes, E. Ritchie. Nature, 164, 835 (1949).
14. А. Е. Арбузов, В. М. Тихвинский. Ber. 43, 2301 (1910); ЖРФХО, 45, 70 (1913).
15. А. Е. Арбузов, А. П. Фришауф. ЖРФХО, 45, 694 (1913).
16. А. Е. Арбузов, Н. Е. Хруцкий. ЖРФХО, 45, 699 (1913).
17. А. Е. Арбузов, Р. Е. Вагнер. ЖРФХО, 45, 697 (1913).
18. А. Е. Арбузов, В. А. Ротермель. ЖОХ, 2, 397 (1932).
19. А. Е. Арбузов, И. А. Зайцев, Труды КХТИ, 1, 33, Казань (1934).
20. А. Е. Арбузов, И. А. Зайцев, А. И. Разумов. ЖОХ, 6, 289 (1936).
21. А. Е. Арбузов, О. М. Шапшинская. Труды КХТИ, Казань, XIX—XX, 27 (1955).
22. А. Е. Арбузов. ЖРФХО, 45, 74 (1913).
23. Beilsteins Handbuch der org. Chemie, 4. Aufgabe, Bd. XX.
24. E. Ch. C. Baly, W. B. Tuck. J. Chem. Soc. 89, 982 (1906).
25. M. P. Grammaticakis. Compt. Rend. 206, 1307 (1938).
26. P. C. Freer. Ann. 283, 391 (1894).
27. P. C. Freer. Ber. 31, 736 (1897).
28. P. C. Freer. Am. Chem. J. 21, 14 (1898); Zbt. 1899, 1, 560.
29. K. Auwers, H. Winderling. Ber. 64, 2748 (1931).
30. A. Hantzsch. Ber. 26, 9 (1893).
31. E. Bamberger, O. Schmidt. Ber. 34, 2001 (1901).
32. Zd. H. Skraup. Monatsh. 10, 401 (1889).
33. G. Lockemann, O. Liesche. Ann. 342, 14 (1905).
34. M. O. Forster, A. Zimmerli. J. Chem. Soc. 97, 2156 (1910); Zbt. 82, 1911, 1, 145.
35. B. Overton. Ber. 26, 21 (1893).
36. Н. В. Хромов-Борисов. ЖОХ, 25, 136 (1955).
37. W. Theilacker. Ber. 82, 190 (1949).
38. F. Bohlmann. Ber. 86, 490 (1951).
39. F. Ramirez, A. F. Kirby. J. Am. Chem. Soc. 76, 1037 (1954).

40. A. Winkel, H. Siebert. Ber. 74, 670 (1941).
41. M. J. S. Dewar. The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford, 1949, 115.
42. А. Н. Несмеянов Ученые записки МГУ, вып. 132, 1950, 5—30.
43. F. Becker. Angew. Chem. 65, 97 (1953).
44. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник. ЖОХ. 25, 56 (1955).
45. F. Ender. Z. Elektrochem. 54, 219 (1950).
46. F. Eisenlohr. Ber. 44, 3198 (1911).
47. А. Ремик. Электронные представления в органической химии, И. Л., Москва, 1950, 489.
48. E. Fischer. Ann. 236, 116 (1886).
49. A. Karczynski, L. Kierzek. Gazz. chim. ital. 55, 361; Zbt. 1925, 11, 1860.
50. Гетероциклические соединения, ред. Р. Эльдерфилд, И. Л. Москва, 1954, том 3, стр. 3.
51. H. Plieninger. Ber. 83, 273 (1950);
H. Plieninger, I. Nogradi. Ber. 88, 1964 (1955).
52. C. S. Barnes, K. H. Pausacker, W. E. Badcock. J. Chem. Soc. 1951, 730.
53. В. В. Феофилактов, Н. К. Семенова. ЖОХ, 23, 644 (1953).
54. R. B. Carlin, E. E. Fisher. J. Am. Chem. Soc. 74, 990 (1952).
55. А. Е. Арбузов, В. М. Тихвинский. ЖРФХО, 43, 69 (1913).
56. K. Clusius, W. Hoch. Helv. Chim. Acta. 33, 2122 (1950).
57. P. F. Holt, B. R. Hughes. J. Chem. Soc. 1953, 1666.
58. R. Walther. J. pr. Chem. (2) 53, 463 (1896).
59. G. J. Bloink, K. H. Pausacker. J. Chem. Soc. 1952, 661.

М. Ш. Ягфаров, Л. Г. Берг

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПРЯМОЛИНЕЙНОГО НАГРЕВА

Обеспечение прямолинейного нагрева является одним из главных вопросов для методов, основанных на свойствах квазистационарного теплового режима. Этот режим означает, что температура в любой точке тела в температурном поле есть линейная функция времени, а градиент температуры есть величина постоянная. Следовательно, могут быть два принципиально разных способа получения квазистационарного нагрева: достижение равномерного подъема температуры на спирали и поддержание постоянной разности температур между спиралью и какой-нибудь точкой в температурном поле.

Первый способ достижения квазистационарного режима является наиболее разработанным и употребляемым. Равномерного подъема температуры можно достигнуть путем периодического включения и выключения тока (или части тока), питающего печь, или путем равномерного повышения напряжения на спирали нагревателя. В том и другом случае характерной чертой метода является наличие прибора, равномерно изменяющего напряжение или силу тока.

В качестве такого прибора было предложено много различных приспособлений. Так, Валле [1] применял реостат из раствора сернокислой меди, в котором один электрод можно было равномерно приближать к другому и тем самым увеличивать силу тока. Белорусов применял автотрансформатор с большим числом выводов. Контакт переводился с помощью реле времени. Л. Г. Берг [2] описывает так называемый потенциал-регулятор, представляющий однофазный переменный трансформатор. Первичная обмотка трансформатора наматывается на статор, вторичная — на ротор мотора. Медленный поворот его может быть осуществлен силой падающего груза, часовым механизмом и т. д. Потенциал-регулятором может служить также дроссель с перемещающимся железным сердечником. Часто применяется также обычная потенциометрическая схема. Автоматическое изменение напряжения в таких схемах производится или мотором, или часовым механизмом.

Некоторым недостатком этого способа получения прямолинейного нагрева является зависимость его от прибора, повышающего напряжение или силу тока. В результате нагрев может нарушаться из-за неплотного контакта в потенциометре или из-за неравномерного движения механической системы.

Другим недостатком этого способа создания квазистационарного режима является то, что линейный нагрев на спирали еще не создает такого же нагрева в исследуемом объекте. Требуется время, чтобы нагреваемый объект аккумулировал необходимое количество тепла

для создания разности температур, существующей в квазистационарных условиях при данной скорости нагрева. Время это определяется критерием Фурье ($F_0 = \frac{a\tau}{l^2}$). Квазистационарный режим наступает в момент, когда этот комплекс становится выше некоторой величины F_0' [3]

$$F_0 = \frac{a\tau}{l^2} = \frac{\lambda\tau}{l^2 C} > F_0',$$

где:

- a — коэффициент температуропроводности;
- τ — время;
- l — расстояние;
- C — объемная теплоемкость;
- λ — коэффициент теплопроводности.

Как видно из этого выражения, чем больше объемная теплоемкость нагреваемого объекта, тем больше требуется времени для установления квазистационарного состояния. Практически это может оказаться довольно продолжительным; поэтому, для ускорения достижения квазистационарного режима, спираль печи первоначально нагревают до тех пор, пока блок не аккумулирует необходимое количество тепла. Это количество тепла для каждой скорости нагрева величина конкретная, и поэтому требуется совершенно определенный первоначальный нагрев. При меньшем нагреве нагреваемый объект будет продолжать аккумулировать тепло, и подъем температуры в веществе будет идти по вогнутой кривой. При большом нагреве данный объект постепенно (по экспоненциальному закону) будет отдавать лишнее тепло, и подъем температуры будет изображаться выпуклой линией.

Путем подбора первоначального нагрева можно добиться компенсации потери тепла. Действительно, при одновременном наложении потери тепла и некоторого ускоренного нагрева можно добиться прямолинейного подъема температуры в исследуемом веществе.

Однако на практике, когда часто меняется как нагреваемый объект, так и скорость нагрева, такой подбор первоначального нагрева превращается в трудоемкую операцию; особенно при точных измерениях, когда требуется строгое квазистационарное состояние. Конечно, этот подбор, очевидно, в некоторой степени можно автоматизировать, беря в схему потенциометра не одну, а две последовательно соединенных термопары, одна из которых помещается в спираль нагревателя, другая — в нагреваемый объект (но не в вещество с тепловыми эффектами). Тогда первоначально получается более ускоренный нагрев, причем величина его будет функцией температуры спая термопары, помещенной в нагреваемый объект, иначе говоря, первоначальный нагрев будет автоматически определяться тепловыми параметрами данного объекта. Но, по-видимому, этот метод не всегда применим.

Второй способ получения прямолинейного нагрева — создание постоянной разности температур между спиралью и какой-либо точкой температурного поля — до сих пор применен еще только в единичных работах. В данном способе не требуется прибора с механически движущимися частями, регулирующего напряжение или силу тока, необходим лишь нуль-прибор. В этом положительная его сторона. Однако этот способ имеет также свои недостатки. Здесь качество нагрева целиком определяется температурой второго (более низкотемпературного) спая. Действительно, всякое понижение температуры второго спая приведет к ослаблению нагрева. Такое понижение может происходить в результате потери тепла в той области,

где находится спай, в интервале между спаями, по проволокам спая. Случайный нагрев этого второго спая (например, из-за поступления тепла по проволокам термопары к спаям) приведет к усилению общего нагрева. Потери тепла с повышением температуры могут усиливаться и т. д.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что способ постоянного разности температур можно применить для получения прямолинейного нагрева в тех случаях, когда температура второго, более низкотемпературного спая целиком определяется температурой первого. Идеальным таким случаем было бы получение прямолинейного нагрева внутри шара или в замкнутых пространствах, удовлетворяющих вышепоставленному условию.

Недостатком обоих методов получения прямолинейного нагрева является также то, что они по своим принципам дают прямолинейный нагрев в точке. На практике же требуется достижение такого нагрева в некоторой области, создание там инградиентных участков. Все это требует учета и компенсации потерь тепла и является довольно сложной задачей.

Нами разработан следующий простой и надежный способ получения прямолинейного нагрева. При помощи дифференциальной термопары с нуль-прибором создается определенная разность температур между спиралью нагревателя и какой-нибудь точкой в центральной части нагреваемого объекта (но не в веществе с тепловыми эффектами). Если поддерживать просто постоянную разность температур, то потери тепла приводят обычно к тому, что нагрев все более замедляется. Для избежания указанного явления необходимо, чтобы температура между спаями дифференциальной термопары не оставалась постоянной, а непрерывно возрастала, что достигается понижением напряжения, снимаемого от горячего спая, с помощью простейшего делителя напряжения. Можно обойтись и просто шунтировкой данного плеча дифференциальной термопары в холодных спаях, если собственное сопротивление термопары не особенно мало. С повышением температуры разность температур между спаями возрастает, причем скорость возрастания зависит от величины снимаемого напряжения, что очень хорошо компенсирует потерю тепла. Изменяя величину снимаемого напряжения, можно задать любой режим нагрева, а, следовательно, компенсировать любую потерю тепла. Данным способом разрешена задача получения действительно прямолинейного нагрева в некоторой среде.

Горячий спай дифференциальной термопары можно поместить и на поверхности нагреваемого объекта, если только между этой точкой и нагревателем нет большого перепада температур; иначе это приведет к запаздыванию нагрева и охлаждения, и температурная запись изобразится волнистой линией.

Таким образом, предлагаемый метод обладает всеми преимуществами получения прямолинейного нагрева путем создания разности температур в двух точках: простотой, отсутствием механически движущихся частей, автоматическим подбором первоначального нагрева. В то же время метод свободен от недостатка последнего, заключающегося в зависимости качества нагрева от температуры второго, более низкотемпературного спая.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Waller, C. r., 200, 215, 46 (1935); Ann. Chim, 7, 367 (1937).
2. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде. Термография. Изд. АН СССР (1944).
3. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. Гостехиздат (1952).

М. Ш. Ягфаров, Л. Г. Берг

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ НА ОСНОВЕ ТЕРМОГРАФИИ

Литературные данные о термических константах веществ в огромном большинстве получены методами стационарного режима температур. Однако эти методы весьма трудоемки и требуют большой продолжительности эксперимента. Вместе с тем точность их не превышает $\pm 3-8\%$ [1]. В связи с этим в последнее время широкое распространение получили методы, основанные на свойствах нестационарного поля температур. Они ближе всего отражают переменный термический режим веществ в реальных условиях, удобны в работе, требуют минимального оборудования. Но большинство из них, возникшие под влиянием тех или иных требований практики, являются весьма специфичными, неприспособленными для измерений в широком диапазоне температур и часто обладают небольшой точностью. Особенно мало методов, дающих возможность получать температурную зависимость термических констант. В этом отношении большие возможности представляет квазистационарный режим нагрева, до сих пор использованный совершенно недостаточно.

Математический анализ температурного поля в исследуемом веществе при изменении температуры среды по линейному закону был разработан А. В. Лыковым [2]. Он же с сотрудниками дал первые методы определения термических констант на основе квазистационарного режима [3,4].

С другой стороны, в последние годы появилось несколько методов определения тепловых величин, прежде всего тепловых эффектов, в области термографии, одного из методов физико-химического анализа, где также применяется квазистационарный режим нагрева. Первым таким методом здесь явился предложенный в 1950 году А. Ф. Капустинским и Ю. П. Барским метод количественного определения тепловых величин путем измерения количества поступающего тепла вне исследуемого вещества [5, 6, 7, 8]. (Ранее этот принцип был намечен Смитом [9]). Сущность его заключается в измерении потока тепла по градиенту температуры в оболочке из малотеплопроводного материала, окружающего со всех сторон исследуемое вещество. Знание коэффициента теплопроводности оболочки дает возможность вычислять количество тепла, проходящего через оболочку. Метод имеет два варианта: в одном из них в окружающей оболочке поддерживается постоянная разность температур, в другом — разность температур в оболочке записывается. Применение батарей термопар, спаянных попеременно находящихся на наружной и внутренней поверхностях оболочки, включая и крышку, позволяет учесть тепло, поступающее со всех сторон. Принцип метода, таким обра-

зом, имеет своеобразный калориметрический характер (что отмечено и в названии метода „Термографическая калориметрия“), и, в сущности, допускает любой способ нагрева [6], хотя обычно и применяется в условиях квазистационарного режима. Относительная ошибка результатов измерения по имеющимся литературным данным [8] колеблется в пределах 1—3%. Некоторым недостатком метода является зависимость градиента температуры в оболочке от теплоемкости и теплопроводности самой изоляции, т. к. термические коэффициенты теплоизоляционных материалов зависят от внешних условий.

Своеобразный метод для термического анализа микрообразцов с применением термографии был еще предложен в 1954 году О. С. Ивановым [10], где в качестве теплоизоляционного слоя использован вакуум.

Разработанный нами метод строго основывается на законах квазистационарного режима нагрева и тесно связан с развитием предизонной термографии.

Согласно теории квазистационарного режима распределение температуры в твердом теле при линейном нагреве определяется коэффициентом температуропроводности, т. е. величиной, прямо пропорциональной теплопроводности и обратно пропорциональной теплоемкости:

$$a = \frac{\lambda}{C} \quad (1)$$

Здесь:

a — коэффициент температуропроводности;

λ — коэффициент теплопроводности;

C — объемная теплоемкость.

Раздельное определение одной из этих величин — теплоемкости или теплопроводности — позволяет найти все термические константы, поскольку коэффициент температуропроводности в условиях квазистационарного режима нагрева находится просто по разности температур двух точек [3]:

$$a = \frac{v \cdot R^2}{\Gamma (t_n - t_u)} \quad (2)$$

где:

v — скорость нагрева;

R — радиус (для шара или цилиндра) или половина толщины (для пластинки);

Γ — постоянное число (для неограниченного цилиндра $\Gamma = 4$);

t_n — температура поверхности;

t_u — температура центра.

Предлагаемый метод базируется именно на этих особенностях квазистационарного режима нагрева. Теплоемкости определяются путем сравнения температур исследуемого вещества с веществом „нулевой“ теплоемкости (т. е. с теплоемкостью, величиной которой в пределах точности метода можно пренебречь) в условиях создания одинаковой теплопроводности для поступления тепла. В качестве вещества с „нулевой“ теплоемкостью служит воздух. Создание одинаковых условий теплопередачи достигается путем использования односторонней (точнее — радиальной) передачи тепла на основе использования свойств бесконечного цилиндра. Для создания между исследуемым веществом и „нулевым“ эталоном разности температур, достаточной для точных измерений, используется широко применяемый в теплофизических методах определения термических констант способ пропускания теплового потока через малотеплопроводные вещества. Но в отличие от таких методов, в которых тепловые константы изоляции неизбежно входят в расчетные формулы, принцип разработанного метода позволяет полностью исключить влияние констант изоляции на измерения.

Практическое оформление установки с использованием вышеуказанных принципов выполняется следующим образом.

Блок-печь, в которой производятся опыты, представляет собою двойной цилиндр, с внутренним сквозным каналом. Наружный цилиндр изготавливается из хорошо теплопроводного металла, внутренний — из теплоизолятора и служит для создания измеряемой разности температур между эталоном и исследуемым веществом. Внутренний канал состоит из трех отделений, разделенных между собой теплоизоляционными перегородками: в одно помещается исследуемое вещество, в другое — контрольное, третье (среднее) является эталонным пространством. Контрольным названо вещество с известной и хорошо воспроизводимой теплоемкостью (такими являются, например, металлы). Введение в измерения контрольного вещества позволяет упростить расчетные формулы, заменить в них трудно измеряемые величины известной теплоемкостью контрольного вещества, исключить из многих формул скорость нагрева. Кроме того, применение контрольного вещества, вместе с эталонным воздушным пространством, позволяет избежать градуировки установки, в сущности и градуировки термопар.

При наличии внутри изоляции вещества падение температуры обуславливается теплоемкостью самой изоляции и исследуемого вещества. Тогда, согласно уравнению теплопроводности в цилиндрической стенке, количество поступающего тепла определится формулой:

$$Q_{из.} + Q_{обр.} = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda_{из.} (t_n - t_{обр.}) \tau}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (3)$$

где:

$Q_{из.}$ — количество тепла, ушедшее на нагрев изоляции за время τ . Оно определяется теплоемкостью изоляции, ее массой и подъемом температуры за время τ

$$Q_{из.} = m_{из.} \cdot c_{из.} \cdot \Delta t \quad (4)$$

$Q_{обр.}$ — количество тепла, ушедшее на нагрев исследуемого вещества за то же время;

t_n — температура наружной поверхности изоляции;

$t_{обр.}$ — температура внутренней поверхности изоляции;

$\lambda_{из.}$ — коэффициент теплопроводности изоляционного материала;

d_2 и d_1 — наружный и внутренний диаметры изоляции;

l — высота исследуемого образца.

Падение температуры в той части изоляции, внутри которой находится только воздух, определится формулой:

$$Q_{из.} + Q_v = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda_{из.} (t_n - t_v) \tau}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (5)$$

Здесь:

Q_v — количество тепла, ушедшее на нагрев воздуха в пространстве внутри изоляции с высотой l ;

t_v — температура внутренней стенки изоляции эталонного воздушного пространства.

Вычитая (5) из (3), получим:

$$Q_{обр.} - Q_v = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda_{из.} (t_v - t_{обр.}) \tau}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (6)$$

Т. к. масса воздуха, находящаяся внутри изоляции, весьма мала, то величиной Q_v можно пренебречь и тогда

$$Q_{обр.} = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda_{из.} (t_v - t_{обр.}) \tau}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (7)$$

С другой стороны:

$$Q_{обр.} = m_{обр.} \cdot c_{обр.} \cdot t$$

$$c_{обр.} = \frac{Q_{обр.}}{m_{обр.} \cdot t} \quad (8)$$

где:

$c_{обр.}$ — теплоемкость образца при постоянном давлении;

$m_{обр.}$ — масса образца;

t — температура.

Подставляя в выражение (8) значение $Q_{обр.}$ из формулы (7), найдем:

$$c_{обр.} = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda_{из.} (t_v - t_{обр.})}{\ln \frac{d_2}{d_1} \cdot m_{обр.} \cdot \frac{t}{\tau}}$$

Т. к. $\frac{t}{\tau} = v$ — скорость нагрева; то:

$$c_{обр.} = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda_{из.} (t_v - t_{обр.})}{\ln \frac{d_2}{d_1} \cdot m_{обр.} \cdot v} \quad (9)$$

Таким образом, для нахождения теплоемкости исследуемого вещества необходимо измерить разность температур во внутренней стенке изоляции в эталонном пространстве и на месте расположения исследуемого вещества. Введение контрольного вещества позволяет избежать необходимости измерения трудно определяемого и зависящего от влияния внешних факторов коэффициента теплопроводности, а также скорости нагрева и других факторов, входящих в формулу.

Действительно, проделывая те же операции для контрольного вещества, найдем:

$$c_{к. в.} = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda_{из.} (t_v - t_{к. в.})}{\ln \frac{d_2}{d_1} \cdot m_{к. в.} \cdot v} \quad (10)$$

Здесь индекс „к. в.“ обозначает контрольное вещество.

$t_{к. в.}$ — температура спаев термопары, находящегося на стенке изоляции у контрольного вещества.

Из формул (9) и (10) найдем:

$$c_{обр.} \cdot m_{обр.} = c_{к. в.} \cdot m_{к. в.} \cdot \frac{(t_v - t_{обр.})}{(t_v - t_{к. в.})} \quad (11)$$

Как видно из полученной формулы, результаты не зависят ни от скорости нагрева, ни от теплопроводности изоляции, ни от ее толщины и т. д. В этом большое преимущество метода перед другими методами квазистационарного режима.

Вопрос определения теплопроводности и температуропроводности принципиально решается измерением падения температуры внутри исследуемого вещества.

Из уравнения теплового потока в образце цилиндрической формы найдем:

$$\lambda = \frac{Q \cdot \ln \frac{d_2'}{d_1'}}{2\pi \cdot l \cdot (t_1 - t_2) \tau} \quad (12)$$

где:

λ — теплопроводность исследуемого вещества;

t_1 — температура наружной поверхности вещества;

t_2 — температура в центре вещества;

d_2' , d_1' — соответственно наружный и внутренний диаметры исследуемого вещества.

Подставляя в уравнение (12) значение Q из формулы (7), получаем:

$$\lambda = \lambda_{из.} \cdot \frac{\ln \frac{d_2'}{d_1'}}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \cdot \frac{(t_v - t_{обр.})}{(t_1 - t_2)} \quad (13)$$

Здесь $\lambda_{из.}$ теплопроводность изоляции, является величиной, зависящей от влияния различного рода факторов. Однако принцип метода позволяет исключить из расчетных формул $\lambda_{из.}$ и вычислить теплопроводность исходя из теплоемкости контрольного вещества.

Действительно, из формулы (10) найдем:

$$\lambda_{из.} = \frac{c_{к. в.} \cdot m_{к. в.} \cdot v \cdot \ln \frac{d_2}{d_1}}{2\pi \cdot l \cdot (t_v - t_{к. в.})} \quad (14)$$

Подставляя полученное выражение в формулу (13), получим:

$$\lambda = \frac{c_{к. в.} \cdot m_{к. в.} \cdot v \cdot (t_v - t_{обр.}) \cdot \ln \frac{d_2'}{d_1'}}{2\pi \cdot l \cdot (t_v - t_{к. в.}) \cdot (t_1 - t_2)} \quad (15)$$

Все величины, входящие в правую часть уравнения, могут быть определены с весьма большой точностью. Следовательно, с такой же точностью определяется и теплопроводность исследуемого вещества.

Знание термических констант дает возможность определять величину тепловых эффектов, используя площадь, образуемую пиком дифференциальной записи. Из уравнения теплопроводности видно, что вычисление количества поступающего тепла сводится к измерению некоторой площади в координатах температура — время и определению коэффициента теплопроводности:

$$Q = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \int \Delta t \cdot d\tau \quad (\text{уравнение для цилиндра})$$

Определение теплового эффекта упрощается тем, что ему соответствует образуемая во время эффекта площадь пика, заключенная между линией дифференциальной записи и линией, соединяющей начало и конец отклонения дифференциальной записи от установившегося направления (11). Это легко видеть из термограммы, т. к. ясно, что тепло, ушедшее на нагрев вещества после эффекта, равно теплу, которое необходимо для нагрева вещества до той же температуры в случае отсутствия эффекта и которому соответствует

площадь, заключенная между нулевой записью и линией, соединяющей начало и конец отклонения дифференциальной записи от установившегося направления. Это обстоятельство позволяет обойтись без определения конца процесса, и единственным затруднением в измерении тепловых эффектов термографическим методом остается необходимость определения коэффициента теплопроводности. Последний же, как было показано, в разработанном методе измеряется с большой точностью.

Таким образом, метод позволяет одновременно определять все термические константы и величину теплового эффекта. Измерения можно производить с высокой точностью, т. к. принцип метода позволяет в конечных расчетных формулах исключить все переменные и трудно измеряемые факторы. В отличие от многих методов определения тепловых величин, в том числе методов Капустинского А. Ф., Барского Ю. П. и Смита, тепловые параметры изоляции, применяемой для создания измеряемой разности температур, не влияют на результаты измерения. Применение контрольного вещества, воздушного пространства вместо эталона и сам принцип оформления установки позволяют вести расчеты лишь на основе теплоемкости контрольного вещества. Большая точность получаемых результатов, возможность определения на одной и той же термограмме одновременно всех термических констант в широком интервале температур позволяют применять метод не только для измерения тепловых величин, но и для физико-химических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Кондратьев. Приборы для скоростного определения тепловых свойств. Машгиз (1949).
2. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. Гостехиздат (1952).
3. Е. П. Шурыгина. Диссертация. Москва (1951).
4. А. В. Лыков, Ауэрман. Теория сушки (1946).
5. А. Ф. Капустинский, Ю. П. Барский. ИСФХА, 20, 317 (1950).
6. Ю. П. Барский. Тр. НИИСтройкерамики, 8, 143 (1953).
7. А. Ф. Капустинский, Ю. П. Барский. Тр. I совещ. по термогр. 82 (1955).
8. Ю. П. Барский, Н. Г. Фридман, Р. Б. Ивницкая. Тр. I совещ. по термогр. 87, (1955).
9. Smith C. S. Am. Inst. Mining Met. Engers., Inst. Metals, Div. Tech. pub. № 1100, 9 (1939).
10. О. С. Иванов. ИСФХА, 25, 26 (1954).
11. Л. Г. Берг. Тр. I совещ. по термогр. 59 (1955).

Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В РАСПЛАВАХ СИЛИКАТОВ

В нашей предыдущей работе [1] описаны результаты изучения анодной поляризации в растворах силикатов; это исследование было предпринято с целью установления условий, способствующих возникновению и росту изолирующей пленки при анодно-механической обработке металлов. Было установлено, что образование геля кремнекислоты при электролизе растворов силикатов обусловлено понижением pH электролита в анодной области, связанным с разрядом гидроксильных ионов.

Поскольку оказалось, что свойства получающихся пленок определяются составом раствора, в котором они образуются, следовательно — концентрационными изменениями в околоанодной области электролита, мы сочли целесообразным продолжение данного исследования применительно к расплавам.

При анодно-механической обработке металла часть поверхности поляризуемого анода находится в соприкосновении с расплавом силиката [2]. В данной работе нами изучена концентрационная поляризация при электролизе этого расплава в зависимости от модуля силиката.

Опыты проводились в платиновом сосуде при температуре 1100—1150° и напряжении между электродами от 0 до 24 в. Расстояние между платиновыми катодом и анодом было во всех опытах одинаковым. Электродом сравнения служил катодно-поляризуемый никелевый образец; поляризация его осуществлялась в паре со вспомогательным проволочным платиновым анодом при плотности тока 2 А/дм². Потенциалы определялись компенсационным методом в момент выключения поляризующего тока.

Некоторые результаты измерений приводятся в таблице 1 (см. стр. 38). Приведенные значения электродных потенциалов показывают, что анодная поляризация в расплавах тем больше, чем выше модуль силиката. Это явление аналогично тому, которое наблюдалось в водных растворах. Единственной реакцией на аноде является здесь разряд анионов кремнекислоты с одновременным растворением образующегося SiO₂ в расплаве; естественным следствием этого является повышение модуля анолита.

С целью выяснения изменений, вносимых электролизом в состав анодной части расплава, в расплав при температуре 1150° погружались платиновые анод, катод и образец, не включенный в электрическую цепь. Некоторое время велся электролиз при постепенно повышающемся (до 24 в) напряжении. Затем анод и платиновая проволока, не включенная в цепь, извлекались из расплава, увлекая часть его за собой; эти пробы подвергались анализу. Первая должна

Таблица 1

Анодные потенциалы платины в расплавах силиката натрия *

Плотность тока (А/д.м. ²)	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 1,38$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,86$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,51$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,19$
1	2	3	4	5
1,7	1,133	0,920	0,733	0,590
2,5	1,275	0,982	0,763	0,602
4,5	1,340 **	0,985	0,799	0,623
6,8	—	1,033	0,831	0,655
9,1	—	1,108	0,885	0,637
13,6	—	1,143	0,887	0,619
18,2	—	1,143	0,897	0,657
22,7	—	1,310	0,907	0,641
27,3	—	1,497	0,951	0,628
36,3	—	1,530	0,943	0,618

в известной мере характеризовать состав анолита, вторая — средний состав расплава. Из результатов опытов этой серии приведем следующие данные:

	Анолит	Средн. проба
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$	13,3	1,39

Слой высокоомодульного силиката у поверхности анода обладает большим сопротивлением. Представляло интерес наблюдение за поведением платинового анода в таком расплаве при постепенном, медленном повышении напряжения и плотности тока ***.

Расплав силиката с модулем $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 2,74$, находился в платиновом тигле емкостью 35 мл. Анодом служила платиновая проволока диаметром 0,5 мм, помещенная в середине тигля и не доходящая до дна на 20 мм. Катодом являлся тигель. Температура расплава поддерживалась в пределах 1100—1150°. Напряжение на электродах постепенно (в течение часа) доводилось до 48 в. К этому моменту часть расплава, окружающая анод, разогревалась, начинала светиться значительно ярче, чем весь остальной расплав. Анод раскаливался настолько сильно, что его конец оплавлялся, превращаясь в шарик. Возможность проскока искры в данных условиях была исключена. Оплавление платины можно отнести только за счет тепла, выделяющегося в анодной части расплава с большим сопротивлением („электротермический эффект“ В. Н. Гусева).

Сравнение данных об электролизе в расплавах силиката с полученными нами ранее данными об электролизе в расплавах едкого

* Потенциал стандартно поляризуемого никелевого электрода сравнения условно принят равным нулю.

** Анодная поляризация в высокоомодульном силикате настолько значительна, что дальнейшее повышение плотности тока при указанном напряжении невозможно.

*** При быстром повышении напряжения ток мгновенно падает в связи с образованием на поверхности анода сплошной пленки окиси кремния, не растворяющейся в расплаве; в этом случае после снятия с извлеченного из ванны платинового электрода застывшей стеклообразной массы обнаруживается поверхность платины, покрытая белым налетом.

натра и тетрабората натрия указывает, по-видимому, на то, что платиновый анод ведет себя в этих условиях подобно металл-оксидному электроду.

Выводы

1. Подобно тому, как это имеет место при электролизе растворов силиката, анодная поляризация в расплавах тем выше, чем выше модуль силиката.

2. Экспериментально установлено наличие в околоанодной области расплава слоя с высоким модулем силиката и с большим сопротивлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина. Изв. Казанского филиала АН СССР, серия хим. наук, 2, 53 (1955).
2. В. Н. Гусев, И. Я. Богорад. „Техническая информация“, № 23—24, НИИ МВ СССР, 1946.
3. В. Н. Гусев, И. Я. Богорад. „Техническая информация“, № 1—2, НИИ МВ СССР, 1947.
4. В. Н. Гусев. Современное состояние способа анодно-механической обработки металлов. Научно-техническое совещание работников промышленности, деятелей науки и техники. Ленинград, 1951.

Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В наших предыдущих работах [1] обсуждался вопрос о возможности измерения концентраций потенциалоопределяющих ионов в приэлектродных зонах электролита по потенциалам работающего электрода. Показано, что потенциал платинового или никелевого катода, измеренный в момент прохождения электродом равновесного состояния при мгновенном разрыве тока, закономерно изменяется с изменением условий электролиза и соответствует концентраций водородных ионов у катода; на основании анализа большого экспериментального материала найдено, что катод из платины или никеля, поляризуемый в растворах серной кислоты или в растворах сернокислого никеля, борной кислоты и хлористого калия, ведет себя подобно водородному электроду. Перерыв поляризующего тока, необходимый для достижения электродом равновесного состояния, оказался равным 0,002—0,003 сек.

Известные из литературных данных [2] уравнения, связывающие концентрационные изменения с некоторыми параметрами электролитического процесса, учитывают случай идеально чистого раствора; как показывает опыт, в присутствии ничтожных количеств примесей, неизбежных в реальных условиях, концентрационные изменения могут быть более глубокими, чем ожидаемые на основании теоретических расчетов. По этой причине можно ожидать совпадения экспериментальных данных с расчетными только в тех условиях поляризации, при которых концентрационные изменения невелики.

Несколько более сложным оказалось исследование анодного процесса. Потенциал платинового анода, работающего как металлоксидный электрод, отзывается на изменение кислотности околоэлектродной жидкости, но по величине этого потенциала не удается произвести обычным путем вычисление рН жидкости. Несмотря на затруднения такого рода, характер изменения потенциала никелевого анода, поляризуемого в растворах сернокислого никеля и серной кислоты, поддается рациональному объяснению, если принять во внимание те изменения в составе анодной жидкости, которые вносит электролиз. Ориентировочную оценку можно дать и изменениям концентрации кислоты у платинового анода, наблюдаемым при электролизе.

Рассуждения о концентрационных изменениях в электролите у электродов могли бы, однако, оказаться ошибочными, если бы в величину потенциала входила некоторая доля перенапряжения. В этом случае на все измеренные величины наложилась бы систематическая ошибка, сводящая на нет значение получаемых результатов.

Чтобы проверить, насколько основательны такие опасения, нам необходимо было изучить возможность полного (или почти полного) снятия концентрационной поляризации при работе электрода. Если бы оказалось, что все увеличение потенциала электрода, работающего при данной плотности тока, против исходного значения, измеренного при некоторой минимальной плотности тока, может быть исключено снятием концентрационной поляризации, это явилось бы доказательством того, что измеряемые величины потенциалов относятся к равновесному состоянию.

Для снятия той доли электродного потенциала, которая обусловлена изменением состава околоэлектродной жидкости, необходимо перемешать эту жидкость и выравнять ее состав со всей массой электролита. Перемешивание нужно вести так интенсивно, чтобы электролиз не успевал вносить существенные изменения состава и концентрации движущейся относительно электрода жидкости.

Совершенно ясно, что потенциал электрода будет зависеть от режима перемешивания; строго говоря, перемешивание электролита не может снять целиком концентрационную поляризацию — исключается только основная, определяющая часть ее. Чем перемешивание эффективнее, тем меньше остаточная составляющая потенциала, обусловленная концентрационной поляризацией.

Это вызывает необходимость пользоваться такой методикой перемешивания, которая допускала бы количественную трактовку результатов измерений.

При применении различного рода мешалок в электролизере скорость движения жидкости относительно поверхности электрода будет зависеть, помимо вязкости раствора и числа оборотов мешалки, еще от ее формы и размера, от формы и объема сосуда, от расстояния между электродом и мешалкой, от расположения мешалки и электрода по отношению к стенкам сосуда и от других факторов, которые трудно учесть. При таких сложных условиях установление количественной связи между потенциалом поляризуемого электрода и интенсивностью перемешивания электролита встретило бы значительные затруднения. Результаты измерений поляризационного потенциала при таком перемешивании электролита имели бы значение только для тех условий ведения опыта, которые были приняты экспериментатором; эти результаты нельзя было бы отнести к более общему случаю.

При движении жидкости относительно поверхности твердого тела на границе их соприкосновения имеется слой, внутри которого скорость движения существенно отлична от скорости движения всей массы жидкости (у самой поверхности твердого тела жидкость неподвижна). Толщина такого граничного слоя тем меньше, чем выше скорость набегающей струи жидкости. По данным Нернста она составляет при различных скоростях приблизительно 10^{-2} — 10^{-3} см. По толщине граничного слоя можно судить о характере и степени перемешивания жидкости.

Среди первых попыток стабилизировать условия обтекания электрода электролитом и закономерно изменять толщину граничного слоя наиболее удачны, по-видимому, опыты Нернста, относящиеся к 1905 г. [3]. Нернст применил электрод в виде вращающегося острия. Из его экспериментальных данных толщина слоя жидкости с измененной скоростью движения оказалась обратно пропорциональной числу оборотов электрода в единицу времени в степени 0,6.

В. Г. Левич [4] дал математический анализ явлений, происходящих у вращающегося дискового электрода. В настоящее время считается доказанным, что слой электролита с измененной (в результате электролиза) концентрацией находится внутри граничного слоя,

те есть того слоя, толщина которого является функцией скорости вращения диска. Этот диффузионный слой составляет приблизительно одну десятую часть толщины граничного слоя. Следовательно, при вращении дискового электрода концентрационные изменения в электролите совершаются в той доле общего объема жидкости, где мы можем задавать определенный, всегда учитываемый режим ее движения и перемешивания.

При быстром вращении диска жидкость у электрода, набегающая к центральной части, разбрасывается к краям. Электрод во время вращения непрерывно омывается свежим электролитом. Толщину граничного слоя, внутри которого имеется градиент скорости движения жидкости, мы можем задавать, регулируя число оборотов диска. Однако при этом мы не должны упускать из внимания то обстоятельство, что слой электролита с измененным в результате концентрационной поляризации составом находится в той части граничного слоя, где жидкость с наименьшей скоростью перемещается относительно электрода. В результате этого создаются определенные затруднения для свежих порций электролита, «пробивающих» к электроду; даже при очень высоких скоростях вращения диска концентрационная поляризация не снимается полностью, а лишь уменьшается в связи с облегчением диффузии ионов к электроду.

С учетом этих соображений нам предстояло выяснить, какая доля электродного потенциала поляризуемого катода может быть снята при достаточно быстром вращении диска, и чем — концентрационной поляризацией или перенапряжением — обусловлена разница между измеряемым нами потенциалом электрода и потенциалом металл-водородного электрода в том же растворе. Аналогичные данные мы стремились получить и для случая анодной поляризации.

Измерительная установка была собрана следующим образом. Электродом служил платиновый диск диаметром 6,00 мм. Боковая поверхность электрода и ось, на которой он вращается, изолированы.

Рабочая часть электрода на глубину 20—25 мм погружалась в электролит; электролит заливался в сосуд емкостью 150 мл. Сосуд широким сифоном соединялся с другим таким же сосудом, куда помещался второй электрод — электрод поляризации; другой сифон служил для жидкостного контакта с электродом сравнения. Для ввода водорода в сосуд при изучении катодной поляризации служила трубка, конец которой перед началом измерений можно было отводить в сторону, так чтобы пузырьки водорода не мешали измерениям.

Мотор, вращающий электрод, при напряжениях 5,7, 9,5, 15,7 и 20,9 в дает соответственно 4.000, 8.300, 15.400 и 21.100 оборотов в минуту; градуировка производилась с помощью шлейфового осциллографа. Тщательной сборкой установки трение во всей движущейся системе сведено к минимуму и числа оборотов электрода в единицу времени находятся в строгой прямолинейной зависимости от приложенного к мотору напряжения.

Такая измерительная установка характеризуется следующими данными и возможностями.

1. Работает только торцевая поверхность дискового электрода, боковая поверхность изолирована.

2. Радиальные биения сведены к минимуму (они составляют менее 0,005 мм), что создает полную возможность измерений электродного потенциала при больших скоростях вращения электрода. Воронка в жидкости около электрода не образуется, пузырек воздуха (или водорода), мешающий электролизу и измерениям, не за-

тягивается под рабочую поверхность диска. Полностью устранены осевые биения.

3. Анод и катод размещены в разных сосудах; при вращении катода кислород из анодного отделения не попадает в катодное отделение и не мешает измерениям.

4. Сосуд, в котором производятся измерения потенциала, сообщается с воздухом только через просветы в двух последовательно расположенных двухрядных шариковых подшипниках, заполненных маслом; не требуется ни ртутного, ни какого-либо другого затвора, применение которого было бы затруднительным при быстром вращении электрода. Пропускание водорода в течение 30—40 минут достаточно для того, чтобы катод начал показывать устойчивые потенциалы, соответствующие теоретическому расчету.

5. Благодаря наличию прямолинейной зависимости между напряжением, подаваемым на мотор, и скоростью вращения диска легко находятся поправки к числам оборотов, если напряжение во время измерений отклоняется от заданного значения.

Измерения потенциалов производились компенсационным методом на потенциометре ППТВ; нуль-инструментом служил зеркальный гальванометр. Компенсационная цепь замыкалась через 0,003 сек. после разрыва цепи поляризации.

Потенциалы дискового платинового катода в растворах серной кислоты

Сняты поляризационные кривые в 0,001, 0,002, 0,003, 0,005, 0,0075, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, и 0,05 н. растворах серной кислоты в непрерывно перемешиваемой жидкости и при четырех указанных выше скоростях вращения дискового электрода. Электрод покрыт платиновой чернью. Перед началом измерений и во все время измерений в раствор пропускался водород, предварительно проходящий соответствующую очистку. При каждой плотности тока электролиз проводился до установления потенциала, не изменяющегося во времени. Определение потенциала производилось сначала при неподвижном электроде, затем при наименьшей скорости его вращения и затем при остальных скоростях в порядке возрастания.

Проверялась воспроизводимость измерений. Результаты измерений сведены в таблицы 1—10.

Таблица 1

Потенциалы платинового катода* в 0,001 н. H_2SO_4

pH вычисл. = 3,03
pH измер. = 3,02

Плотность тока (A/д.м ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.600	9.300	16.800	22.000
0,035	0,178 3,0**	0,178 3,0	0,178 3,0	0,178 3,0	0,172 3,0
0,070	0,204 3,5	0,194 3,3	0,190 3,3	0,178 3,0	0,172 3,0
0,105	0,540 9,3	0,190 3,3	0,174 3,0	0,176 3,0	0,174 3,0

* С обратным знаком.

** Здесь приведены значения pH окологатодного электролита, вычисленные из этих электродных потенциалов.

Продолжение табл. 1.

Плотность тока (A/д.м ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.600	9.300	16.800	22.000
0,175	0,596 10,3	0,180 3,1	0,182 3,1	0,176 3,0	0,174 3,0
0,350	0,588 10,1	0,196 3,4	0,188 3,2	0,182 3,1	0,180 3,1
0,700	0,638 11,0	0,470 8,0	0,300 5,2	0,216 3,7	0,214 3,7
0,875	0,684 11,8	0,636 11,0	0,498 8,6	0,374 6,4	0,314 5,4

Таблица 2

Потенциалы платинового катода в 0,002 н. H_2SO_4
pH вычисл. = 2,75
pH измер. = 2,69

Плотность тока (A/д.м ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.600	9.300	16.800	22.000
0,035	0,162 2,8	0,158 2,7	0,158 2,7	0,158 2,7	0,158 2,7
0,070	0,166 2,9	0,166 2,9	0,160 2,8	0,160 2,8	0,158 2,7
0,105	0,184 3,2	0,170 3,0	0,168 2,9	0,166 2,9	0,164 2,8
0,175	0,194 3,3	0,170 3,0	0,168 2,9	0,168 2,9	0,164 2,8
0,350	0,554 9,6	0,212 3,6	0,170 3,0	0,168 2,9	0,166 2,9
0,700	0,638 11,0	0,230 4,0	0,188 3,2	0,180 3,1	0,170 3,0
1,05	0,686 11,8	0,390 6,7	0,250 4,3	0,210 3,6	0,194 3,3

Таблица 3

Потенциалы платинового катода в 0,003 н. H_2SO_4

pH вычисл. = 2,59
pH измер. = 2,59

Плотность тока (A/д.м ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.600	8.300	15.600	21.700
0,035	0,154 2,6	0,150 2,6	0,150 2,6	0,152 2,6	0,154 2,6
0,070	0,158 2,7	0,152 2,6	0,152 2,6	0,150 2,6	0,150 2,6

Продолжение табл. 3.

Плотность тока (А/дм ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.600	8.300	15.600	21.700
0,105	0,162 2,8	0,156 2,7	0,154 2,6	0,152 2,6	0,152 2,6
0,175	0,176 3,0	0,162 2,8	0,152 2,6	0,152 2,6	0,152 2,6
0,350	0,598 10,3	—	0,184 3,2	0,166 2,9	0,156 2,7
0,700	0,622 10,7	0,190 3,3	0,186 3,2	0,170 2,9	0,166 2,9
1,05	0,630 10,9	0,214 3,7	0,186 3,2	0,172 3,0	0,170 2,9
1,75	0,660 11,4	0,390 6,7	0,254 4,4	0,210 3,6	0,184 3,2

Таблица 4

Потенциалы платинового катода в 0,005 н. Н₂SO₄pH вычисл. = 2,40
pH измер. = 2,35

Плотность тока (А/дм ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.200	7.800	14.500	21.100
0,070	0,146 2,5	0,136 2,3	0,136 2,3	0,136 2,3	0,136 2,3
0,175	0,154 2,6	0,140 2,4	0,136 2,3	0,136 2,3	0,138 2,4
0,350	0,168 2,9	0,150 2,6	0,146 2,5	0,140 2,4	0,140 2,4
0,700	0,596 10,3	0,162 2,8	0,152 2,6	0,140 2,4	0,140 2,4
1,05	0,610 10,5	0,162 2,8	0,150 2,6	0,144 2,5	0,146 2,5

Продолжение табл. 4.

Плотность тока (А/дм ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.200	7.800	14.500	21.100
1,75	0,636 11,0	0,194 3,3	0,174 3,0	0,164 2,8	0,154 2,6
3,50	0,696 12,0	0,500 8,6	0,318 5,5	0,262 4,5	0,204 3,5

Таблица 5

Потенциалы платинового катода в 0,0075 н. Н₂SO₄pH вычисл. = 2,24
pH измер. = 2,14

Плотность тока (А/дм ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.200	7.800	14.500	20.800
0,105	0,138 2,4	0,128 2,2	0,124 2,1	0,124 2,1	0,122 2,1
0,175	0,146 2,5	0,128 2,2	0,126 2,2	0,124 2,1	0,124 2,1
0,350	0,184 3,2	0,134 2,3	0,130 2,2	0,130 2,2	0,128 2,2
0,525	0,590 10,2	0,138 2,4	0,132 2,3	0,130 2,2	0,130 2,2
0,700	0,620 10,7	0,142 2,5	0,134 2,3	0,132 2,3	0,130 2,2
1,05	0,622 10,7	0,144 2,5	0,138 2,4	0,136 2,4	0,132 2,3
1,75	0,630 10,7	0,148 2,6	0,142 2,5	0,138 2,4	0,136 2,4
3,50	0,642 11,1	0,228 3,9	0,158 2,7	0,144 2,5	0,142 2,5

Таблица 6

Потенциалы платинового катода в 0,01 н. H_2SO_4 pH вычисл. = 2,14
pH измер. = 2,10

Плотность тока (А/д.м ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.300	8.500	15.500	21.800
0,105	0,132 2,3	0,124 2,1	0,122 2,1	0,122 2,1	0,122 2,1
0,175	0,138 2,4	0,124 2,1	0,122 2,1	0,122 2,1	0,122 2,1
0,350	0,142 2,4	0,126 2,2	0,124 2,1	0,122 2,1	0,122 2,1
0,700	0,168 2,9	0,134 2,3	0,132 2,3	0,132 2,3	0,130 2,2
1,05	0,598 10,3	0,146 2,5	0,134 2,3	0,130 2,2	0,130 2,2
1,40	0,590 10,2	0,154 2,6	0,136 2,3	0,134 2,3	0,134 2,3
1,75	0,616 10,6	0,156 2,7	0,146 2,5	0,140 2,4	0,132 2,3
2,63	0,644 11,1	0,150 2,6	0,142 2,4	0,138 2,4	0,134 2,3
3,50	0,668 11,5	0,198 3,4	0,152 2,6	0,148 2,5	0,136 2,3

Таблица 7

Потенциалы платинового катода в 0,02 н. H_2SO_4 pH вычисл. = 1,91
pH измер. = 1,79

Плотность тока (А/д.м ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.200	7.800	14.500	20.800
0,175	0,122 2,1	0,110 1,9	0,104 1,8	0,104 1,8	0,104 1,8
0,350	0,128 2,2	0,110 1,9	0,108 1,9	0,106 1,8	0,104 1,8
0,700	0,138 2,4	0,116 2,0	0,112 1,9	0,110 1,9	0,104 1,8
1,05	0,144 2,5	0,124 2,1	0,120 2,1	0,118 2,0	0,114 2,0
1,40	0,564 9,7	0,132 2,3	0,128 2,2	0,118 2,0	0,112 1,9
1,75	0,616 10,6	0,132 2,3	0,126 2,2	0,122 2,1	0,116 2,0

Таблица 8

Потенциалы платинового катода в 0,03 н. H_2SO_4 pH вычисл. = 1,77
pH измер. = 1,69

Плотность тока (А/д.м ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.200	7.800	14.500	20.800
0,175	0,112 1,9	0,104 1,8	0,100 1,7	0,100 1,7	0,098 1,7
0,350	0,116 2,0	0,108 1,9	0,102 1,8	0,100 1,7	0,100 1,7
0,700	0,124 2,1	0,110 1,9	0,106 1,8	0,104 1,8	0,102 1,8
1,05	0,130 2,2	0,112 1,9	0,108 1,9	0,106 1,8	0,106 1,8
1,40	0,130 2,2	0,114 2,0	0,108 1,9	0,106 1,8	0,106 1,8
1,75	0,136 2,4	0,116 2,0	0,114 2,0	0,112 1,9	0,110 1,9
2,30	0,160 2,8	0,118 2,0	0,114 2,0	0,110 1,9	0,110 1,9
2,63	0,626 10,8	0,120 2,1	0,118 2,0	0,112 1,9	0,110 1,9
3,18	0,634 10,9	0,122 2,1	0,118 2,0	0,114 2,0	0,112 1,9
3,89	0,640 11,0	0,122 2,1	0,118 2,0	0,114 2,0	0,112 1,9
5,26	0,648 11,2	0,130 2,2	0,120 2,1	0,116 2,0	0,114 2,0

Таблица 9

Потенциалы платинового катода в 0,04 н. H_2SO_4 pH вычисл. = 1,70
pH измер. = 1,62

Плотность тока (А/д.м ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.200	8.800	16.200	22.100
0,175	0,110 1,9	0,102 1,8	0,094 1,6	0,094 1,6	0,094 1,6

Продолжение табл. 9

Плотность тока (А/дм ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.200	8.800	16.200	22.100
0,350	0,120 2,1	0,102 1,8	0,100 1,7	0,096 1,7	0,094 1,6
0,700	0,124 2,1	0,108 1,9	0,102 1,8	1,100 1,7	0,096 1,7
1,05	0,130 2,2	0,112 1,9	0,108 1,9	0,104 1,8	0,100 1,7
1,40	0,130 2,2	0,112 1,9	0,106 1,8	0,104 1,8	0,102 1,8
1,75	0,132 2,3	0,112 1,9	0,108 1,9	0,106 1,8	0,104 1,8
2,47	0,140 2,4	0,118 2,0	0,110 1,9	0,106 1,8	0,106 1,8
3,50	0,164 2,8	0,118 2,0	0,114 2,0	0,110 1,9	0,108 1,9
4,42	0,584 10,1	0,120 2,1	0,114 2,0	0,110 1,9	0,110 1,9
5,25	0,634 10,9	0,130 2,2	0,118 2,0	0,114 2,0	0,112 1,9
7,00	0,652 11,2	0,128 2,2	0,120 2,1	0,114 2,0	0,114 2,0
14,0	0,674 11,6	0,134 2,3	0,130 2,2	0,122 2,1	0,120 2,1

Таблица 10

Потенциалы платинового катода в 0,05 н. Н₂SO₄pH вычислен. = 1,62
pH измер. = 1,52

Плотность тока (А/дм ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.200	7.800	14.500	20.800
0,350	0,108 1,9	0,092 1,6	0,090 1,5	0,090 1,5	0,090 1,5

Продолжение табл. 10

Плотность тока (А/дм ²)	Скорость вращения катода (об./мин.)				
	0	3.200	7.800	14.500	20.800
1,05	0,120 2,1	0,102 1,8	0,098 1,7	0,094 1,6	0,094 1,6
1,75	0,128 2,2	0,108 1,9	0,098 1,7	0,096 1,7	0,092 1,6
2,63	0,130 2,2	0,114 2,0	0,102 1,8	0,104 1,8	0,104 1,8
3,50	0,134 2,3	0,116 2,0	0,110 1,9	0,108 1,9	0,106 1,8
5,25	0,150 2,6	0,118 2,0	0,114 2,0	0,110 1,9	0,110 1,9
7,00	0,590 10,2	0,130 2,2	0,120 2,1	0,114 2,0	0,110 1,9
10,5	0,650 11,2	0,130 2,2	0,122 2,1	0,114 2,0	0,114 2,0
14,0	0,668 11,5	0,130 2,2	0,124 2,1	0,118 2,0	0,118 2,0
17,0	0,662 11,4	0,132 2,3	0,126 2,2	0,122 2,1	0,120 2,1

В этих данных обращают на себя внимание следующие характерные особенности.

Резкий подъем потенциала катода в 0,001 н. растворе кислоты происходит при плотности тока 0,09 А/дм², в 0,005 н. растворе — при 0,5 А/дм² и в 0,01 н. растворе — только при 1,0 А/дм². Уже это само по себе свидетельствует о том, что подъем потенциала электрода связан с концентрацией раствора и ее изменениями в процессе электролиза. Как и следовало ожидать, существенные изменения кислотности раствора в околокатодной зоне происходят в концентрированных растворах с большими затруднениями и требуют более высокой плотности тока.

Эти соображения и подтверждаются при рассмотрении потенциалов вращающегося электрода и вычисленных из них значений pH. Во всех случаях увеличение скорости вращения снижает поляризационный потенциал¹. В то время как при плотностях тока не ниже предельных значений pH электролита в катодной области достигает

¹ Его абсолютную величину.

11–12, при вращении электрода со скоростью до 21.000 оборотов диска в минуту эти значения спускаются до 2 в 0,01 н. растворе и до 2,5–3 в более разбавленных растворах. Это полностью соответствует всем выдвинутым нами ранее предположениям.

Из этих данных мы видим также, что даже при 21.000 оборотов диска в минуту концентрационная поляризация не снимается полностью; чем выше плотность поляризационного тока, тем устойчивее удерживается у электрода жидкость измененного состава. Этого и следовало ожидать в связи с тем, что слой электролита измененного состава находится в той части граничного слоя, где движение жидкости относительно поверхности электрода совершается всего медленнее.

Количественные данные получились бы еще более отчетливыми, если бы пропускание водорода в сосуд, где производятся измерения, не вносило некоторых искажений. Пузырьки водорода (2–3 в секунду) несколько неравномерно перемешивают электролит и это особенно сказывается на величинах потенциала неподвижного электрода. Однако и при этих условиях результаты совершенно ясны. Они свидетельствуют о том, что по величине катодного потенциала измеренного через 0,002–0,003 секунды, после разрыва цепи поляризации, можно вычислить истинную концентрацию потенциалопределяющих ионов в околоэлектродной зоне электролита.

Потенциалы дискового платинового анода в растворах серной кислоты

Исследование анодной поляризации платины с целью установления концентрационных изменений связано с большими трудностями. Главной из них является непостоянство потенциала анода во времени при неизменной плотности тока. По нашим данным потенциал растет в течение восьми часов поляризации по 5–7 милливольт в час (после предварительной 100-минутной поляризации). Такой темп роста почти одинаков для плотностей тока от 0,07 до 0,5 А/дм² и для различных концентраций раствора кислоты. По данным В. Л. Хейфеца [5] после непрерывной поляризации платинового анода в течение 30 суток потенциал изменяется затем в пределах 2–3 милливольт в час. Таким образом, практически невозможно добиться наступления установившегося процесса в точном смысле этого выражения.

Исследованиями А. Н. Фрумкина с сотрудниками [6], Обручевой [7] и других установлено, что при взаимодействии платины с газообразным кислородом и при анодной поляризации платины изменяется во времени характер связи металл–кислород. Упрочнение этой связи идет вплоть до перехода кислорода из адсорбированного состояния в окисел платины.

Увеличение времени соприкосновения кислорода и платины способствует этому процессу. Таким образом, потенциал анода, соответствующий в первые моменты поляризации неравновесному металл-кислородному электроду, через некоторое время начинает отвечать металл-оксидному электроду; переход из первого состояния во второе очень длителен.

Другое затруднение, возникающее при изучении кривых анодной поляризации платины, заключается в том, что кислота адсорбируется из растворов на платиновом аноде и адсорбция находится в довольно сложной зависимости от потенциала. Исследованиями А. Н. Фрумкина с сотрудниками, Н. А. Балашовой [8] и других установлено, что на кривой адсорбции — потенциал имеются максимумы и минимумы, положение которых указывает на специфические изменения в двойном слое. Совершенно ясно, что потенциал электрода должен изменяться с изменением количества адсорбированной кислоты.

Вследствие этих особенностей анодного процесса трудно было бы рассчитывать на установление отчетливо видимой зависимости между потенциалом и концентрационной поляризацией. Нам было ясно, что необратимость электрода, связанная с изменением состояния кислорода на платине; и адсорбционные явления мешают сделать определенные выводы из анализа поляризационных кривых.

Все же мы подвергли систематическому изучению анодные потенциалы черного платинового дискового электрода в 0,01, 0,005, 0,003, 0,002 и 0,001 н. растворах серной кислоты. Как и при изучении катодной поляризации, электрод помещался в сосуд, отделенный широким сифоном от другого сосуда, где находился электрод поляризации. Другой сифон служил для соединений с электродом сравнения.

До начала опыта изучаемый электрод всегда поляризовался катодно при плотности тока 3,52 А/дм² в течение 30 минут. Затем полюса переключались и начиналась анодная поляризация при постоянной плотности тока. Наблюдение за изменением потенциала во времени проводилось при неподвижном электроде и при вращении диска (до 21.000 об./мин.). Первое измерение делалось через 5 минут поляризации, последние — через 400–500 минут. Для каждой плотности тока при всех скоростях вращения электрода производилось 40–50 измерений. Проверяться воспроизводимость результатов. Она оказалась вполне удовлетворительной, несмотря на довольно сложные условия экспериментирования.

Некоторые результаты измерений анодного потенциала в растворах серной кислоты представлены в таблицах 11, 12, 13.

Таблица 11

Потенциалы платинового анода в 0,01 н. H₂SO₄

Плотность тока (А/дм ²)	Время поляриз. (мин.)	Скорость вращения анода (об./мин.)				
		0	4.000	8.300	15.400	21.000
0,070	60	1,548	1,542	1,542	1,544	1,542
	90	1,564	1,560	1,558	1,558	1,558
	210	1,580	1,576	1,576	1,578	1,578
0,176	60	1,624	1,618	1,618	1,620	1,620
	120	1,640	1,638	1,638	1,636	1,638
	180	1,650	1,646	1,646	1,648	1,648
0,352	60	1,660	1,658	1,656	1,656	1,656
	90	1,670	1,666	1,668	1,668	1,668
	150	1,690	1,686	1,686	1,686	1,684

Таблица 12

Потенциалы платинового анода в 0,005 н. H₂SO₄

Плотность тока (А/дм ²)	Время поляриз. (мин.)	Скорость вращения анода (об./мин.)				
		0	4.000	8.300	15.400	21.000
0,070	30	1,516	1,510	1,510	1,508	1,508
	120	1,546	1,542	1,540	1,540	1,540
	180	1,566	1,554	1,554	1,554	1,556

Продолжение табл. 12

Плотность тока (А/дм ²)	Время поляризации (мин.)	Скорость вращения анода (об./мин.)				
		0	4.000	8.300	15.400	22.000
0,176	30	1,588	1,584	1,584	1,582	1,584
	120	1,624	1,618	1,616	1,616	1,616
	240	1,644	1,638	1,640	1,640	1,640
0,352	30	1,630	1,622	1,622	1,622	1,624
	60	1,654	1,644	1,646	1,646	1,646
	360	1,704	1,698	1,696	1,696	1,696
0,70	30	1,670	1,664	1,664	1,664	1,664
	60	1,692	1,682	1,682	1,680	1,680
	240	1,728	1,720	1,722	1,722	1,724
	360	1,734	1,730	1,730	1,730	1,728

Таблица 13

Потенциалы платинового анода в 0,001 н. Н₂SO₄

Плотность тока (А/дм ²)	Время поляризации (мин.)	Скорость вращения анода (об./мин.)				
		0	4.000	8.300	15.400	21.000
0,070	30	1,506	1,502	1,500	1,502	1,502
	60	1,520	1,514	1,514	1,514	1,516
	180	1,552	1,548	1,546	1,546	1,548
0,176	30	1,588	1,570	1,570	1,572	1,572
	60	1,606	1,592	1,590	1,592	1,594
	180	1,630	1,622	1,624	1,624	1,624
0,352	30	1,624	1,608	1,606	1,604	1,604
	60	1,632	1,616	1,612	1,612	1,612
	120	1,660	1,640	1,640	1,636	1,636
	180	1,664	1,656	1,650	1,650	1,650

Аналогичные результаты получены в растворах других концентраций.

Как видно из этих данных, спад поляризации при вращении электрода здесь очень мал в сравнении с тем, что наблюдается на катоде. Однако во всех исследованных случаях это снижение потенциала при вращении электрода отчетливо наблюдается.

Вычислив из всех проделанных опытов средние данные падения потенциала вращающегося анода против неподвижного в растворах разных концентраций, при плотностях тока от 0,07 до 0,70 А/дм², мы получили следующую картину:

Концентрация раствора (н.)	0,01	0,005	0,002	0,001
Падение потенциала (в)	0,004	0,006	0,007	0,010

Эти данные показывают, что падение потенциала, обусловленное снижением концентрационной поляризации, в разбавленных растворах выражено резко, чем в концентрированных, как и следует ожидать, например, по аналогии с катодным процессом.

Однако все эти величины снижения потенциала (5—10 мВ) очень малы. Пока еще трудно сказать, чем объясняется такое малое снижение поляризации при быстром вращении дискового анода — неравновесностью платинооксидного электрода, адсорбцией кислоты или другими причинами. На основании наших опытов изучения анодной поляризации в силикатных растворах [9], где кислотность анолита контролировалась водородным электродом, на основании наших данных о выпадении геля кремневой кислоты из растворов силиката и нерастворимого цианида меди из растворов комплексного цианида можно было бы ожидать других результатов. Очевидно, что измеряемые нами величины составляют только часть истинной концентрационной поляризации. Выяснение этого вопроса явится предметом дальнейшей работы.

Выводы

1. Показано, что высокие поляризационные потенциалы платинового катода снижаются до значений, соответствующих концентрации водородных ионов в электролите при устранении концентрационных изменений в приэлектродной жидкости. Следовательно по потенциалу платинового катода, измеренному в момент прохождения электродом равновесного состояния, можно вычислить концентрацию потенциалопределяющих ионов в околокатодной зоне электролита.

2. Снижение поляризационных потенциалов вращающегося дискового анода против неподвижного электрода значительно ниже ожидаемого. Причинами этого могут являться неравновесность электрода и адсорбционные явления.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. ЖПХ, 25, 994 (1952).
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. Гл. I. Изд. МГУ, 1952. С. В. Горбачев. ЖФХ, 24, 888 (1950). С. В. Горбачев. ЖФХ, 24, 1516 (1950). С. В. Горбачев. ЖФХ, 30, 1484 (1956).
3. W. Nernst u. E. S. Merriam. Z. phys. Chem., 53, 235 (1905).
4. В. Г. Левич. ЖФХ, 18, 335 (1944). В. Г. Левич. ЖФХ, 22, 575, 711, 721 (1948).
5. В. Л. Хейфец, И. Я. Ривлин. ЖПХ, 28, 1291 (1955).
6. В. И. Нестерова, А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 26, 1178 (1952).
7. А. Д. Обручева. ЖФХ, 26, 1448 (1952).
8. Н. А. Балашова. ДАН, 103, 639 (1955).
9. Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина. Изв. КФАН СССР, 2, 53 (1955).

Г. П. Дезидерьев

О РАБОТЕ АНОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАНН [1]

Изучению катодного процесса в гальванотехнике уделяется в настоящее время большее внимание, чем изучению анодного процесса; это связано не только с тем, что в гальванотехнике катодный процесс является главным, а анодный — вспомогательным. Методика исследований, теоретические положения, вопросы механизма и кинетики реакций — все это в гораздо большей степени разработано применительно к катодному процессу. Только в последние годы, в связи с внедрением в практику электролитической полировки, анодно-механической обработки, анодные процессы начинают привлекать внимание исследователей.

Между тем анодные процессы имеют исключительно важное значение для работы гальванической ванны. Известно, что недостаточная электрохимическая растворимость анодов (пассивирование, избыточное выделение кислорода) приводит не только к понижению концентрации катиона металла в электролите, но и к нарушению нормы кислотности ванны, а это в ряде случаев вызывает серьезные последствия, вплоть до выхода ванны из строя. Слишком большая растворимость анодов также может вывести электролит из нормального состояния. Разработанные опытным путем методы стабилизации анодного процесса (активирующие добавки, буферирование растворов) нельзя считать достаточно изученными с точки зрения механизма протекающих здесь реакций. В некоторых же случаях пассивирование анодов и нарушение нормального хода процессов в гальванической ванне происходит, казалось бы, при правильном ведении электролиза — рецептурный состав ванны, установленная плотность тока и температура.

В данной работе обсуждаются вопросы электрохимического растворения анодов при различных условиях электролиза, в том числе и при высоких значениях плотности тока, когда химические изменения в околоэлектродной области существенно влияют на анодный процесс.

Анодный процесс в гальванической ванне идет обычно или по пути ионизации атомов металла (растворимые аноды), или по пути разряда кислород-содержащих анионов (нерастворимые аноды), или, наконец, при условиях совместного осуществления обоих процессов. Часто при работе растворимых анодов, когда имеет место переход ион-атомов металла в гидратированные ионы, одновременно происходит разряд OH' -ионов, что существенно меняет pH электролита в околоанодном слое. В том случае, если катодное осаждение ме-

талла сопровождается выделением водорода (например при никелировании, при латунировании и др.), этот второй процесс на аноде — разряд гидроксильных ионов — необходим для поддержания постоянства состава и кислотности электролита. Однако существенные отклонения анодного выхода металла по току от нормы в ряде случаев приводят к изменению состава ванны в целом. При этом долгое время на катоде идет еще образование нормального осадка. Последнее обстоятельство, как показали наши опыты с никель-водородным электродом [2], обусловлено особенностями состава околокатодной жидкости. Оказалось, что нормальные никелевые осадки образуются при pH катодного слоя электролита 8,8—9,3. Когда вследствие пассивирования никелевых анодов и малого анодного выхода металла по току ванна закисляется, на катоде несколько повышается выход водорода по току и это сохраняет почти неизменным pH электролита в катодном слое. Изменение характера осадка заключается при этом в его большой хрупкости, связанной, по-видимому, с повышенным содержанием окклюдированного водорода.

Далеко идущая аналогия в поведении никеля и платины при катодной поляризации позволила установить некоторые особенности никелировочного процесса. Измерение электродного потенциала через различные промежутки времени (от 0,003 до 0,2 сек.) [3] после разрыва поляризующей цепи при никелировании дало возможность изучить процесс выравнивания концентраций у электрода и во всей массе электролита за счет диффузии. Измеренные таким образом потенциалы в растворах различного состава и при различных плотностях тока дают наглядную картину электролиза и позволяют судить о глубоких химических изменениях в жидкости у никелирующегося катода.

Представляло интерес изучить потенциалы работающего никелевого анода, измеряя их в момент разрыва поляризующей цепи, чтобы снять неравновесность, накладываемую внешним электрическим полем. Из таких данных можно было бы выяснить влияние активирующей добавки (хлорид-ион) на работу анода при различных электрических режимах и концентрациях никелевой соли.

В растворах сернокислого никеля (с содержанием 100, 200, 300 и 400 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) измерялись потенциалы никелевого анода в момент выключения поляризующего тока; анодная плотность тока изменялась в пределах от 0 до 6 А/дм². Изучалось действие добавок хлористого никеля (5, 10 и 15 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) на анодную поляризацию.

Полученные результаты сводятся к следующему. Без добавок Cl^- -иона анодная поляризация никеля идет почти одинаково в растворах, содержащих 100, 200, 300 и 400 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При плотностях тока до 4 А/дм² потенциал (при выключенном токе) достигает 1,760—1,770 в. Это указывает на относительное постоянство концентрации никеля в околоанодной области, а также на то обстоятельство, что от изменения плотности тока потенциал изменяется больше, чем от изменения общей концентрации никеля в растворе.

Одинаковые добавки Cl^- -иона тем больше смещают поляризационную кривую (снижают потенциалы), чем меньше концентрация сульфата никеля в растворе. В 0,70 н. растворе сульфата никеля это смещение, вызываемое добавкой 5 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, составляет почти 400 мВ, в 1,41 н. растворе — около 100 мВ, в 2,11 н. и в 2,8 н. растворах — около 30 мВ. Однако, несмотря на сравнительно сильное снижение поляризации небольшой добавкой хлорида к 0,70 н. раствору $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, растворение анода в этих условиях идет, по-видимому, довольно сложно. Начиная с некоторого момента анод растравливается, возникают глубокие язвы. В этом случае потенциал

спадает еще на 500—600 мВ; возникает вторая ветвь поляризационной кривой.

Добавки 10 и 15 г/л хлорида к 0,7 н. раствору $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ снижают потенциал при плотности тока 0,5—3,0 А/дм² более чем на 1300 мВ.

В более концентрированных растворах сульфата никеля (1,41, 2,11, 2,82 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) наблюдается аналогичная картина с той, однако, разницей, что соответствующие смещения потенциалов, вызываемые добавками Cl^- -иона, уменьшаются с ростом концентрации никелевой соли. Так, в 2,82 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ добавка 10 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ понижает потенциал при плотностях тока от 0,5 до 3,0 А/дм² всего на 60—70 мВ, в то время как в 1,41 н. растворе это снижение составляет 400 мВ.

Обращает на себя внимание тот факт, что в 0,70 н. растворе $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ добавка 5 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в 2,11 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — добавка 10 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в 2,82 н. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — добавка 15 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вызывают одинаковые последствия, а именно возникновение при некоторых условиях коррозионного разрушения анода и образование второй ветви поляризационной кривой, отражающей этот процесс.

Когда растворение никелевого анода идет по типу коррозионного процесса и катодными составляющими микроэлементов служат участки поверхности, покрытые слоем окислов, одновременно с окислением металла идет закисление анодного слоя электролита. В присутствии Cl^- -иона (может быть можно считать, что в закисленном слое у анода в присутствии Cl^- -ионов мы имеем соляную кислоту?) растворение активных участков совершается легче.

Если признать вероятной гипотезу о присутствии в закисленном анодном слое электролита соляной кислоты (при наличии добавок Cl^- -иона), то для общего случая растворения никелевого анода картина довольно проста: анодная пассивность никеля при данной плотности тока ведет к разряду OH^- -ионов; это вызывает закисление околоанодной жидкости и такое изменение ее состава, что она начинает химически взаимодействовать с образовавшимися окислами.

К этой же системе рассуждений приводит нас проведенное нами осциллографическое исследование так называемых периодических явлений на никелевом аноде, описанных в свое время в работах А. Л. Ротиняна [4]. Образование окисла на анодно-поляризуемом металле, сопровождаемое соответствующим падением силы тока и ростом напряжения на электродах, а также закислением электролита у анода, чередуется с растворением образовавшегося окисла в околоанодной жидкости. При каждой данной плотности тока периоды точно совпадают, осциллограммы тока и напряжения — тоже.

Изменения химического состава околоэлектродного слоя жидкости, вызываемые электролизом, могут в ряде случаев привести к образованию пассивной пленки на аноде вследствие выпадения нерастворимых соединений.

В ваннах латунирования некоторый избыток свободного цианида удерживает в растворе медно-цианистый комплекс. Однако нередко случается, когда нерастворимый осадок цианистой меди выпадает на анодах при наличии достаточного количества свободного цианида в электролите. Анод перестает растворяться, состав электролита быстро изменяется, ванна выходит из строя. Известно, что налаживание латунировочного процесса — операция довольно сложная, так как корректировка ванны по какой-либо одной составляющей сразу существенно изменяет все соотношения в электролите.

В руководствах по гальванотехнике [5 и др.] указывается, что решающее влияние на состав латунного осадка оказывает концен-

трация свободного цианида. Очень малое внимание уделяется кислотности электролита. Между тем практика показывает, что из слишком щелочных или перегретых ванн осаждаются преимущественно медь, состав осадка неравномерен по поверхности изделия и все это наблюдается при нормальном (рецептурном) содержании цианида. Следует также указать на то обстоятельство, что в разных инструкциях и материалах рекомендуются различные концентрации свободного цианида, а в методике его определения в латунировочном электролите [6] имеются неточности.

Этот круг вопросов — о pH латунировочных ванн, о методике анализов — детально разработан в работах Н. В. Степанюка [7]. Рядом убедительно поставленных экспериментов автор показал, что pH латунировочной ванны следует поддерживать в пределах 9,0—9,5. Высокая щелочность, связанная с накоплением карбонатов, ведет к расстройству катодного процесса. Корректировкой по цианиду исправить положение в этом случае не удастся; в цитируемой работе Н. В. Степанюка описывается оправдавший себя в заводских условиях метод доведения pH до нормы добавкой 20%-й серной кислоты.

Практика эксплуатации латунировочных ванн показывает, что выход ванны из строя чаще всего происходит из-за неполадок в анодном процессе. Имеют место случаи, когда при нормальном содержании в ванне свободного цианида, аноды начинают пассивироваться, покрываются белым налетом, начинается выделение кислорода.

Нами поставлены опыты систематического изучения анодного потенциала латуни (содержащей ~32% Zn) в электролитах различного состава в зависимости от плотности тока. В ванне, содержащей 10,0 г/л Cu, 6,7 г/л Zn и 4,3 г/л свободного NaCN, при pH электролита 12,3—12,4 анодный потенциал (в момент разрыва поляризующей цепи) при повышении плотности тока от 0,02 до 0,2 А/дм² закономерно изменяется от —0,484 до 0,672 в. Однако удовлетворительный осадок на катоде образуется в этом (слишком щелочном) электролите лишь в довольно узком интервале плотности тока.

Подкисление электролита 20%-й серной кислотой и доведение pH электролита до 8,5—9,0 (с соответствующим изменением концентрации свободного цианида) существенно расширяет рабочий интервал по катодной плотности тока, однако делает весьма неустойчивым анодный процесс. На отдельных участках анодов начинается газовыделение — разряд OH'-ионов. Анодный потенциал колеблется на 250—300 мВ (при одних и тех же плотностях тока), на поверхности образуется плотный белый налет CuCN. Удаление с анодов осадка цианистой меди механическим путем приводит электродный потенциал к норме, но через несколько минут осадок вновь образуется и потенциал начинает сильно колебаться (при плотностях тока 0,10—0,15 А/дм² потенциал изменяется в пределах от 0,547 до 0,910 в).

После удаления с анодов осадка они оказались сильно растравленными (глубокие язвы); рассмотрение поверхности в микроскоп дает возможность ясно различить участки окислившейся темно-красной или бурой меди и рядом с ними — отдельные участки светлой блестящей латуни.

Добавление к раствору свободного цианида до 1,8 г/л и связанное с этим изменение pH до 10—11 стабилизировало анодный процесс и позволило получить удовлетворительные осадки на катоде в довольно широком интервале плотности тока.

Закисление околоанодной жидкости, связанное с разрядом OH'-ионов, вызывает ряд изменений в составе электролита у анода и в ходе процесса растворения металла.

В рассмотренном случае растворения и пассивирования анодов в латунировочной ванне закисление электролита ведет к разрушению медно-цианистого комплекса и выпадению нерастворимого осадка CuCN так же, как это происходило бы при приливании в анодное пространство какой-нибудь кислоты. Прекращение электролиза ведет к выравниванию концентрации у электрода и во всей массе электролита. Осадок с течением времени растворяется, аноды очищаются.

Если общая щелочность ванны несколько выше, закисление не доходит до выпадения CuCN — диффузионные процессы успевают до некоторой степени выравнивать pH. Однако повышением анодной плотности тока можно достичь выпадения CuCN и в более щелочном растворе.

Довольно употребительным приемом является так называемая „проработка“ электролита; когда ванна „в рецепте“ и все же не дает удовлетворительных осадков, с ней, действительно, нечего делать, как только вести в ней электролиз с железными листами в качестве катодов. Очевидно, при этом в ванне происходят процессы такого изменения ее состава (и прежде всего — кислотности), которые приводят электролит в рабочее состояние. При этом в связи с различным выходом металла по току на катоде и на аноде подкисляются перещелоченные ванны или подщелачиваются закисленные. Однако опыт показывает, что не всегда „проработка“ исправляет ванну. Очевидно, не всегда удастся направить процесс таким образом, чтобы значение pH изменялось при проработке в нужном направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Дезидерьев. Тезисы докладов Киевской научно-технической конференции по вопросам интенсификации производства и повышения качества гальванических покрытий. Киев, 1954.
2. С. И. Березина, Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев. ДАН, Н. С. 77, 53 (1951).
3. С. И. Березина, Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев. ЖПХ, 25, 994 (1952).
4. Ю. В. Баймаков, Л. М. Евлашкин. Труды Ленинградского политехнического ин-та, № 2, стр. 81, 1951.
5. С. И. Березина, А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Т. Н. Гречухина, Г. П. Дезидерьев. ЖФХ, 29, 237 (1955).
6. А. Л. Ротинян, И. А. Касавин. ЖФХ, 24, 106 (1950).
7. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев. Основы гальванотехники. II. Металлургия, 1946.
8. С. И. Орлова, Д. С. Абрамсон. Контроль электролитов и качества гальванопокрытий. Машгиз, 1950.
9. Н. В. Степанюк. Практическое руководство по корректированию электролитических латунировочных ванн (Отчет НИИРП-МХП). 1949.

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

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАСТВОРЕНИЯ СТАЛИ ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТОКАМИ МАЛОЙ ПЛОТНОСТИ

Занимаясь изучением анодного поведения сталей в электрополировочных электролитах, мы обнаружили значительное его своеобразие при поляризации токами малой плотности [1].

Для объяснения отмеченного явления разрушения металла в глубине образца без видимого разрушения его поверхностного слоя были высказаны некоторые предварительные, соображения, развитие и дальнейшее обоснование которых, на основании изучения выходов металла по току, дается в настоящей статье.

Эффективный выход металла по току ($B_{эфф.}$) измеряется убылью веса образца как от анодного растворения (B_a), так и от саморастворения (B_c). Убыль веса образца от саморастворения, в свою очередь, определяется разностью весов металла, перешедшего в раствор на анодных участках микропар и выделившегося на катодных участках. Очевидно, $B_c \geq 0$. Условие $B_c = 0$ может выполняться только в том случае, когда весь металл, перешедший на анодных участках микроэлементов в раствор, высадится на катодных участках обратно. Однако, практически, в изучаемом нами случае, это не может иметь места, потому что, во-первых, на катодных участках возможно восстановление других ионов, кроме ионов железа, например, ионов шестивалентного хрома; во-вторых, если растворение железа происходит в виде двухвалентных ионов, то обратное выделение его возможно и из трехвалентного состояния. В последнем случае выделится максимум две третьих от растворенного на анодных участках количества железа. Таким образом, практически всегда $B_c > 0$.

В соответствии с высказанными соображениями о механизме процесса, B_c , а вместе с ним и $B_{эфф.}$ должны быть тем больше, чем больше концентрация окислителя в электролите, чем меньше вязкость и чем выше температура электролита. Все указанные факторы должны привести к понижению концентрации ионов железа и повышению концентрации окислителя в околоанодной зоне электролита, а следовательно, к уменьшению вероятности восстановления ионов железа на катодных участках и повышению вероятности восстановления окислителя. Повышение плотности поляризующего тока при прочих равных условиях должно повысить концентрацию солей железа в анодной зоне электролита и понизит концентрацию окислителя. Вместе с этим вероятность восстановления железа на катодных участках должна увеличиваться, а вероятность восстановления окислителя уменьшаться, что в конце концов должно привести к уменьшению эффективного выхода металла по току.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучалось изменение эффективных выходов металла по току во времени при анодной поляризации образцов из стали марки 50 при соответствующих условиях. Выход металла по току определялся прямым взвешиванием образца до опыта и через определенные промежутки времени в процессе поляризации. Образец перед взвешиванием тщательно промывался и высушивался. Застревающие в порах черной массы продукты анодного растворения и вода не вводят в опыт заметную ошибку, в чем убедились на специально поставленном опыте. С взвешенного после опыта образца снималась черная масса, продолжительно кипятилась и после высушивания снова вместе с образцом взвешивалась. Разница в весах не превышала 1—2% к общей убыли веса образца. Для каждого опыта брался свежий электролит. В процессе опыта состав электролита по соединению хрома и по воде поддерживался постоянным за счет разделения электродных пространств диафрагмой и применения закрытого электролизера с обратным холодильником. Накопление солей железа в электролите было незначительное.

Результаты опытов представлены кривыми на рис. 1, 2, 3, 4.

На рис. 1 приведены кривые изменения эффективных выходов металла по току при поляризации током плотности 0,1 А/дм² при температуре 80°С в электролитах с различным содержанием окислителя. Состав электролитов приведен в таблице 1.

Таблица 1

№№ электролитов	Состав в весовых %		
	H ₃ PO ₄	CrO ₃	H ₂ O
1	70,0	14,0	16,0
2	70,0	7,0	23,0
3	77,0	7,0	16,0
4	75,7	7,0	17,3

Концентрация окислителя в электролитах №№ 2, 3 и 4 вдвое меньше, чем в электролите № 1, причем в электролите № 2 — за счет повышенной концентрации воды, а в электролите № 3 — за счет повышенной концентрации фосфорной кислоты. В электролите № 4 отношение концентраций фосфорной кислоты и воды то же, что и в электролите № 1.

На рис. 2 даны кривые для электролитов №№ 1 и 3, полученные при поляризации током 1,0 А/дм². На рис. 3 приведены результаты влияния температуры на $V_{эфф.}$, а на рис. 4 — изменение $V_{эфф.}$ при различных плотностях поляризующего тока.

Обсуждение результатов

Результаты поставленных опытов подтверждают соображения, высказанные нами ранее по механизму процесса.

Выходы металла по току (рис. 1) для электролитов №№ 2, 3 и 4 меньше, чем для электролита № 1, что наглядно иллюстрирует влияние окислителя на $V_{эфф.}$. Это влияние, несомненно, связано с увеличением V_c , т. к. V_a не может быть выше 100%, тогда как $V_{эфф.}$ в электролите № 1 при продолжительности поляризации 21 час достигает ~190%. Снижение концентрации окислителя в два раза приводит к тому, что восстановление железа на катодных участках

микропар начинает играть существенную роль и $V_{эфф.}$ не превышает уже 100%.

В начальной стадии процесса выход металла в электролите № 2 больше чем в электролитах №№ 3 и 4. Это объясняется, очевидно,

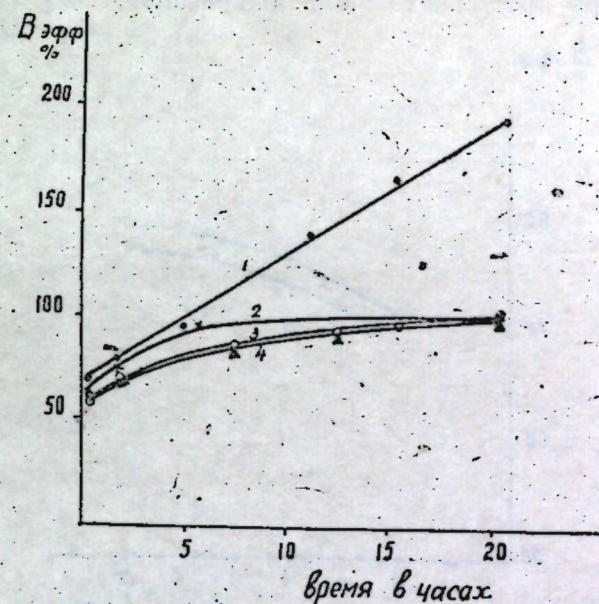


Рис. 1. Влияние концентрации окислителя на эффективный выход металла по току ($D_a = 0,1$ А/дм², $t = 80^\circ$ С).

1 — электролит № 1, 2 — электролит № 2,
3 — электролит № 3, 4 — электролит № 4.

тем, что вязкость электролита № 2 меньше, чем двух других (более разбавлен). В дальнейшем все три кривые сближаются, приближаясь к некоторому предельному значению.

Повышение $V_{эфф.}$ в растворах, содержащих большее количество окислителя, имеет место и при поляризации током большей плотности (рис. 2). $V_{эфф.}$ в этом случае не достигает таких больших значений, как при поляризации током меньшей плотности. Это объясняется, очевидно, тем, что при повышенной анодной плотности тока образуется большее количество двухвалентного железа, на окисление которого расходуется большее количество окислителя.

Кривые на рис. 3 подтверждают высказанные соображения о влиянии температуры и связанной с ней вязкости. При понижении температуры от 80° до 60° скорость диффузии окислителя падает и с самого начала процесса достигает при данной плотности поляризующего тока своего предельного значения. Скорость саморастворения при этом может быть и выше, чем при 80° (уменьшенная пассивация из-за меньшей концентрации окислителя на участках растворения), однако она не сказывается на изменении $V_{эфф.}$ с временем поляризации, так как усиленное саморастворение компенсируется усиленным восстановлением железа на катодных участках. Тот факт, что саморастворение имеет место и оно усиливается с временем поляризации, видно из того, что картина образования и роста черной рыхлой массы под тонкой металлической пленкой та же, что и в случае образца, обработанного при 80°.

Кривые эффективных выходов металла по току располагаются тем выше, чем ниже плотность поляризующего тока (рис. 4), что может подтвердить соображения о влиянии плотности тока на $V_{эфф.}$, хотя

очевидно, что картина здесь сложнее, чем в предыдущих случаях, так как с плотностью тока может изменяться как V_c , так и V_a .

Заслуживает внимания и тот факт, что при очень низких плотностях поляризующего тока в начале процесса, а при более высоких плотностях и при продолжительной поляризации, $V_{эфф.}$ бывает мень-

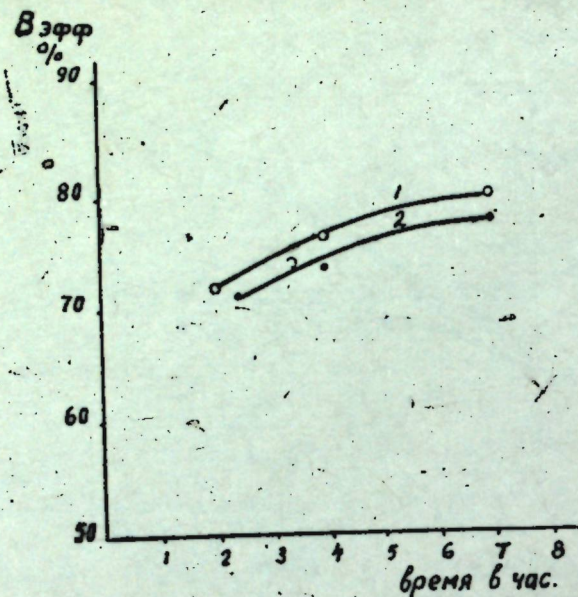


Рис. 2. Влияние концентрации окислителя на эффективный выход металла по току ($D_a = 1,0 \text{ A/дм}^2$, $t = 80^\circ \text{C}$).
1 — электролит № 1, 2 — электролит № 3.

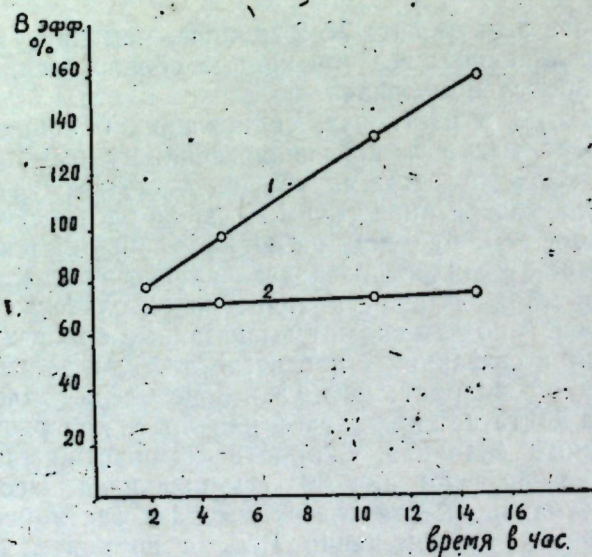


Рис. 3. Влияние температуры на эффективный выход металла по току ($D_a = 0,1 \text{ A/дм}^2$, электролит № 1).
1 — 80°C ; 2 — 60°C .

ше 100%. Это говорит о том, что наряду с анодным растворением и саморастворением металла идет и другой анодный процесс, на что расходуется часть внешнего тока. Этим процессом может быть окисление трехвалентных ионов хрома в шестивалентные (выделение

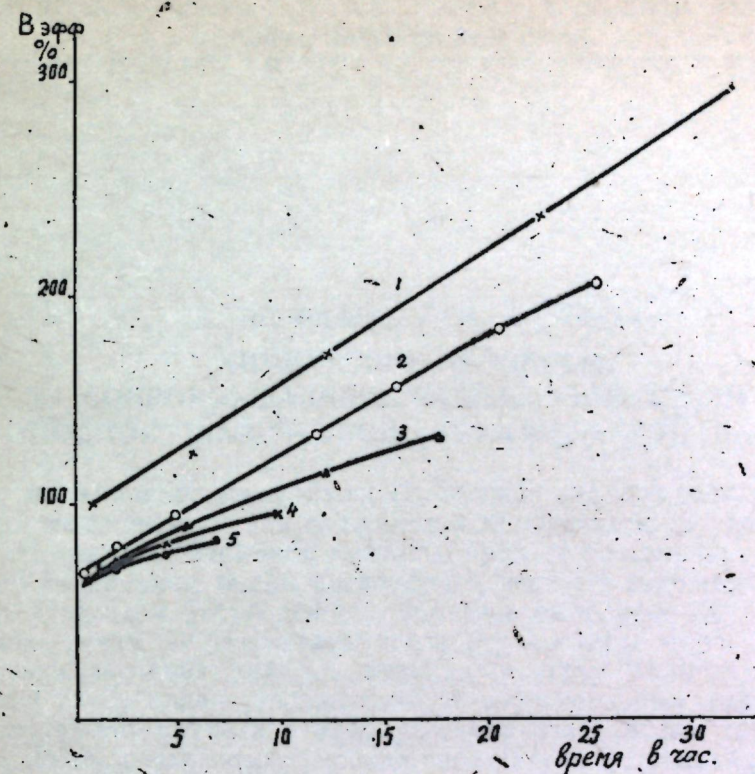


Рис. 4. Влияние плотности поляризующего тока на эффективный выход металла по току (электролит № 1, $t = 80^\circ \text{C}$).
1 — $0,02 \text{ A/дм}^2$, 2 — $0,1 \text{ A/дм}^2$, 3 — $0,22 \text{ A/дм}^2$,
4 — $0,75 \text{ A/дм}^2$, 5 — $1,0 \text{ A/дм}^2$.

кислорода отсутствует). Для этого около анода трехвалентный хром всегда имеется, так как он образуется, согласно нашим представлениям, в результате окисления двухвалентных ионов железа в трехвалентные и в результате восстановления Cr^{6+} на катодных участках микроэлементов электрода.

Выводы

1. Изучены выходы металла по току при анодной поляризации стали токами малой плотности в электрополировочном электролите, содержащем хромовые кислоты.
2. Показано, что закономерности изменения эффективных выходов металла по току при различных условиях поляризации образца подтверждают соображения, высказанные ранее о механизме процесса разрушения металла в глубине образца без видимого разрушения его поверхностного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

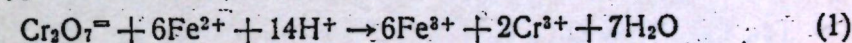
1. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук. ДАН СССР 108, № 2, 299 (1956).

А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ,
СОПРОВОЖДАЮЩИЕ РАСТВОРЕНИЕ СТАЛИ
ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТОКАМИ МАЛОЙ ПЛОТНОСТИ**

Ранее нами было установлено [1], что при анодной поляризации железа и стали токами малой плотности в электрополировочном электролите, содержащем хромовые кислоты, процесс растворения идет с обратным выделением высокодисперсного железа в виде черной рыхлой массы. При этом растворение и обратное выделение идут в глубине металла, почти не затрагивая его поверхностного слоя. Далее, на основании изучения выходов металла по току было показано [2], что это своеобразное растворение с отрицательным дифференц-эффектом обязано активации микроучастков поверхности, где началось растворение, в результате расхода пассиватора — хромовых кислот — на окисление двухвалентных ионов железа, образованных при растворении. Следовательно, решающим фактором, определяющим характер растворения железа и его сплавов в электролите, содержащем пассиватор, является концентрация последнего в зонах растворения. Вследствие этого количественный учет расхода пассиватора в зоне электрода имеет существенное значение для понимания сущности явления.

Целью настоящей работы являлась аналитическая проверка высказанных выше предположений. В основе ее лежит изучение применимости уравнения



для учета расхода пассиватора $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Для этого могут быть использованы экспериментальные данные: по убыли веса образца, подвергнутого анодной поляризации; по количеству пропущенного электричества и по количеству накопившегося в анолите трехвалентного хрома.

Количество электричества $Q_{\text{ра}}$, протекшее через анодные участки за счет работы микропар, может быть записано:

$$Q_{\text{ра}} = Q_{\text{Fe}} + Q_{\text{Cr}_a} - Q_{\text{кул}} \quad (2)$$

Где: Q_{Fe} — количество электричества, отвечающее растворению железа в виде Fe^{2+} (анодное растворение и саморастворение), Q_{Cr_a} — количество электричества, отвечающее анодному окислению трехвалентного хрома*); $Q_{\text{кул}}$ — количество электричества, протекшее через систему и фиксируемое кулометром;

* Факт протекания реакции анодного окисления трехвалентного хрома наряду с анодным растворением металла подтверждается тем, что в начальной стадии процесса выход металла по току всегда меньше 100%, тогда как выделение кислорода отсутствует.

или:

$$Q_{\text{ра}} = \frac{2FP_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} + \frac{3FP_{\text{Cr}_a}}{A_{\text{Cr}}} - Q_{\text{кул.}} \quad (3)$$

Где: A_{Fe} — атомный вес железа, A_{Cr} — атомный вес хрома, P_{Fe} — вес растворенного железа в граммах, P_{Cr_a} — вес окисленного трехвалентного хрома в граммах.

Здесь $P_{\text{Fe}} = P'_{\text{Fe}} + P''_{\text{Fe}}$, где P'_{Fe} — вес железа, выделившегося в виде черной массы, P''_{Fe} — вес железа, оставшегося в растворе.

Количество электричества $Q_{\text{ра}}$, протекающее через катодные участки микропар, может быть выражено:

$$Q_{\text{ра}} = Q'_{\text{Fe}} + Q_{\text{Cr}_k}, \quad (4)$$

где: Q'_{Fe} — количество электричества, отвечающее восстановлению железа на катодных участках до атомарного;

Q_{Cr_k} — количество электричества, отвечающее восстановлению хрома на катодных участках до Cr^{3+}

Или:

$$Q_{\text{ра}} = \frac{3FP'_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} + \frac{3FP_{\text{Cr}_k}}{A_{\text{Cr}}} \quad (5)$$

(если железо восстанавливается из Fe^{3+})

$$Q_{\text{ра}} = \frac{2FP'_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} + \frac{3FP_{\text{Cr}_k}}{A_{\text{Cr}}} \quad (6)$$

(если железо восстанавливается из Fe^{2+})

Здесь: P'_{Fe} — вес восстановленного железа в граммах,

P_{Cr_k} — вес восстановленного до трехвалентного состояния хрома в граммах.

Сначала предположим, что восстановление железа на катодных участках происходит из Fe^{3+} .

Так как $Q_{\text{ра}} = Q_{\text{ра}}$, то

$$\frac{2FP_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} + \frac{3FP_{\text{Cr}_a}}{A_{\text{Cr}}} - Q_{\text{кул.}} = \frac{3FP'_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} + \frac{3FP_{\text{Cr}_k}}{A_{\text{Cr}}}$$

$$\text{Или: } \frac{3FP_{\text{Cr}_k}}{A_{\text{Cr}}} - \frac{3FP_{\text{Cr}_a}}{A_{\text{Cr}}} = \frac{2FP_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} - \frac{3FP'_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} - Q_{\text{кул.}}$$

$$P_{\text{Cr}_k} - P_{\text{Cr}_a} = \frac{2}{3} \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P_{\text{Fe}} - \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P'_{\text{Fe}} - \frac{A_{\text{Cr}}}{3F} Q_{\text{кул.}} \quad (7)$$

Пусть весовое количество трехвалентного хрома, образованного в результате реакции (1), равно P'_{Cr} граммам, или $\frac{P'_{\text{Cr}}}{A_{\text{Cr}}}$ грамм-ионам.

Эту величину можно выразить через количество железа на основании уравнения (1):

$$\frac{P'_{\text{Cr}}}{A_{\text{Cr}}} = \frac{1}{3} \frac{P_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}}; \quad P'_{\text{Cr}} = \frac{1}{3} \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P_{\text{Fe}}$$

Общее количество трехвалентного хрома, накопившегося в анолите

$$P_{\text{Cr}_p} \text{ будет: } P_{\text{Cr}_p} = \frac{1}{3} \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P_{\text{Fe}} + P_{\text{Cr}_k} - P_{\text{Cr}_a}$$

Отсюда:

$$P_{\text{Cr}_k} - P_{\text{Cr}_a} = P_{\text{Cr}_p} - \frac{1}{3} \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P_{\text{Fe}} \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8)

$$P_{\text{Cr}_p} - \frac{1}{3} \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P_{\text{Fe}} = \frac{2}{3} \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P_{\text{Fe}} - \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P'_{\text{Fe}} - \frac{A_{\text{Cr}}}{3F} Q_{\text{кул.}}$$

отсюда

$$P_{\text{Cr}_p} = \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} (P_{\text{Fe}} - P'_{\text{Fe}}) - \frac{A_{\text{Cr}}}{3F} Q_{\text{кул.}}$$

$$P_{\text{Cr}_p} = \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P''_{\text{Fe}} - \frac{A_{\text{Cr}}}{3F} Q_{\text{кул.}} \quad (9)$$

Подставляя значения атомных весов и числа Фарадея получаем:

$$P_{\text{Cr}_p} = 0,931 P''_{\text{Fe}} - 0,647 Q_{\text{кул.}}, \quad (10)$$

где: P_{Cr_p} — количество трехвалентного хрома, накопленного в анолите, в граммах;

P''_{Fe} — убыль веса образца при сохранении черной массы на нем, то есть количество железа, накопленного в растворе, в граммах;

$Q_{\text{кул.}}$ — количество электричества, протекающее через кулометр, в ампер-часах.

Вычислим теперь P_{Cr_p} в предположении, что восстановление железа на катодных участках происходит из Fe^{2+} . Тогда из уравнений (3) и (6) получим:

$$\frac{2FP_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} + \frac{3FP_{\text{Cr}_a}}{A_{\text{Cr}}} - Q_{\text{кул.}} = \frac{2FP'_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}} + \frac{3FP_{\text{Cr}_k}}{A_{\text{Cr}}}$$

Отсюда

$$P_{\text{Cr}_k} - P_{\text{Cr}_a} = \frac{2}{3} \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} (P_{\text{Fe}} - P'_{\text{Fe}}) - \frac{A_{\text{Cr}}}{3F} Q_{\text{кул.}}$$

Или

$$P_{\text{Cr}_k} - P_{\text{Cr}_a} = \frac{2}{3} \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P''_{\text{Fe}} - \frac{A_{\text{Cr}}}{3F} Q_{\text{кул.}} \quad (11)$$

В этом случае количество трехвалентного хрома, образованного в результате реакции (1) и выраженное через количество железа, запишется так:

$$\frac{P'_{\text{Cr}}}{A_{\text{Cr}}} = \frac{1}{3} \frac{P''_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}}}$$

так как здесь в объеме анолита окисляется только та часть Fe^{2+} , которая остается в растворе (равная убыли веса образца). Тогда вместо уравнения (8) будем иметь:

$$P_{\text{Cr}_k} - P_{\text{Cr}_a} = P_{\text{Cr}_p} - \frac{1}{3} \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} P''_{\text{Fe}} \quad (12)$$

Из (11) и (12)

$$P_{Cr_p} = \frac{A_{Cr}}{A_{Fe}} P_{Fe}'' - \frac{A_{Cr}}{3F} Q_{кул.} \quad (9)$$

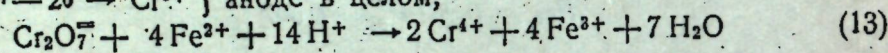
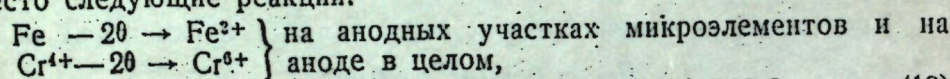
или

$$P_{Cr_p} = 0,931 P_{Fe}'' - 0,647 Q_{кул.} \quad (10)$$

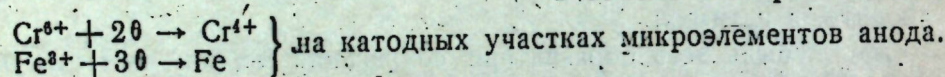
Получается та же зависимость, что и в предыдущем случае. Она получается также, если расчеты вести в предположении, что железо переходит в раствор сразу в виде Fe^{2+} , а активация участков растворения происходит за счет восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} на катодных участках микроэлементов, а также в предположении, что железо растворяется в виде одновалентного иона с последующим окислением в объеме анолита до трехвалентного.

Таким образом, выведенная зависимость не позволяет провести экспериментальную проверку механизма окислительно-восстановительного процесса в отношении железа. Однако она дает возможность сделать это в отношении хрома.

Пусть Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{4+} , то есть в системе имеют место следующие реакции:



в объеме электролита,



Тогда

$$Q_{pa} = \frac{2FP_{Fe}}{A_{Fe}} + \frac{2FP_{Cr_a}}{A_{Cr}} - Q_{кул.}$$

$$Q_{pk} = \frac{3FP'_{Fe}}{A_{Fe}} + \frac{2FP_{Cr_k}}{A_{Cr}}$$

Отсюда

$$P_{Cr_k} - P_{Cr_a} = \frac{A_{Cr}}{A_{Fe}} P_{Fe} - \frac{3}{2} \frac{A_{Cr}}{A_{Fe}} P'_{Fe} - \frac{A_{Cr}}{2F} Q_{кул.} \quad (14)$$

На основании уравнения (13):

$$\frac{P'_{Cr}}{A_{Cr}} = \frac{1}{2} \frac{P_{Fe}}{A_{Fe}}; \quad P'_{Cr} = \frac{1}{2} \frac{A_{Cr}}{A_{Fe}} P_{Fe}$$

$$P_{Cr_p} = \frac{1}{2} \frac{A_{Cr}}{A_{Fe}} P_{Fe} + P_{Cr_k} - P_{Cr_a}$$

Или

$$P_{Cr_k} - P_{Cr_a} = P_{Cr_p} - \frac{1}{2} \frac{A_{Cr}}{A_{Fe}} P_{Fe} \quad (15)$$

Из (14) и (15) получаем:

$$P_{Cr_p} = \frac{3}{2} \frac{A_{Cr}}{A_{Fe}} P_{Fe}'' - \frac{A_{Cr}}{2F} Q_{кул.} \quad (16)$$

Или

$$P_{Cr_p} = \frac{3}{2} (0,931 P_{Fe}'' - 0,647 Q_{кул.}) \quad (17)$$

Такая же зависимость получается, если исходить из предположения, что железо на катодных участках восстанавливается из Fe^{2+} . Следовательно, в отличие от (10) правая часть уравнения получает коэффициент $\frac{3}{2}$.

Если же исходить из предположения, что Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{5+} , то получается зависимость:

$$P_{Cr_p} = 3(0,931 P_{Fe}'' - 0,647 Q_{кул.}) \quad (18)$$

то есть правая часть уравнения, в отличие от (10), получает коэффициент 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение количества трехвалентного хрома, накопившегося в анолите в процессе поляризации образца, производилось в следующем приборе (см. рис.).

Анолит (а) состава $H_3PO_4 - 70\%$, $CrO_3 - 14\%$, $H_2O - 16\%$ отделялся от католита (в) двумя диафрагмами (з) и (д). Католитом служил 70% -й раствор фосфорной кислоты. Промежуточный сосуд (б) наполнялся фосфорной кислотой той же концентрации. Электролизер (е) с содержимым помещался в термостат. При температуре $80^\circ C$ анодно поляризовался образец из углеродистой стали 50 токама $d_a = 0,1 A/dm^2$ и $0,3 A/dm^2$. В первом случае — в течение 22-х часов, во втором — в течение 8,5 часа. Характер растворения образцов был одинаков в обоих случаях: под тонкой металлической пленкой образовалась черная масса из металлического (несвязанного) железа. При большой продолжительности процесса соединения хрома из анолита частично диффундировали в промежуточный сосуд. Меняя время от времени содержимое этого сосуда можно было добиться того, что в католит попадали лишь следы соединений хрома. Кислота из промежуточного сосуда собиралась и в ней определялось количество трехвалентного хрома, которое суммировалось с определенным в анолите количеством трехвалентного хрома. Определение хрома производилось перманганометрическим методом с применением соли Мора в качестве восстановителя. Анализом определялась убыль шестивалентного хрома, то есть количество восстановленного хрома в процессе опыта.

Такой анализ давал результаты, сильно отклоняющиеся от расчетных в большую сторону (2,5—2,8 раза), если расчет вести по формуле (10). Для объяснения этого факта можно сделать три предположения:

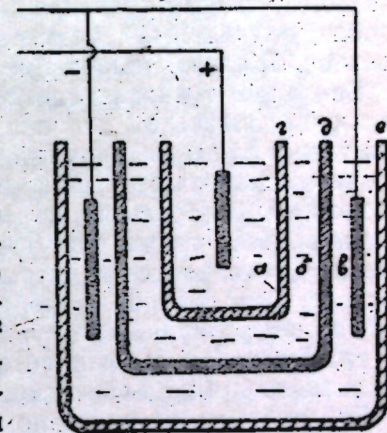
1. Хром восстанавливается до пятивалентного состояния, так как экспериментальный результат близко подходит к величине, рассчитанной по формуле (18).

2. Хром восстанавливается до трехвалентного состояния, но последний образует с шестивалентным хромом, имеющимся в растворе, прочный комплекс, не разрушающийся при анализе. Поэтому кажущаяся убыль Cr^{6+} больше, чем вычисленная по формуле (10).

3. Железо вступает с шестивалентным хромом в прочный комплекс и этим увеличивает кажущуюся убыль.

Дальнейшие опыты были посвящены попытке однозначного решения этого вопроса.

Опыты введения железа в электролит химическим путем показали, что железо при этом не связывает хром в комплекс, то есть коли-



чество шестивалентного хрома при этом остается без изменения (если образует, то — непрочный, разрушающийся при анализе).

Железо в электролит вводилось различными способами:

1. Гидрат окиси железа растворялся в электролите при темп. $= 80^{\circ}\text{C}$. Количество Cr^{6+} в электролите при этом не изменялось.

2. Вводилась соль двухвалентного железа (соль Мора) в кристаллическом виде или в виде концентрированного водного раствора, медленно и при сильном перемешивании или, быстро, малое количество или большое, — во всех случаях, однако, убыль Cr^{6+} соответствовала уравнению (1) с небольшими отклонениями в пределах ошибки опыта.

3. Гидрат окиси железа растворялся сначала в фосфорной кислоте при 80°C , затем добавлялось такое количество хромового ангидрида, чтобы полученный электролит соответствовал вышеуказанному составу. Железо, однако, не связывало хром в прочный комплекс.

Введение трехвалентного хрома в электролит с последующим анализом показало, что при этом он также не связывает шестивалентный хром в прочный комплекс. Однако следует здесь отметить следующее наблюдение. Окись хрома не растворяется в фосфорной кислоте ни на холоду, ни при темп. $= 80^{\circ}\text{C}$. Она не растворяется также в водном растворе хромового ангидрида, однако растворяется в их смеси, то есть в электролите изучаемого состава. Это говорит за образование комплекса, содержащего Cr^{6+} , Cr^{3+} и фосфорную кислоту. Однако, в условиях анализа электролита, по-видимому, он расщепляется, ибо растворенное количество трехвалентного хрома количественно определяется анализом.

Этими опытами показано, что наблюдаемая аномалия не имеет отношения к химическому восстановлению хрома в объеме электролита, а относится к процессу восстановления его на катодных участках микроэлементов образца при анодной поляризации последнего.

Выводы

1. Показано, что при анодной поляризации стали токами малой плотности в электролите, содержащем хромовые кислоты, наблюдается аномалия в окислительно-восстановительном процессе превращения соединений хрома. Обычный процесс восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ аналитическими данными не подтверждается.

2. Эта аномалия, по всей вероятности, относится к процессу восстановления хрома на катодных участках микроэлементов поляризуемого электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук. ДАН СССР, 1956, 108, 2, 299.

2. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук — настоящий выпуск, стр. 63.

Г. С. Воздвиженский и А. И. Турашев

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ЛОКАЛЬНОЙ ПАССИВНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ МЕДИ

Электролитическая полировка является частным случаем анодного растворения металлов и подчиняется общим закономерностям этого процесса. Но наряду с ними она имеет и специфические особенности, обеспечивающие микросглаживание поверхности и появление зеркального блеска. Такой специфической особенностью процесса является локальная пассивность анода.

Вопрос о природе этого эффекта является дискуссионным. Многие исследователи склонны считать, что в процессе электролитической полировки металлов образуются окисные пленки и что с ними связана локальная пассивность [1—7].

Другие исследователи, изучавшие состояние электрополированной поверхности, считают, что она состоит из чистого металла [8—11].

Для решения вопроса о природе локальной пассивности может быть применен электрометрический метод кривых заряжения, позволяющий изучить природу пассивирующих слоев в процессе их образования. Этот метод обеспечивает также возможность оценки роли отдельных стадий поляризации для процесса электролитической полировки.

Раскрытию природы локальной пассивности может помочь также изучение кривых спада потенциала во времени после выключения поляризующего тока.

В настоящей работе публикуются результаты исследования природы локальной пассивности при электролитической полировке меди в фосфорной кислоте, полученные методами кривых заряжения и кривых спада потенциала с осциллографической записью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основу измерительной установки положена схема, предложенная А. Хиклингом [12]. На рис. 1 приведена схема установки, позволяющей снимать как кривые заряжения, так и кривые спада потенциала.

Часть цепи слева, обозначенная пунктиром, является генератором напряжения для горизонтальной развертки электронного луча. Цепь в середине схемы, обозначенная также пунктиром, представляет стабилизатор постоянного тока, который служит для поляризации исследуемого электрода при снятии кривой заряжения.

Напряжение, возникающее между изучаемым электродом „а“ и электродом сравнения „К. Э“, усиливается и подается на У-плоскости электронно-лучевой трубки „Т“. На схеме усилитель изображен в правой части рис. 1.

Кривые зарядения

На рис. 2 представлена анодная кривая зарядения медного электрода в растворе фосфорной кислоты уд. веса 1,55 при температуре 25° С и при плотности тока 12,5 А/дм².

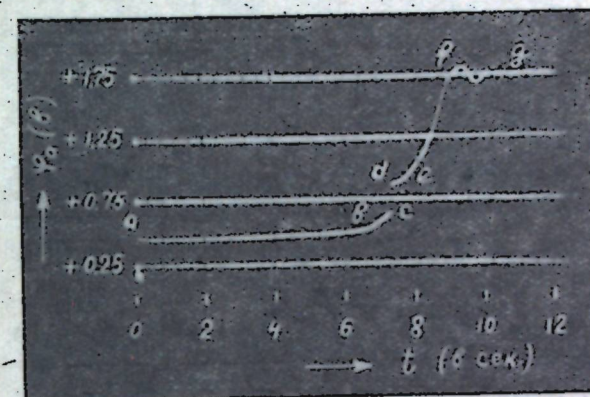


Рис. 2.

На кривой зарядения отражено несколько стадий поляризации. Наиболее продолжительной является первая стадия (*ab*), во время которой потенциал изменяется незначительно от +0,48 в до +0,52 в. Второй стадии (*bc*), в интервале потенциалов от +0,52 в до +0,70 в, отвечает более быстрое изменение потенциала; переходящее в скачок (*cd*, от +0,70 в до +0,88 в.). Вслед за скачком имеет место задержка в росте потенциала (третья стадия *de*), после которой начинается быстрый его рост вплоть до значения потенциала, отвечающего выделению кислорода (стадия *fg* при потенциале +1,75 в). Точка внизу слева на фотографии отвечает статическому потенциалу медного электрода в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 при температуре 25° С.

Повышение плотности тока не вызывает каких-либо качественных изменений в форме кривой зарядения. С увеличением плотности тока уменьшается только продолжительность отдельных стадий. Такое же влияние оказывает и увеличение концентрации фосфорной кислоты.

В таблице 1 приводятся значения времени первой стадии поляризации, а также величины произведения плотности тока (*i*) на корень квадратный из продолжительности первой стадии в секундах ($t^{1/2}$) при различных плотностях тока в растворах фосфорной кислоты различной концентрации.

Как видно из таблицы, эта величина для раствора фосфорной кислоты определенной концентрации при различных плотностях тока остается практически постоянной.

До выделения кислорода электролитическая полировка меди в фосфорной кислоте возможна на всех стадиях, кроме первой. Таким образом, минимальный потенциал, при котором возможна электролитическая полировка меди в фосфорной кислоте, лежит в области второй стадии на кривой зарядения.

Были поставлены опыты, выясняющие влияние различных добавок к фосфорной кислоте на форму кривой зарядения. В качестве таких добавок были взяты вещества, влияющие либо на диффузионные, либо на окислительные процессы (глицерин, гипофосфит калия, хромовый ангидрид).

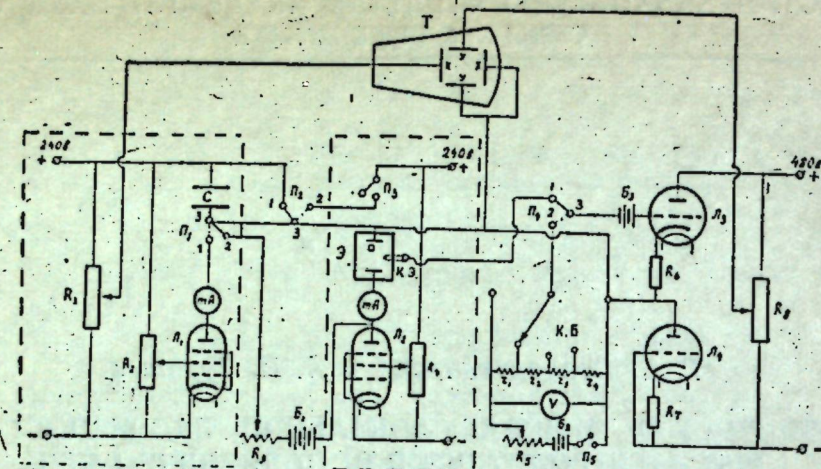


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. $R_1 - R_8$ — сопротивления, а — анод; L_1, L_2 — пентоды (6к7), Т — электронно-лучевая трубка, L_3, L_4 — триоды (6ф5м), С — конденсатор (16 мкф), Э — электролитическая ячейка, К. Б. — калибровочный блок, К. Э. — каломельный электрод, $P_1 - P_5$ — переключатели.

Снятие анодной кривой зарядения производится следующим образом. Предварительно устанавливается требуемая сила поляризующего тока путем изменения напряжения смещения на сетке лампы „ L_2 “. Затем переключатели устанавливаются в следующих положениях: P_1, P_2 и P_4 в положении 1—3, P_3 — замкнут. При таком положении переключателей конденсатор „С“ замкнут накоротко и не заряжается. Положение светящегося пятна на экране по горизонтали будет определять нуль времени, то есть исследуемый электрод еще не подвергается поляризации, а по вертикали — статический потенциал электрода. При переключении P_2 в положение 2—3 одновременно начинается подача изменяющегося напряжения на пластины „У“ от исследуемого гальванического элемента „а—К. Э“ и на пластины „Х“ с обкладок конденсатора. На экране электронно-лучевой трубки „Т“ при этом можно наблюдать запись кривой, выражающей изменение потенциала электрода во времени, то есть кривую зарядения.

Перед снятием кривой спада потенциала исследуемый электрод анодно поляризуется до желаемой величины потенциала от внешней батареи „Б1“. При этом переключатели находятся в следующих положениях: P_1 и P_2 в положении 2—3, P_3 — разомкнут, P_4 в положении 1—3.

После достижения желаемой величины поляризации производится переключение P_1 в положение 1—3, что вызывает заряд конденсатора и дает развертку электронного луча во времени. Одновременно с этим размыкается поляризующая цепь и происходит спад анодного потенциала, а на экране получается запись кривой спада анодного потенциала во времени.

Все значения потенциалов рассчитывались по водородной шкале. За стандартный электрод сравнения брался насыщенный каломельный электрод.

В качестве исследуемого анода применялся эмалированный медный провод, чистота которого составляла 99,99% меди. Рабочей поверхностью была торцовая часть площадью 0,02 см². Часть опытов проведена с медными гальваническими осадками, полученными на торце из ванны различного состава. Большинство опытов проведено при температуре 25° ± 1° С.

Таблица 1

Удельный вес H_3PO_4	Плотность тока в A/dm^2	Продолжительность первой стадии в сек.	i/i_0
1,55	12,5	6,62	32,13
	15,0	4,41	31,50
	17,5	3,41	32,20
	20,0	2,23	29,80
	22,5	2,10	32,62
	25,0	1,93	34,75
1,59	10,0	8,03	28,40
	12,5	5,16	28,38
	15,0	4,51	31,80
	17,5	3,42	32,38
1,77	5,0	6,45	12,70
	7,5	2,84	12,60
	10,0	1,38	11,70
	12,5	0,82	11,38

На рис. 3 а слева показана кривая заряжения медного анода в электролите состава:

H_3PO_4 ($d=1,55$) 90%
Глицерин 10%

Температура электролита $25^\circ C$, плотность тока $12,5 A/dm^2$. Кривая справа получена при тех же условиях, но без добавки глицерина. Из сопоставления этих двух кривых видно, что добавление к электролиту глицерина не производит каких-либо качественных изменений в форме кривой заряжения.

Только продолжительность первой и второй стадий в присутствии глицерина несколько сокращается.

На рис. 3 б приведена кривая заряжения медного анода в электролите:

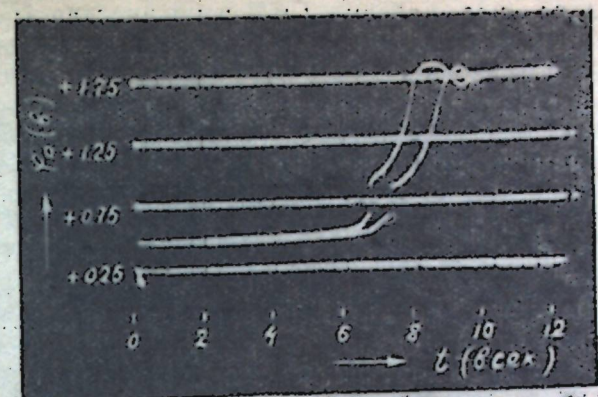
H_3PO_4 ($d=1,48$) 90%
 KH_2PO_2 10%

при температуре $65^\circ C$ (видимое восстановление окиси до металлической меди) с плотностью тока $12,5 A/dm^2$. Этот электролит по вязкости одинаков с чистым раствором фосфорной кислоты уд. веса 1,55 при той же температуре.

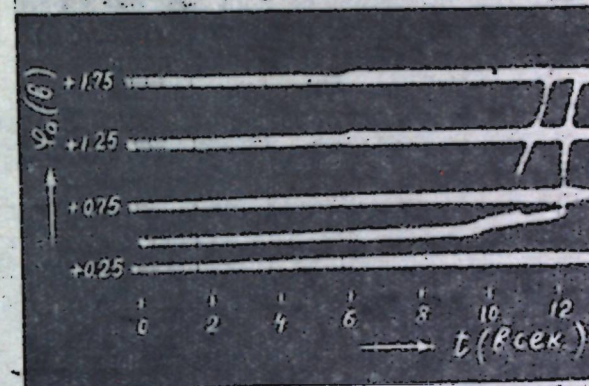
Как показывают осциллограммы, первая стадия поляризации в данном случае значительно удлиняется. По этой причине развертка электронного луча во времени включалась не с начального момента действия поляризующего тока и первая стадия зафиксирована не полностью. Сравнение кривых на рис. 3 б показывает, что при температуре $65^\circ C$ добавка гипофосфита калия приблизительно в два раза увеличивает продолжительность второй стадии.

На рис. 3 в представлена кривая заряжения медного анода в электролите состава:

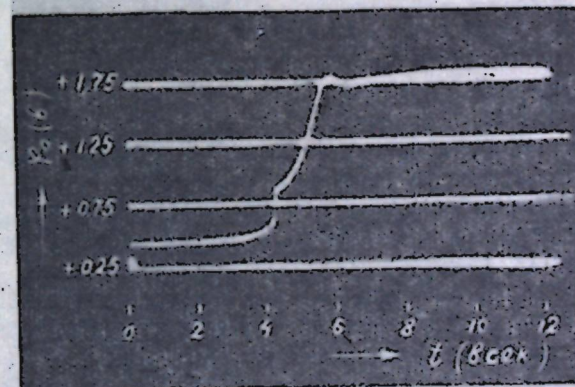
H_3PO_4 ($d=1,55$) 99%
 CrO_3 1%



а



б



в

Рис. 3. Влияние добавок на форму кривой заряжения медного электрода в растворе фосфорной кислоты уд. веса 1,55, а—кривая слева — с добавкой глицерина в количестве 10%, кривая справа — без добавки глицерина, б—кривая справа — с добавкой KH_2PO_2 в количестве 10%, кривая слева — без добавки KH_2PO_2 , температура $65^\circ C$, в—с добавкой CrO_3 в количестве 1%.

Из рисунка видно, что добавка CrO_3 в количестве 1% сокращает продолжительность отдельных стадий поляризации, но форма кривой заряжения остается без изменений. Статический потенциал медного электрода при этом смещается несколько в положительную сторону.

Дальнейшее увеличение концентрации CrO_3 приводит к существенным изменениям в форме кривой заряжения. Кроме того, при некоторых концентрациях CrO_3 форма кривой зависит от времени нахождения электрода в электролите перед снятием кривой.

На рис. 4а и 4б представлены кривые заряжения в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 с добавкой CrO_3 в количестве 2%, снятые соответственно через 5 сек. и 8 мин. после погружения медного электрода в раствор.

Если кривая снимается после 5 сек. нахождения электрода в растворе, то в начальный момент, после включения поляризующего тока, потенциал анода резко смещается в положительную сторону, а затем спадает и в дальнейшем начинается осцилляторный процесс.

Увеличение времени нахождения электрода в электролите перед снятием кривой вносит изменения в ее ход (рис. 4б). Осцилляторный процесс при этом не наблюдается. После первоначального скачка, потенциал спадает до величины, несколько меньшей нижнего амплитудного значения при осцилляторном процессе. Затем потенциал растет медленно до скачкообразного изменения, переходящего снова в задержку.

Статический потенциал медного электрода (точка внизу слева), в пределах чувствительности применяемого метода измерения, во времени практически не изменяется, хотя, несомненно, происходят изменения в состоянии поверхности, что отражается на кривых заряжения.

На рис. 4в и 4г представлены кривые заряжения медного анода в электролите, содержащем фосфорную кислоту уд. веса 1,55 с добавкой CrO_3 в количестве 6%, снятые соответственно через 5 сек. и 8 мин. после погружения электрода в раствор. В обоих случаях имеет место первоначальный скачок потенциала и дальнейший спад до значения потенциала третьей стадии (задержки) на кривой заряжения в чистой фосфорной кислоте уд. веса 1,55. Продолжительность третьей стадии уменьшается по мере увеличения времени нахождения электрода в растворе.

На рис. 4д и 4е представлены кривые заряжения медного анода в электролите, содержащем фосфорную кислоту уд. веса 1,55 с добавкой CrO_3 в количестве 10%, снятые соответственно через 5 сек. и 8 мин. после погружения электрода в раствор. Форма кривой в этом электролите не зависит от времени нахождения электрода в растворе. Существенно то, что статический потенциал (точка слева) с течением времени нахождения электрода в растворе изменяется на значительную величину, но никогда не превышает значения, соответствующего третьей стадии на кривой заряжения в чистой фосфорной кислоте. Изменение потенциала совершенно не сказывается на форме кривой заряжения.

Для выяснения природы изменений, фиксируемых кривыми заряжения, представлялось целесообразным изучить влияние различной предварительной подготовки металлической поверхности. Выбор методов этой подготовки определялся предварительными соображениями о природе возможных изменений.

На рис. 5а приведена кривая заряжения медного анода, поверхность которого предварительно электролитически окислялась до закиси меди [13]. Плотность поляризующего тока в данном случае была снижена до 9 A/дм^2 с той целью, чтобы продолжительность первой стадии была одинакова как для неоxygenной, так и для

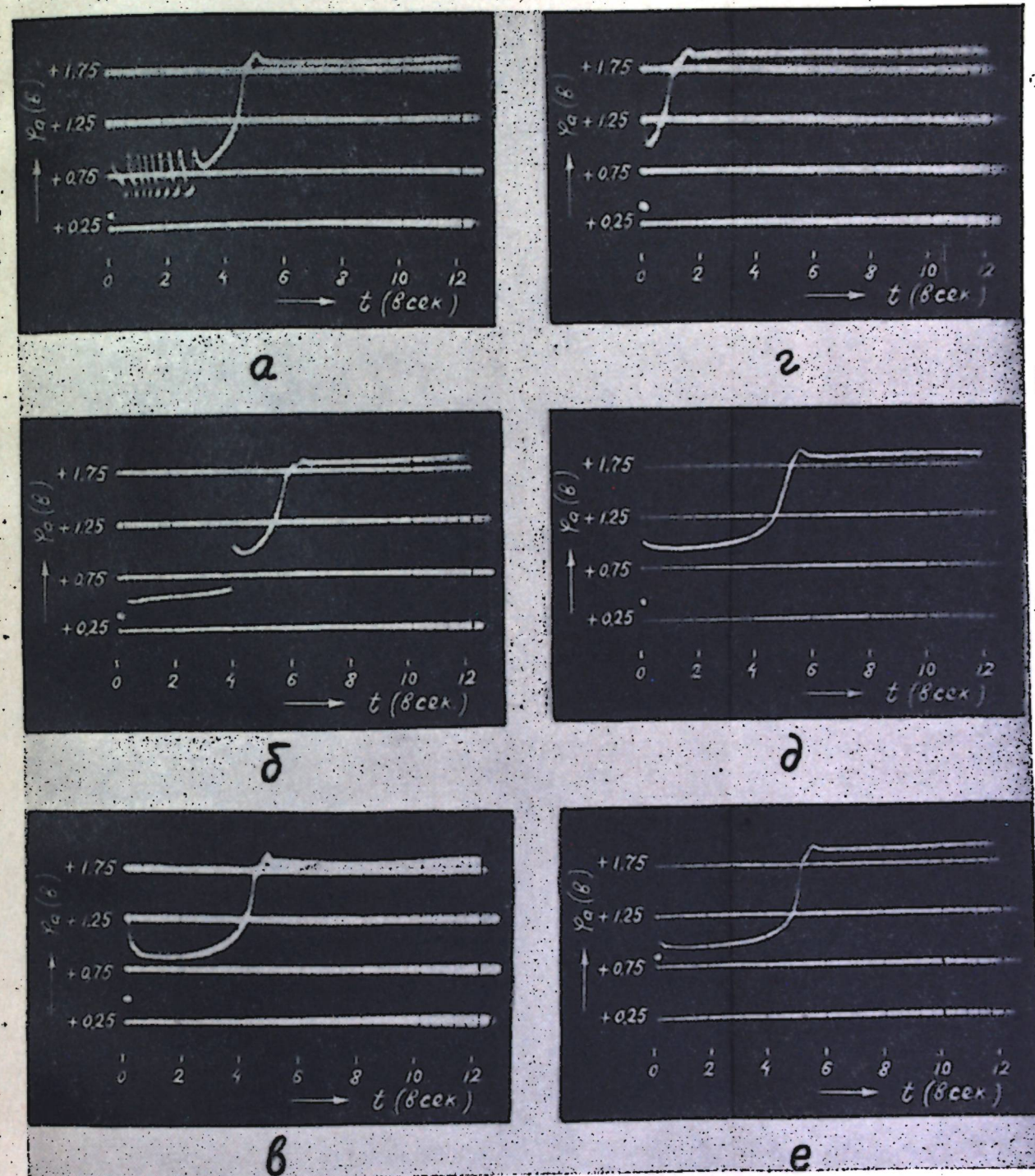


Рис. 4. Влияние времени нахождения медного электрода перед снятием кривой заряжения в растворе фосфорной кислоты с различным содержанием CrO_3 .
а—кривая снималась через 5 сек. в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$) с добавкой CrO_3 в количестве 2%,
б—кривая снималась через 8 мин. в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$) с добавкой CrO_3 в количестве 2%,
в—кривая снималась через 5 сек. в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$) с добавкой CrO_3 в количестве 6%,
г—кривая снималась через 8 мин. в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$) с добавкой CrO_3 в количестве 6%,
д—кривая снималась через 5 сек. в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$) с добавкой CrO_3 в количестве 10%,
е—кривая снималась через 8 мин. в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$) с добавкой CrO_3 в количестве 10%.

Из рисунка
продолжи
заряжения
электрода

Дальней-
шим на-
некоторых
нахождении

На рис.
кислоте у-
соответств
электрода

Если кр-
растворе,
тока, поте-
а затем сн

Увеличе-
снанием кр-
ный процес

потенциал
тудного э-
растет мед
в задержку

Статиче-
в пределах
времени пр
изменения
ряжения.

На рис.
в электрол
бавкой CrO
и 8 мин. по

имеет место
до значени
жения в чи
ность трет
нахождения

На рис.
в электрол
бавкой CrO
и 8 мин. по

этом электр
растворе. С
с течением

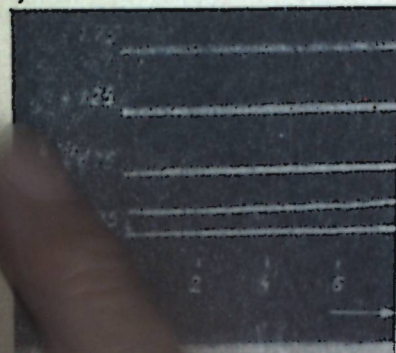
на значитель
ответствую
фосфорной
вается на ф

Для вы-
ния, (пре-
предварит
методом

низи-
но-
за-

окисленной поверхности. Кривая на рис. 5а имеет ту же форму, что и для неокисленной поверхности. Однако продолжительность задержки, отвечающей третьей стадии, после предварительного окисления поверхности до закиси меди, увеличивается.

На рис. 5б показана кривая заряжения медного анода, поверхность которого предварительно электролитически окислялась до окиси меди [14]. Плотность тока заряжения 9 A/дм^2 . Предварительное



а

льный
ржек.
галь-
фос-
ервая
ервой
овнях.
чимы.
х, что
инного
этом
мед-
нше.
галь-

элек-
и при
о по-
ютен-

орной
проте-
рости
занию

ривой
ворах
чения
тече-
ения,
нятой
ривая
ретья

спада
ением

5	0,16
9	0,20
7	0,43
1	0,54

Из рисунка продолжения зарядки электрода

Дальнейшим и некоторым нахождением

На рисунке в кислоте соответствующего электрода

Если в растворе, тока, потенциал а затем с

Увеличением и снятием и ный процесс потенциал

трудного растёт медленно в задержке

Статический в пределах времени и изменения зарядки

На рисунке в электролитической бавкой CrO_3 и 8 мин. и имеет место до значения

жения в чистоте трети нахождения

На рисунке в электролитической бавкой CrO_3 и 8 мин. и имеет место до значения

этом электролитическом растворе. С течением времени на значительную

ответствующую фосфорной кислоты вается на ф

Для выявления, предположительно, методов эти методами о пр

На рисунке, плотность которой до закиси меди была снижена первой ста

окисленной поверхности. Кривая на рис. 5а имеет ту же форму, что и для неокисленной поверхности. Однако продолжительность задержки, отвечающей третьей стадии, после предварительного окисления поверхности до закиси меди, увеличивается.

На рис. 5б показана кривая зарядки медного анода, поверхность которого предварительно электролитически окислялась до окиси меди [14]. Плотность тока зарядки 9 А/дм^2 . Предварительное

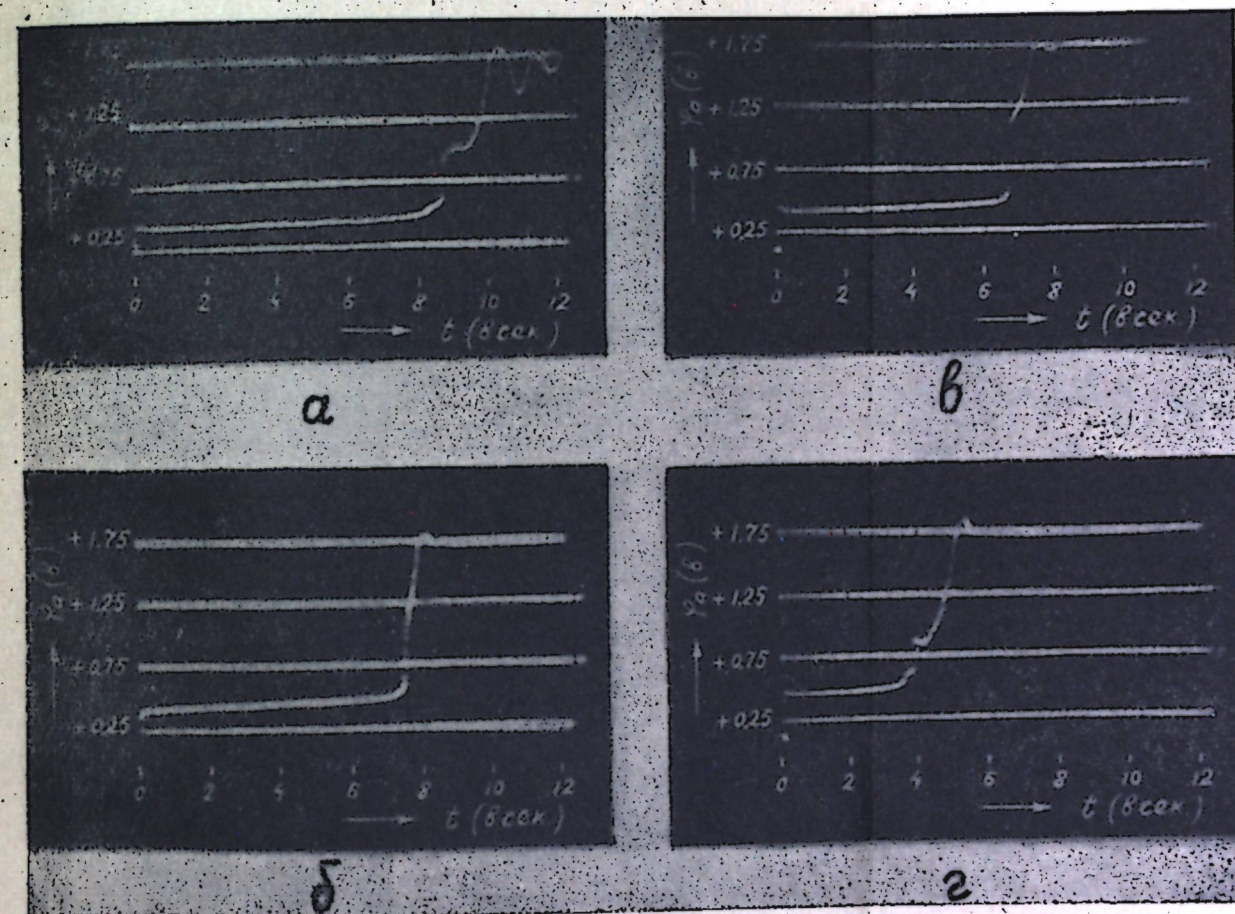


Рис. 5. Влияние исходного состояния поверхности медного электрода на форму кривой зарядки в растворе фосфорной кислоты уд. веса 1,55.
а—поверхность предварительно окислялась до Cu_2O ,
б—поверхность предварительно окислялась до CuO ,
в—гальванический осадок из сернокислой ванны меднения,
г—гальванический осадок из пиррофосфатной ванны меднения.

1,55	0,16
1,59	0,20
1,77	0,43
1,84	0,54

Из рисунка продолжи заряджения электрода

Дальнейшим и некоторым нахождением

На рисунке в кислоте у соответствующего электрода

Если в растворе, то, а затем с увеличением катодного потенциала растёт время задержки

Статический в пределах времени изменения заряджения.

На рисунке в электролитической бавкой Cr и 8 мин. имеет место до значения заряджения в чистоте трёх нахождением

На рисунке в электролитической бавкой Cr и 8 мин. в этом электролитическом растворе. С течением времени на значительное ответвление фосфорной кислоты вается на

Для выявления, предположительно, методов этионами о пр

На рисунке. Плотность катодной закиси меди была снижена первой ста

окисленной поверхности. Кривая на рис. 5а имеет ту же форму, что и для неокисленной поверхности. Однако продолжительность задержки, отвечающей третьей стадии, после предварительного окисления поверхности до закиси меди, увеличивается.

На рис. 5б показана кривая заряджения медного анода, поверхность которого предварительно электролитически окислялась до окиси меди [14]. Плотность тока заряджения 9 A/дм^2 . Предварительное окисление поверхности до окиси меди вызывает почти вертикальный ход кривой заряджения после первой стадии без каких-либо задержек.

На рис. 5в представлена анодная кривая заряджения медного гальванического осадка, полученного из сернокислой ванны [15], в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 при плотности тока $12,5 \text{ A/дм}^2$. Первая стадия на этой кривой по своей продолжительности равна первой стадии на кривой заряджения для медного торца в этих же условиях. Но последующие вторая и третья стадии на кривой почти неразличимы.

На рис. 5г показана кривая заряджения при тех же условиях, что и в предыдущем случае, но для гальванического осадка, полученного из пирофосфатной ванны меднения [16]. На кривой заряджения в этом случае выявляются все стадии поляризации, обнаруженные на медном торце. Продолжительность первой стадии значительно меньше. Вторая и третья стадии более отчетливо выражены, чем для гальванического осадка из сернокислой ванны.

Кривые спада анодного потенциала

Сначала был исследован спад анодного потенциала медного электрода в растворах фосфорной кислоты различной концентрации при температуре 25°C . Продолжительность поляризации 5 мин. до потенциала $+1,46 \text{ в}$. Видимого выделения кислорода при этом потенциале не происходит.

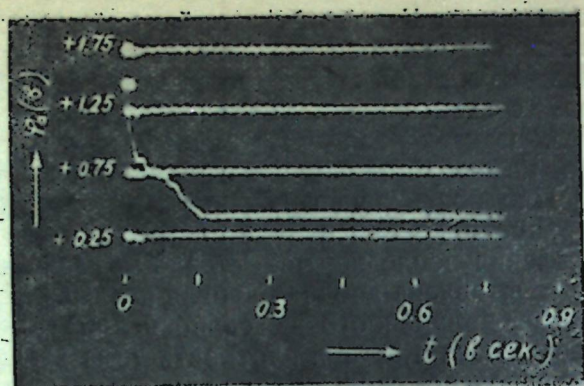
На рис. 6а представлена кривая спада в растворе фосфорной кислоты уд. веса 1,55. Как видно из рисунка, первая стадия протекает очень быстро, а затем спад замедляется. Увеличение скорости развертки электронного луча во времени приводит к разворачиванию кривой, включая и первую стадию.

При изменении концентрации фосфорной кислоты форма кривой сохраняется. Спад потенциала во всех исследованных растворах фосфорной кислоты происходит до одного и того же значения $+0,40 \text{ в}$, которое положительнее статического потенциала. С течением времени потенциал анода падает до первоначального значения, но для этого требуется несколько минут. Поэтому, при принятой скорости развертки, по достижению потенциала $+0,40 \text{ в}$, кривая идет практически горизонтально и на ней не отражена эта третья стадия.

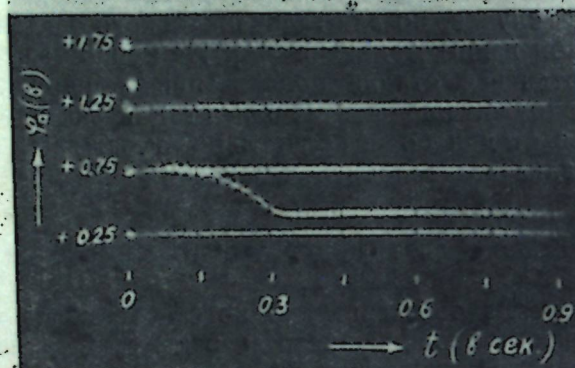
Как показывают данные, приведенные в таблице 2, время спада анодного потенциала до значения $+0,40 \text{ в}$ возрастает с увеличением концентрации фосфорной кислоты.

Таблица 2

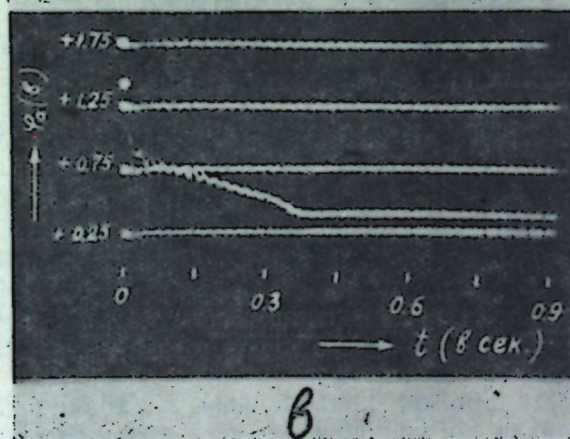
Удельный вес фосфорной кислоты	Время спада потенциала в сек.
1,55	0,16
1,59	0,20
1,77	0,43
1,84	0,54



a



б



в

Рис. 6. Кривые спада анодного потенциала.
а—в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$)
б—в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$) с добавкой
глицерина в количестве 10%
в—в растворе H_3PO_4 ($d=1,55$) с добавкой CrO_3
в количестве 1%.

На рис. 6 б показана кривая спада в фосфорной кислоте уд. веса 1,55 с добавкой глицерина в количестве 10%. Добавка глицерина не вносит каких-либо изменений в форму кривой спада, но время спада потенциала до значения $+0,40$ в увеличивается в два раза.

На рис. 6 в показана кривая спада в фосфорной кислоте уд. веса

1,55 с добавкой CrO_3 в количестве 1%. Потенциал анода в этом растворе падает до значения $+0,40$ в за 0,37 сек. С увеличением концентрации хромового ангидрида спад потенциала все более замедляется. Интересно сопоставить значения потенциалов, которых достигает медный анод через одно и то же время после выключения поляризующего тока в растворах фосфорной кислоты с различным содержанием CrO_3 , что и сделано в таблице 3.

Таблица 3

Значения потенциалов медного анода через 0,7 сек. после выключения внешнего тока в растворах H_3PO_4 с различным содержанием CrO_3

Состав раствора в весовых процентах	Потенциал анода в вольтах
1. H_3PO_4 (уд. веса 1,55) 98% CrO_3 2%	$+0,54$
2. H_3PO_4 (уд. веса 1,55) 96% CrO_3 4%	$+0,63$
3. H_3PO_4 (уд. веса 1,55) 94% CrO_3 6%	$+0,72$
4. H_3PO_4 (уд. веса 1,55) 92% CrO_3 8%	$+0,75$
5. H_3PO_4 (уд. веса 1,55) 90% CrO_3 10%	$+0,83$
6. H_3PO_4 (уд. веса 1,55) 80% CrO_3 20%	$+1,00$

Обсуждение результатов

Остановимся сначала на анализе первой стадии кривых заряжения. Постоянство произведения $it^{1/2}$ для различных плотностей тока является доказательством того, что лимитирующим процессом этой стадии является диффузия [17]. Аналогичная зависимость была установлена исследованиями Эдвардса [18]. Следовательно, первая стадия на анодной кривой заряжения соответствует концентрационным изменениям в околоанодном пространстве.

При дальнейшем более быстром росте потенциала на кривых заряжения имеют место задержки. Это позволяет утверждать, что в процессе электролитической полировки меди в растворе фосфорной кислоты происходит окисление поверхности. Рост анодного потенциала в первой стадии является достаточным для того, чтобы начался процесс окисления поверхности до закиси меди. Нарастание пленки закиси меди во время второй стадии приводит к скачкообразному изменению потенциала до значения, при котором возможно образование окиси меди, что выражается далее в задержке на кривой заряжения.

Высказанные соображения находят подтверждение при анализе анодных кривых заряжения, снятых в присутствии различных добавок и на различной поверхности.

Добавка глицерина, который в основном действует через увеличение вязкости электролита, сказывается на продолжительности первой стадии анодной кривой заряжения.

Добавка гипофосфита калия, являющегося энергичным восстановителем, удлиняет продолжительность второй стадии в два раза.

В растворах фосфорной кислоты с добавкой хромового ангидрида в количестве 1,2 и 6% на поверхности медного электрода еще до наложения тока образуется пленка закиси меди и статический потенциал в этих растворах приближается к значениям, отвечающим области второй стадии на кривой заряжения.

Скачкообразное изменение анодного потенциала в начале поляризации в растворах фосфорной кислоты с добавкой хромового ангидрида в количестве 2,6 и 10% свидетельствует о наличии окисной пленки на поверхности медного электрода.

Изменение формы кривой заряжения от времени нахождения медного электрода в растворе перед снятием кривой вызвано, очевидно, изменением структуры и толщины окисной пленки во времени.

При содержании хромового ангидрида в количестве 2% пленка закиси меди на поверхности электрода является тонкой и несовершенной. Поэтому после первоначального скачка анодного потенциала происходит его спад и начинается осцилляторный процесс. Появление первой стадии на кривой заряжения, снятой в этом же электролите через 8 мин. после погружения электрода в раствор, обусловлено нарушением структуры пленки закиси меди при ее росте.

Добавление хромового ангидрида в количестве 6% способствует улучшению структуры пленки закиси меди, которая со временем еще более совершенствуется.

Значительное изменение электродного потенциала меди во времени в растворе фосфорной кислоты с добавкой хромового ангидрида в количестве 10% следует объяснить изменением химического состава пленки. Существующая на поверхности электрода закись меди окисляется до окиси, что и вызывает повышение потенциала до значения, соответствующего третьей стадии на кривой заряжения в растворе чистой фосфорной кислоты.

Одинаковая продолжительность стадии, соответствующей окислению закиси меди до окиси, при различной величине статического потенциала свидетельствует о незначительном количестве образовавшейся окиси меди (см. рис. 4 д и 4 е). Небольшое количество окиси меди на поверхности медного электрода значительно сдвигает потенциал в положительную сторону, но практически не оказывает влияния на продолжительность стадии окисления закиси меди до окиси.

Форма анодных кривых заряжения, полученных для поверхностей, которые предварительно окислялись, также подтверждает изложенные представления об образовании окисных слоев в процессе электролитической полировки меди в фосфорной кислоте.

Действительно, если задержка на кривой заряжения после скачка потенциала отвечает процессу окисления закиси до окиси, то и следовало ожидать, что предварительное формирование закиси на поверхности медного анода вызовет увеличение этой задержки. С другой стороны, предварительное формирование на поверхности анода окиси меди приведет к сокращению этой задержки.

Разница в продолжительности первой стадии для гальванических осадков из сернокислой и пирофосфатной ванн меднения может быть объяснена различием истинной площади поверхности анода. При таком толковании, вследствие меньшей продолжительности первой стадии для гальванического осадка из пирофосфатной ванны, следовало бы ожидать, что продолжительность последующих стадий для этого осадка будет также меньше. Опыт показывает обратное. Такое поведение гальванических осадков объясняется, очевидно, различной электролитической активностью этих осадков вследствие различия их структуры. Окисные пленки, одинаковые по химическому составу, на гальванических осадках из сернокислой и пирофосфатной ванн меднения имеют различающиеся защитные свойства.

Эти результаты непосредственно указывают на необходимость учета общего принципа ориентационного соответствия в процессе электролитической полировки металлов [19].

Анализ кривых спада потенциала в значительной мере подтверждает высказанные соображения о природе локальной пассивности.

Первую стадию спада потенциала нельзя объяснить за счет устранения омической составляющей, потому что с увеличением скорости развертки происходит развертывание этого участка кривой. Очевидно, первоначальный быстрый спад потенциала обусловлен перестройкой двойного электрического слоя.

Последующий замедленный спад потенциала следует связать с исчезновением окисной пленки. Скорость этого процесса в значительной степени зависит от состава и концентрации раствора. Чем больше концентрация раствора фосфорной кислоты, тем медленнее процесс. Это может быть связано с увеличением вязкости раствора, что подтверждается замедлением спада потенциала при добавлении к раствору фосфорной кислоты глицерина.

Показательны результаты с добавкой хромового ангидрида. Чем более концентрирован электролит по отношению к хромовому ангидриду, тем меньше его растворяющее действие на поверхностные окислы и тем больше замедление второй стадии на кривой спада.

Выводы

1. Методами кривых заряжения и спада потенциала с осциллографической записью впервые изучено анодное поведение меди в процессе ее электролитической полировки в растворе фосфорной кислоты.
2. Показано, что в процессе электролитической полировки меди в растворе фосфорной кислоты, еще до момента выделения кислорода, на поверхности анода идет последовательное образование сначала пленки закиси, а затем — окиси меди.
3. Электролитическая полировка меди в растворе фосфорной кислоты начинается в момент образования на поверхности анода закиси меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Фортунатов и А. В. Финкельштейн. ДАН СССР, 90, 823 (1953).
2. П. В. ШигOLEV и Г. В. Акимов. ДАН СССР, 100, 499 (1955).
3. П. В. ШигOLEV и Н. Д. Томашов. ДАН СССР, 100, 327 (1955).
4. А. Т. Ваграмян и А. П. Попков. ДАН СССР, 102, 297 (1955).
5. H. R. Nelson. Physical Rev., 57, 559 (1940).
6. T. P. Hoar and A. S. Mowat. Nature, 165, 64 (1950).
7. S. Wernick and R. Pinner. Sheet metal Industries, 30, 571 (1953).
8. I. A. Allen. Trans. Farad. Soc., 48, 273 (1952).
9. H. Frisby. C. A., 43, 4960f (1949).
10. Finch. Proc. Third Intern. Conference on Electrodeposition, London, 1947, p. 43.
11. W. Vernon. J. Institute Metals, 65, 301 (1939).
12. A. Hickling. Trans. Farad. Soc., 41, 333 (1945).
13. B. B. Dey, A. Jogarao, H. V. K. Udupa, S. Sampath and R. Viswanathan. C. A., 48, 11961b (1954).
14. А. Г. Самарцев. Окисные покрытия на металлах. Изд. АН СССР. 1944, стр. 81.
15. Г. Т. Бахвалов, Л. Н. Биркган, В. П. Лабутин. Справочник гальваностега. Металлургиздат, 1954, стр. 143.
16. Р. Н. Хафизов. Электролитическая полировка медных покрытий. Кандидатская диссертация, Казань, 1957 г.; Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 22, 1957 (в печати).
17. Gierst Lucien, Jullard Andre. J. Phys. Chem., 57, 701 (1953).
18. I. Edwards. J. Electrochem. Soc., 100, 189 c (1953).
19. П. Д. Даников. Известия АН СССР, серия химическая, 5—6, 1225 (1938).

О. И. Авдеева, Г. С. Воздвиженский

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА — ХРОМОВЫЙ АНГИДРИД — ВОДА В УСЛОВИЯХ ПРОРАБОТКИ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОПОЛИРОВОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При электролитической полировке металлов широкое применение получили электролиты, составленные из фосфорной, серной и хромовой кислот [1] и из фосфорной кислоты, хромового ангидрида и воды [2]. Существенной особенностью этих электролитов является то, что они в свежеприготовленном виде не обладают, в достаточной мере, полирующими свойствами; требуется еще некоторая дополнительная "проработка" (нагреванием или пропусканием тока), в результате проведения которой свежесоставленный электролит приобретает требуемые свойства и обеспечивает хорошее качество полирования.

Роль проработки электролитов еще мало исследована. В основном сведения о проработке ограничиваются лишь наблюдениями чисто практического характера [3]. Констатируется, что при проработке электролитов имеет место восстановление шестивалентного хрома в трехвалентный и вследствие этого изменение окраски электролита, а также изменение таких свойств как электропроводность, вязкость и удельный вес.

Но известны случаи [4], когда проработка электролитов не сопровождается изменением химического состава; физико-химические свойства в этих случаях изменяются также незначительно.

Экспериментальная работа, результаты которой публикуются в настоящем сообщении, ставила своей задачей систематическое исследование электрополировочных электролитов, составленных из фосфорной кислоты, хромового ангидрида и воды, и происходящих в них в процессе проработки изменений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи была исследована система фосфорная кислота — хромовый ангидрид — вода в области концентраций компонентов, пригодных для электрополировки стали. Исследование производилось методами химического и физико-химического анализа.

Исследование системы $H_3PO_4 - CrO_3 - H_2O$ методами химического анализа

Для приготовления исследуемых растворов хромовый ангидрид растворялся в фосфорной кислоте при температуре $80^\circ C$. Проработка осуществлялась нагреванием при температуре $100^\circ C$ в течение трех

часов. Во избежание потери воды при приготовлении и проработке растворов все опыты проводились в стеклянной колбе с обратным холодильником.

Растворы подвергались анализу на содержание шестивалентного хрома, фосфорной кислоты и трехвалентного хрома, как до проработки, так и после ее.

Определение шестивалентного хрома и фосфорной кислоты производилось по методике, разработанной специально для электрополировочных электролитов [5]. Для определения трехвалентного хрома использовался метод, разработанный В. Е. Кутейниковым [6].

В системе $H_3PO_4 - CrO_3 - H_2O$ из области концентраций компонентов, пригодных для электрополировки стали, для исследования были выбраны растворы:

- 1) с постоянным содержанием воды 20% весовых,
- 2) с постоянным содержанием хромового ангидрида 10% весовых,
- 3) отвечающие квазибинарному сечению с соотношением компонентов $\frac{CrO_3}{H_2O} = 1$.

Как показало исследование, результаты проработки находятся в определенной зависимости от концентрации исходных компонентов. В зависимости от соотношения компонентов проработка в одних случаях может сопровождаться изменением химического состава и появлением нового компонента — трехвалентного хрома; в других случаях восстановление шестивалентного хрома при проработке не имеет места.

При проработке растворов с постоянным содержанием воды, с увеличением концентрации хромового ангидрида шестивалентного хрома восстанавливается больше. Исследование физико-химических свойств указанных растворов показало, что проработка сопровождается увеличением вязкости и уменьшением электропроводности: с увеличением концентрации хромового ангидрида уменьшение электропроводности и увеличение вязкости проявляется более резко.

При проработке растворов с постоянным содержанием хромового ангидрида, с увеличением концентрации фосфорной кислоты шестивалентного хрома также восстанавливается больше.

При проработке растворов, концентрации которых отвечают квазибинарному сечению, восстановление шестивалентного хрома не имеет места.

Растворы, проработка которых сопровождается восстановлением шестивалентного хрома, на тройной диаграмме $H_3PO_4 - CrO_3 - H_2O$ относятся к определенной области концентраций. При выражении концентрации в весовых процентах эта область находится выше квазибинарного сечения с соотношением компонентов $\frac{CrO_3}{H_2O} = 1$.

Растворы, проработка которых не сопровождается восстановлением шестивалентного хрома, относятся в основном к области концентраций по упомянутому квазибинарному сечению и ниже его. Указанные результаты графически приведены на рис. 1.

Цифры на рис. 1 означают уменьшение концентрации хромового ангидрида в процентах.

Исследование системы $H_3PO_4 - CrO_3 - H_2O$ методами физико-химического анализа

Растворы, проработка которых по данным химического анализа не сопровождается изменением химического состава, были исследованы методами физико-химического анализа. Приготовление, прора-

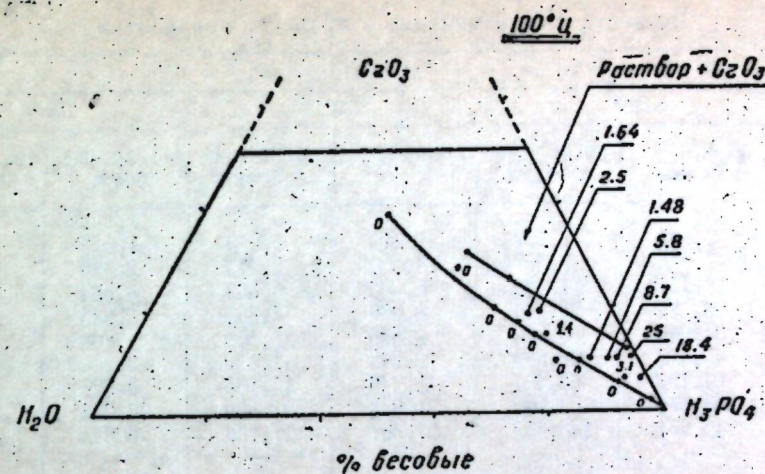


Рис. 1.

ботка и химический анализ растворов производились по методике, описанной выше.

Были исследованы три свойства: удельный вес, вязкость и электропроводность.

Определение удельного веса производилось пикнометром с капилляром в пробке. Погрешность определения 0,01%.

Определение электропроводности производилось обычным методом. В качестве источника переменного тока применялся ламповый генератор. Относительная погрешность определения 0,1%.

Вязкость определялась вискозиметром Гепплера. Погрешность измерения при различных наполнениях при температуре 20 и 25°C 0,1%, при 70 и 90°C погрешность достигает 0,5%.

Изучение свойств растворов производилось как до проработки, так и после ее, при трех температурах 25, 70 и 90°C. Концентрации исследуемых растворов приведены в таблице 1.

Таблица 1

№№ растворов	% весовые			% молярные		
	H_3PO_4	CrO_3	H_2O	H_3PO_4	CrO_3	H_2O
1	—	50.00	50.00	—	15.26	84.74
2	33.33	33.34	33.33	13.48	13.21	73.31
3	47.96	25.98	26.06	22.28	11.83	65.89
4	59.43	20.40	20.17	31.41	10.56	58.03
5	64.90	17.63	17.47	36.62	9.75	53.63
6	69.56	15.24	15.24	41.53	8.92	49.55
7	78.58	10.71	10.71	53.32	7.12	39.56
8	88.70	5.65	5.65	70.96	4.43	24.61
9	94.32	2.84	2.84	83.79	2.47	13.74
10	100	—	—	100	—	—

Результаты определения вязкости, удельного веса и электропроводности представлены в таблицах 2, 3, 4 и на рис. 2.

Как показывают приведенные данные, в результате проведения процесса проработки вязкость растворов (кроме раствора 1) уменьшается. Уменьшается незначительно и удельный вес; изменения, которые происходят в процессе проработки, меньше всего отражаются на электропроводности.

Таблица 2
Вязкость и ее изменение в процессе проработки

№№ растворов	η , сантипуазы					
	25°		70°		90°	
	до проработки	после проработки	до проработки	после проработки	до проработки	после проработки
1	2,728	2,727	1,213	1,213	1,013	1,013
2	7,375	7,367	3,030	2,970	2,480	2,315
3	17,771	17,422	6,500	6,308	4,854	4,623
4	25,852	25,249	8,080	7,883	5,635	5,363
5	31,096	30,826	8,536	8,328	5,808	5,644
6	40,493	40,089	12,142	11,839	7,288	7,070
7	61,197	60,401	15,240	15,138	9,926	9,804
8	105,576	103,992	21,948	21,509	13,955	13,536
9	145,951	143,339	27,867	27,158	16,645	16,595
10	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Удельный вес и его изменение в процессе проработки

№№ растворов	d_4^{20} , г/см ³					
	25°		70°		90°	
	до проработки	после проработки	до проработки	после проработки	до проработки	после проработки
1	1,4951	1,4953	1,4551	1,4552	1,4301	1,4302
2	1,6127	1,6125	1,5780	1,5778	1,5569	1,5566
3	1,6696	1,6696	1,6309	1,6309	1,6089	1,6089
4	1,7119	1,7113	1,6753	1,6745	1,6529	1,6522
5	1,7255	1,7250	1,6890	1,6880	1,6677	1,6669
6	1,7447	1,7437	1,7084	1,7077	1,6857	1,6847
7	1,7661	1,7652	1,7317	1,7309	1,7092	1,7084
8	1,8255	1,8250	1,7934	1,7930	1,7706	1,7701
9	1,8447	1,8449	1,8149	1,8151	1,7936	1,7938
10	1,8660*	—	—	—	—	—

Таблица 4

Удельная электропроводность и ее изменение в процессе проработки

№№ растворов	κ ом ⁻¹ см ⁻¹					
	25°		70°		90°	
	до проработки	после проработки	до проработки	после проработки	до проработки	после проработки
1	0,5782	0,5782	0,9339	0,9339	1,0590	1,0590
2	0,2653	0,2653	0,4658	0,4657	0,5405	0,5405
3	0,1603	0,1602	0,3166	0,3169	0,3837	0,3841
4	0,1149	0,1150	0,2548	0,2545	0,3189	0,3186
5	0,1015	0,1016	0,2356	0,2355	0,2986	0,2986
6	0,0882	0,0883	0,2174	0,2177	0,2855	0,2854
7	0,0736	0,0736	0,2056	0,2057	0,2767	0,2769
8	0,0557	0,0556	0,1790	0,1788	0,2510	0,2507
9	0,0503	0,0503	0,1740	0,1740	0,2486	0,2486
10	0,0460**	—	—	—	—	—

* Значение удельного веса для фосфорной кислоты дано по литературным данным [12].

** Значение удельной электропроводности для фосфорной кислоты дано по литературным данным [12].

Изотермы вязкости и удельной электропроводности не имеют каких-либо замечательных точек, но изотермы электропроводности имеют участок резкого повышения электропроводности, который соответствует содержанию в системе около 36% (мол.) фосфорной кислоты.

Изотермы удельного веса характеризуются небольшим изломом, который соответствует содержанию в системе около 36% (мол.) фосфорной кислоты.

По экспериментальным данным вязкости и электропроводности была рассчитана исправленная электропроводность ($\kappa_{испр}$). Исправленная электропроводность растворов после проработки уменьшается.

Изотермы исправленной электропроводности представлены на рис. 2 и, как видно, они характеризуются минимумом, который соответствует содержанию в системе около 36% (мол.) фосфорной кислоты.

На рис. 2 приведена, сводная диаграмма свойств квазибинарного сечения системы фосфорная кислота — хромовый ангидрид — вода.

Как известно, образование соединения в системе часто отражается не только на изотермах свойств, но и на кривых температурных коэффициентов вязкости и электропроводности [7].

Для исследуемой системы были рассчитаны абсолютные температурные коэффициенты электропроводности (α_a) и вязкости (β_a) и относительные температурные коэффициенты электропроводности (α) и вязкости (β). Результаты графически представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка, кривая абсолютных температурных коэффициентов электропроводности (α_a 70—90°) имеет минимум, соответствующий содержанию в системе около 36% (мол.) фосфорной кислоты. Этому же содержанию кислоты отвечают изломы на кривых относительных температурных коэффициентов электропроводности (α 70—90°) и вязкости (β 25—70°, β 70—90°).

Для исследуемой системы были рассчитаны также производные электропроводности по составу ($\frac{d\kappa}{dc}$). Излом на этой кривой, как видно из рис. 2, также соответствует содержанию в системе около 36% (мол.) фосфорной кислоты.

Во всех исследуемых растворах

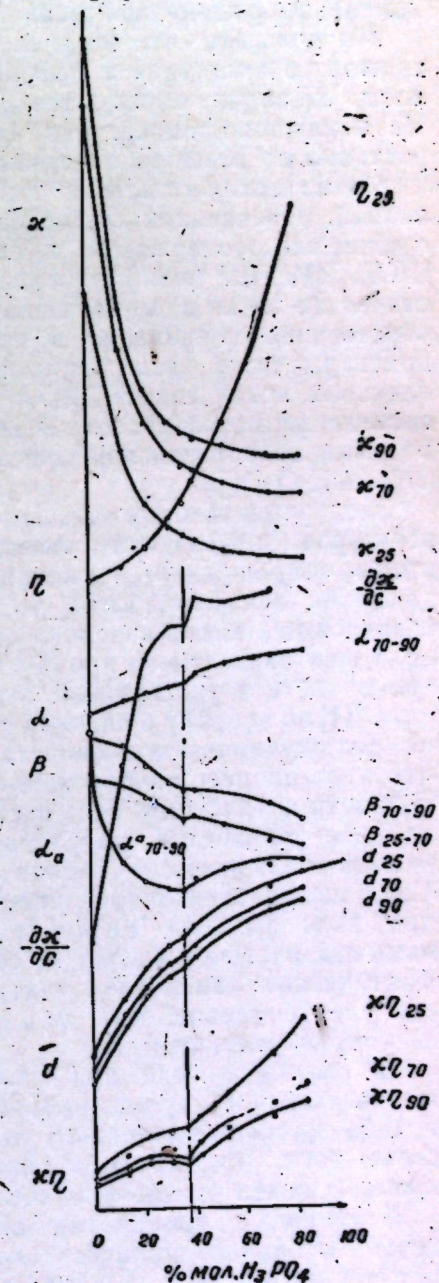


Рис. 2

до проработки при комнатной температуре выпадает осадок хромового ангидрида. В этих же растворах после проведения процесса проработки осадок не выпадает.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные показывают, что проработка электрополировочных электролитов, составленных из фосфорной кислоты, хромового ангидрида и воды, сопровождается существенными изменениями: в ряде случаев явно изменяется химический состав и физико-химические свойства, в других случаях имеет место только изменение физико-химических свойств.

Мы полагаем, что во всех приведенных случаях при растворении хромового ангидрида в фосфорной кислоте кроме двуххромовой кислоты, очевидно, образуются другие кислоты полихромового ряда [8]. Не исключено также, что часть хромового ангидрида остается в растворе во взвешенном тонкораздробленном состоянии.

Кроме того, в системе $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в области концентраций, отвечающих квазибинарному сечению, очевидно, образуется соединение, содержащее в своем составе около 36% H_3PO_4 , 10% CrO_3 , 54% H_2O (мол.). Именно этому составу отвечают характеристические точки на кривых сводной диаграммы свойств. Возможность образования соединения в пределах исследованных концентраций подтверждается также описанными в литературе данными о комплексных ионах типа HCrPO_7^- , $\text{H}_2\text{CrPO}_7^-$, которые образуются в системе хромовая кислота — фосфорная кислота — вода [9], а также данными об образовании нескольких соединений в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [10].

Экспериментальные данные показывают также, что проработка растворов, отвечающих квазибинарному сечению исследуемой системы, сопровождается уменьшением вязкости и удельного веса, в то время как проработка растворов, отвечающих области концентраций выше квазибинарного сечения, сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный, уменьшением электропроводности и увеличением вязкости. Большой литературный материал [11] по вопросу о влиянии диссоциации ассоциированных молекул на физико-химические свойства растворов убедительно показывает, что этот процесс сопровождается понижением вязкости, электропроводности и удельного веса растворов. Исходя из этого, мы полагаем, что при проработке фосфорно-хромовых электролитов имеет место распад полихромовых кислот высшего ряда на более простые. Уменьшение электропроводности, которое должно бы наблюдаться при этом процессе, не имеет места в связи с тем, что понижение вязкости раствора влечет за собой повышение электропроводности. Фактическое изменение электропроводности показывает исправленная электропроводность ($\alpha_{\text{испр.}}$), которая в результате проработки растворов уменьшается.

В растворах, где при проработке имеет место восстановление шестивалентного хрома, процесс распада полихромовых кислот методами физико-химического анализа не мог быть обнаружен вследствие того, что процесс образования соединений трехвалентного хрома искажал результаты исследования.

В процессе проработки во всех исследуемых случаях имеет место, очевидно, процесс связывания хромового ангидрида в молекулы полихромовых кислот, в результате чего он не выпадает из раствора.

Выводы

1. Исследована система $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в области концентраций компонентов, используемых при электролитической полировке стали.

2. Исследованием системы методами химического анализа в условиях проработки электрополировочных электролитов установлены область концентраций компонентов с восстановлением шестивалентного хрома и область концентраций компонентов, при которых этот процесс отсутствует.

3. Исследованием системы методами физико-химического анализа выявлены процессы, играющие существенную роль в процессе проработки электрополировочных электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Попилов. Технология электрополирования металлов. Машгиз, 1953.
2. Л. Я. Богорад, С. Я. Грилихес, Р. С. Арсон. Электрохимическое полирование стали. Лениздат, 1951.
3. А. Ш. Валеев. Карточка ТЭКО № 1800/30, 1949.
4. А. Ш. Валеев. Известия Казанского филиала АН СССР. Сер. хим. наук, 1950, 1, 75. Г. С. Воздвиженский. Электрохимическая обработка режущего инструмента. Татгосиздат, 1953.
5. Л. П. Зайцева, Л. Я. Попилов. "Заводская лаборатория", 7—8, 679—692 (1946).
6. В. И. Лайнер. Электролитическая полировка и травление металлов. Машгиз, Москва 1947, 153. Г. С. Воздвиженский. Руководящий технологический материал по применению методов электрохимической обработки металлов на заводах Министерства судостроительной промышленности СССР. Казань. Москва, 1952, 10—14. Л. Я. Попилов. Технология электрополирования металлов. Машгиз, Москва, 1953, 112.
7. А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский и Г. А. Горбачук. Известия Казанского филиала АН СССР, серия химических наук, 1956, 2, 69.
8. Л. Я. Богорад, С. Я. Грилихес, Р. С. Арсон. Электрохимическое полирование стали, Лениздат, 1951, 29—39.
9. В. Е. Кутейников. Журнал "Заводская лаборатория" 1—6, 305—307 (1940).
10. М. А. Ключко, М. Ш. Курбанов. Известия сектора физико-химического анализа 24, 237—276 (1954).
11. А. Hantzsch. Z. Phys. Chem. 72, 363 (1910).
12. В. Н. Васильева. Физико-химический анализ системы серная кислота — хромовый ангидрид — вода. Автореферат диссертации, Москва, 1955.
13. В. F. Holloway. J. Am. Chem. Soc. 74, 224—227 (1952).
14. В. Н. Васильева. Физико-химический анализ системы серная кислота — хромовый ангидрид — вода. Автореферат диссертации (1955).
15. Н. А. Трифонов. Известия сектора физ.-хим. анализа 14, 194 (1941).
16. Н. К. Воскресенская. Вискозиметрия двойных жидких систем в книге Н. С. Курикова "Введение в физико-химический анализ". Изд. АН СССР, Москва, 1940. М. И. Усанович. Известия сектора физико-химического анализа 18, 123—130 (1949). А. Е. Луцкий. ЖОХ 24, 203 (1954); ЖФХ 18, 204 (1954). Е. В. Бирон. ЖРФХО 60, 1990 (1913). А. Я. Фналков. ЖУХ 15, 485 (1946). П. Вальден. Труды Юбилейного Менделеевского съезда, 1936, 1, 1165.
17. М. А. Ключко, М. Ш. Курбанов. Известия сектора физико-химического анализа 24, 260 (1954).

О. И. Авдеева, Г. С. Воздвиженский

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА — ХРОМОВЫЙ АНГИДРИД — ВОДА В УСЛОВИЯХ ПРОРАБОТКИ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2. ОПЫТ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКИ СТАЛИ

В первом сообщении [1] было показано, что электрополировочные электролиты, относящиеся к системе фосфорная кислота — хромовый ангидрид — вода, в условиях проработки, то есть при длительном (до трех часов) нагревании при температуре 100° С, существенно изменяются. В ряде случаев эти изменения связаны с образованием неустойчивых соединений, которые могут быть обнаружены методами физико-химического анализа.

По аналогии с другими случаями, имеющими место в физико-химическом анализе, можно было ожидать, что эти изменения найдут свое ближайшее отражение также и в условиях электрохимической обработки металлической поверхности и проявятся в некоторых ее свойствах, возникающих в результате этой обработки. Таким свойством может быть, например, отражательная способность электрополированной поверхности.

Следовательно, можно было ожидать, что накопление экспериментальных данных для построения диаграммы состав электрополировочного электролита — коэффициент отражения электрополированной поверхности, с одной стороны поможет выявлению некоторых оптимальных условий электролитической полировки в электролитах, относящихся к изучаемой системе, а с другой, в известной мере, расширит круг свойств, используемых в методике физико-химического анализа.

В настоящей статье и публикуются некоторые экспериментальные данные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были приготовлены растворы, концентрации которых отвечают: квазибинарному сечению с соотношением компонентов $\frac{\text{CrO}_3}{\text{HNO}_3} = 1$ и сечению с постоянным (исходным) содержанием хромового ангидрида 10% весовых [1]. Образцы для электролитической полировки изготавливались из инструментальной углеродистой стали марки У8А. Рабочая поверхность образца 0,5 см². В работе применялся закрытый электролизер, снабженный обратным холодильником. Для того, чтобы свести до минимума влияние накопления продуктов анодного растворения, в данной порции электролита полировалось не более 3—4-х образцов с расходом электричества не выше 5 ампер-часов/литр.

Для оценки качества электрополированной поверхности измерялся коэффициент отражения света с помощью прибора типа рефлектометра с селеновым фотоэлементом. Эталон служило серебряное зеркало, коэффициент отражения которого принят за 100.

Электрополировка образцов производилась при плотностях тока 10, 30, 60 и 90 А/дм², при двух температурах 70 и 90° С. Для каждой плотности тока (D_a) продолжительность электрополировки (τ) менялась в определенных интервалах. Режим электрополировки контролировался по плотности тока.

В таблице 1 приведены составы исследованных электрополировочных электролитов, отвечающие квазибинарному сечению.

Таблица 1

№№ п/п	Состав электролита в весовых %		
	H ₃ PO ₄	CrO ₃	H ₂ O
1	33,33	33,34	33,33
2	47,96	25,98	26,06
3	59,43	20,40	20,17
4	64,90	17,63	17,47
5	78,58	10,71	10,71
6	88,70	5,65	5,65
7	94,32	2,84	2,84

Как показало исследование, электролиты 3, 4 и 5 обладают хорошей полирующей способностью при температурах 70 и 90° С в широком интервале плотностей тока (от 30 до 90 А/дм²) и времени полировки (2—30 мин). Поверхность стали после полировки в этих электролитах как при температуре 70°, так и 90° С ровная, без дефектов, блестящая.

Электролиты 2 и 6 удовлетворительной полирующей способностью обладают в более узком рабочем интервале: электролит 2 — при плотностях тока 60 и 90 А/дм², электролит 6 — только при 70° С и плотности тока 30 А/дм².

Электролиты 1 и 7 в интервале исследованных плотностей тока не дают удовлетворительной полировки. Электрополировка в электролите 1 при более высоких плотностях тока (110, 150, 200 А/дм²) также не дала удовлетворительных результатов.

В электролитах, обладающих полирующими свойствами, в пределах исследованного промежутка времени (2—30 мин.) с увеличением продолжительности процесса коэффициент отражения полированной поверхности несколько увеличивается.

Зависимость качества электролитической полировки от состава электролита графически выражается кривой с максимумом. На рис. 1—4 показана эта зависимость при температуре 70° С; при 90° С — кривые имеют аналогичный характер.

Максимум полирующей способности при плотностях тока 90 и 60 А/дм² при температурах 70 и 90° С соответствует содержанию в системе около 65% (вес.) фосфорной кислоты, то есть он соответствует составу, которому по данным физико-химического анализа (1) отвечают характеристические точки на кривых свойств.

При плотностях тока 30 и 10 А/дм² максимум незначительно смещается в сторону большего содержания фосфорной кислоты.

В электролите 4 (таблица 1), обеспечивающем максимальный полирующий эффект при электрополировке углеродистой стали У8А, было опробовано электрополирование других металлов. Оказалось, что в нем хорошо полируются алюминий марок А-0, А-00, АД1-М15 (при

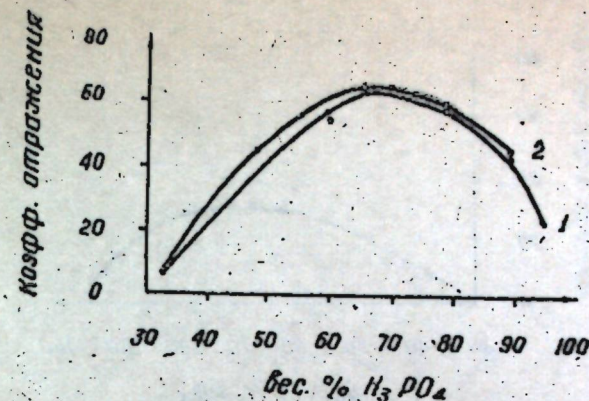


Рис. 1.
 $D_a = 90 \text{ А/дм}^2$
1) $\tau = 3 \text{ мин.}$ 2) $\tau = 10 \text{ мин.}$

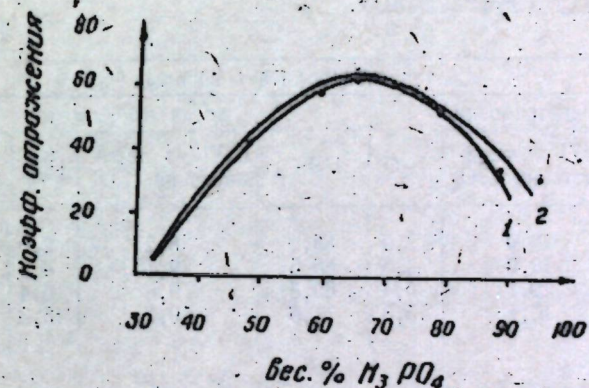


Рис. 2.
 $D_a = 60 \text{ А/дм}^2$
1) $\tau = 6 \text{ мин.}$ 2) $\tau = 10 \text{ мин.}$

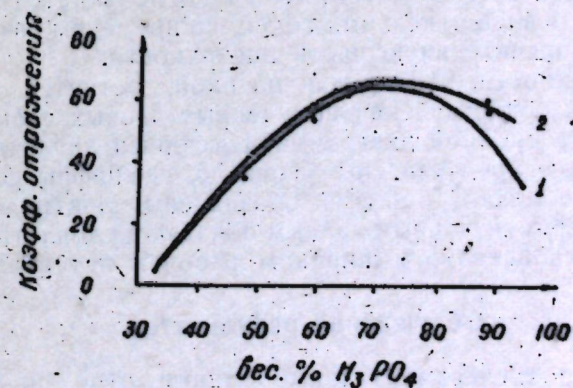


Рис. 3.
 $D_a = 30 \text{ А/дм}^2$
1) $\tau = 10 \text{ мин.}$ 2) $\tau = 15 \text{ мин.}$

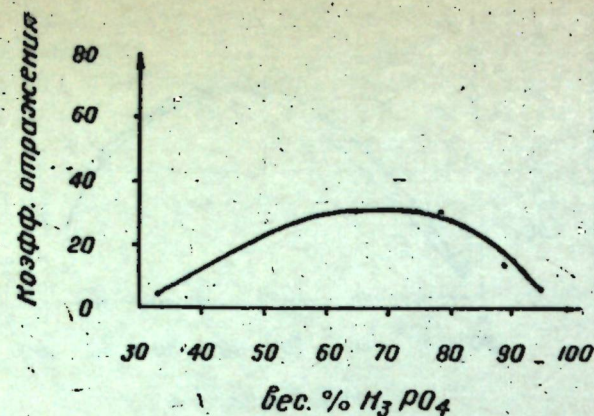


Рис. 4.
 $D_a = 10 \text{ A/дм}^2$, $\tau = 10 \text{ мин.}$

$D_a = 20-90 \text{ A/дм}^2$), холоднокатанная медь, α -латунь, нержавеющая сталь и др.

В таблице 2 приведены исследованные электрополировочные электролиты, отвечающие сечению с постоянным содержанием хромового ангидрида 10% весовых.

Таблица 2

№№ п/п	Состав электролита в весовых %						
	до проработки			после проработки			
	H_3PO_4	CrVI в пересчете на Cr_2O_3	H_2O	H_3PO_4	CrVI в пересчете на Cr_2O_3	H_2O	CrIII в пересчете на Cr_2O_3
1	88,0	10,0	2,0	88,0	8,2	2,0	1,40
2	85,5	10,0	4,5	85,5	9,1	4,5	0,68
3	83,5	10,1	6,4	83,5	9,6	6,4	0,40
4	74,6	10,1	15,3	74,6	10,1	15,3	—

Из этих электролитов удовлетворительной полирующей способностью в широком интервале плотностей тока $10-90 \text{ A/дм}^2$ и температуры 70 и 90°C обладает лишь электролит 4, при проработке которого не имеет места восстановление шестивалентного хрома. В остальных электролитах электролитическая полировка без дефектов возможна лишь при небольшой продолжительности процесса; с увеличением продолжительности качество электрополированной поверхности ухудшается в связи с тем, что на ней появляется непрозрачная пленка сначала в виде отдельных точек, со временем разрастающихся и занимающих значительную часть поверхности.

Часть поверхности, непокрытая пленкой, остается полированно-блестящей. Для сопоставления полученных данных с литературными они нанесены на тройной диаграмме фосфорная кислота — хромовый ангидрид — вода и представлены на рис. 5, где цифры соответствуют литературным ссылкам, точками обозначены электролиты, которые по нашим экспериментальным данным обладают удовлетворительными полирующими свойствами в широком рабочем интервале.

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные отчетливо показывают, что изменения в электролитах, которые имеют место при проработке, оказывают существенное влияние на результаты электролитической полировки углеродистой стали и некоторых других металлов и сплавов.

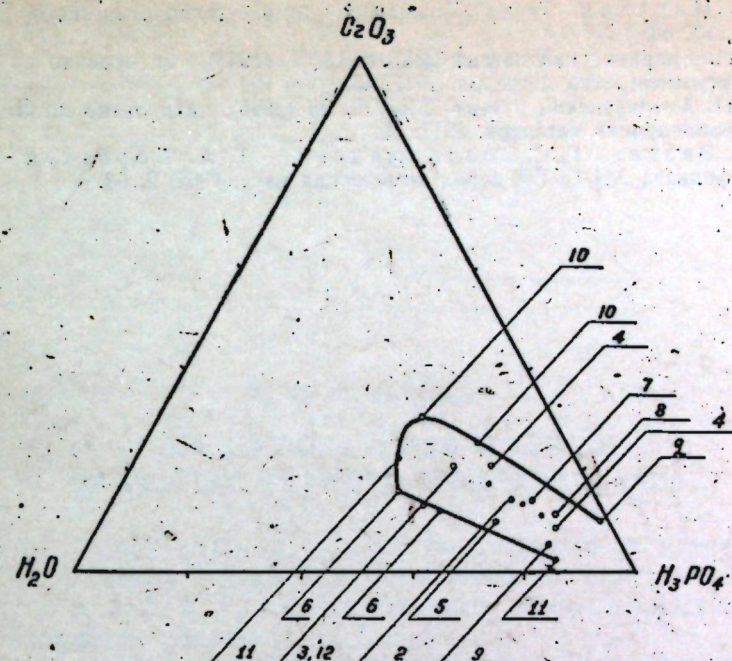


Рис. 5.

Влияние проработки электролитов, сопровождающейся восстановлением шестивалентного хрома, сказывается в основном на сужении рабочего интервала и снижении качества полировки. Этот результат обязан, очевидно, уже отмеченному в литературе [13] изменению таких свойств электролитов как вязкость и удельный вес. Известную роль играют здесь и образующиеся мельчайшие пузырьки кислорода.

Выводы

1. Показано, что диаграмма состав электрополировочного электролита — отражательная способность электрополированной поверхности выявляет некоторые оптимальные условия процесса электрохимической обработки металлов.
2. Показана возможность расширения круга свойств, используемых в методике физико-химического анализа, изучением диаграмм состав электролита — свойство электрохимически обработанной поверхности, например, отражательная способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. И. Ардеева, Г. С. Воздвиженский. Известия Казанского филиала АН СССР, серия химических наук, 1957, 3.
2. Г. С. Воздвиженский. Руководящий технологический материал по применению методов электрохимической обработки металлов на заводах Министерства судостр. промышленности СССР. Казань — Москва, 1952.
3. А. Ш. Валеев. Известия Казанского филиала АН СССР, серия химических наук, 1950, 1, 75—72.
4. Л. Я. Поплов. Разработка малостареющих электролитов из недефицитных материалов для электрополировки черных металлов, Казань, 1950.
5. Л. Я. Богорад, С. Я. Грилихес, Р. С. Арсон. Электрохимическое полирование стали. Лениздат, 1951, 29—39.
6. В. И. Лайнер. Электролитическая полировка и травление металлов. Машгиз, Москва, 1947, 142.
7. В. В. Федуркин. ТХСО, сер. 16, № 1049/25 (1949).
- 8 и 9. В. В. Федуркин. Исследование электрополировки углеродистой стали в электролитах на основе фосфорной и хромовой кислот. Диссертация, 1948.

10. В. Н. Никулин. Труды Казанского химико-технологического института, Казань, 1948, 13, 63.

11. Faust. Американский патент 2347040 18/IV (1944), цитировано по Л. Я. Поплову, Электрополировка металлов, 1947, 46.

12. Faust. Американский патент 2366712. 9/I (1945), цитировано по Л. Я. Поплову, Электрополировка металлов, 1947, 46.

13. А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук Известия Казанского филиала АН СССР, серия химических наук, 1955, 2, 63.

Т. Н. Гречухина

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМА НА ГРЯНЯХ МЕДНОГО МОНОКРИСТАЛЛА

Условия получения гальванических покрытий на электрополированной поверхности и свойства этих покрытий описаны уже в ряде работ [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10]. Как правило, в этих покрытиях продолжается структура основы [1, 2, 7, 8, 9, 10].

В случае дезориентированной структуры получение блестящих гальванических осадков затруднено.

Микроскопическими исследованиями установлено, что осаждение хрома на электрополированной поверхности начинается участками, на отдельных составляющих кристаллической структуры [10].

Очевидно, потенциалы осаждения хрома на разных структурных составляющих различны. Следствием этого являются различные выходы хрома по току и разные скорости роста осадка на отдельных кристаллитах.

В целях экспериментальной проверки этих предположений были поставлены опыты осаждения хрома на различных гранях медного монокристалла — на грани куба и грани ромбододекаэдра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Медные монокристаллы были получены из меди марки М1 по методу медленного охлаждения расплава, оправдавшему себя в практике нашей лаборатории [11]. Плоскости куба и ромбододекаэдра идентифицировались рентгенографическим методом. Величина поверхности каждого образца равнялась $0,5 \text{ см}^2$. Перед осаждением образцы в течение 5 минут подвергались электролитической полировке в растворе фосфорной кислоты уд. веса 1,55 при $d_a = 50 \text{ А/дм}^2$. После каждого опыта хром с образца снимался электролитически, поверхность обрабатывалась тонкой шкуркой и снова электрополировалась.

Для граней куба и ромбододекаэдра определялись: условия осаждения хрома (плотность тока, время), катодный выход по току, статические потенциалы и потенциалы осаждения хрома.

Электролитом для хромирования являлась стандартная ванна состава: CrO_3 — 250 г/л, H_2SO_4 — 2,5 г/л. Осаждение велось при $T = 40^\circ$.

Результаты изучения условий осаждения хрома на разных гранях представлены в таблице 1 (см. стр. 102).

Данные, приведенные в таблице, показывают, что условия осаждения хрома на отдельных гранях различны: хром начинает выделяться при разной плотности тока, а при данной плотности тока через различные промежутки времени от начала электролиза.

Таблица 1

Индекс грани	Условия осаждения		
	Минимальная плотность тока	Минимальное время осаждения (сек) при $d_k \text{ A/дм}^2$	
		10	20
100	4	3	Тотчас после включения тока 15
110	5,5	50	

Выходы хрома по току определялись с помощью медного кулометра. Взвешивание производилось на микровесах. Полученные данные сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Индекс грани	Плотность тока (A/дм^2)	Продолжительность хромирования (мин.)	Выход хрома по току (в %)
100	10	15	12,05
	10	30	13,00
	20	15	16,94
	20	30	17,72
110	10	15	5,28
	10	30	7,21
	20	15	13,30
	20	30	15,12

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что выход хрома по току на грани ромбододекаэдра ниже, чем на грани куба, и разница увеличивается при понижении плотности тока.

Измерение статических потенциалов и потенциалов осаждения производилось потенциометром ППТВ. Электродом сравнения служил насыщенный каломелевый полуэлемент. Значения потенциалов рассчитывались по водородной шкале.

Значения статических потенциалов в зависимости от времени нахождения образца в электролите представлены в таблице 3 и на рис. 1.

Таблица 3

Время пребывания образца в эл-те (минуты)	Потенциалы на гранях: (вольты)	
	(100)	(110)
0,5	0,5946	0,5463
1,0	0,5940	0,5458
2,0	0,5974	0,5646
3,0	0,5992	0,5729
5,0	0,6010	0,5821
8,0	0,6058	0,5890
10,0	0,6105	0,5943
15,0	0,6152	0,6082
20,0	0,6195	0,6115
30,0	0,6235	0,6179
40,0	0,6243	0,6237
50,0	0,6254	0,6256
60,0	0,6268	0,6265
75,0	0,6268	0,6264

Как видно из таблицы, разница в значениях статических потенциалов отдельных граней монокристалла меди в момент погружения в электролит довольно значительна: она достигает 50 милливольт. Потенциал грани ромбододекаэдра является более отрицательным, чем потенциал грани куба.

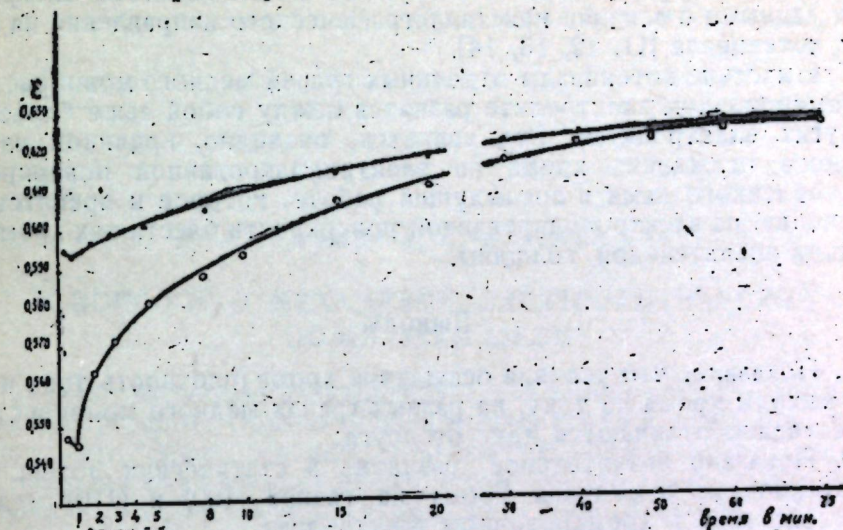
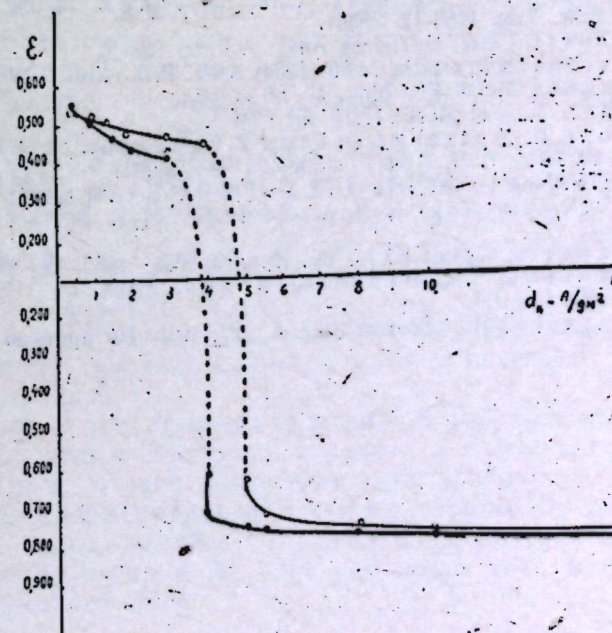


Рис. 1. Статические потенциалы разных граней монокристалла меди в хромировочной ванне.

С увеличением времени пребывания образца в электролите эта разница уменьшается: через 5 минут она уже составляет 18 милливольт, через 30 минут — 4 милливольт, а примерно через 50 минут потенциалы обеих граней принимают одно и то же значение.

Потенциалы осаждения хрома измерялись в интервале плотностей тока от 0,5 до 15 A/дм^2 . Измерение производилось через 3 минуты после включения тока. Результаты представлены графиком на рис. 2.

Рис. 2. Потенциалы осаждения хрома на разных гранях монокристалла меди в интервале плотностей тока от 0,5 до 15 A/дм^2 .

Из графика видно, что значения потенциалов осаждения на отдельных гранях при одинаковых плотностях тока различны. Осаждение хрома на грани ромбододекаэдра происходит при более высоком потенциале, чем на грани куба.

Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными о влиянии кристаллографического направления на величину потенциала [11, 12, 13, 14].

Статические потенциалы отдельных граней медного монокристалла в хромировочном электролите разнятся между собой даже более, чем в других электролитах. Это является, очевидно, причиной избирательного осаждения хрома на электрополированной поверхности, установленного нами в предыдущей работе, которое и препятствует получению на электрополированной поверхности блестящих хромовых осадков значительной толщины.

Выводы

1. Показано, что условия осаждения хрома (плотность тока и время), выходы хрома по току, на разных гранях медного монокристалла существенно отличаются друг от друга.

2. Показано значительное различие в статических потенциалах и потенциалах осаждения хрома на гранях (100) и (110) медного монокристалла в хромировочном электролите.

3. Различное поведение граней является причиной избирательного осаждения хрома, которое в свою очередь препятствует образованию на электрополированной поверхности блестящих хромовых осадков толщиной более 0,5 микрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер. Электролитическая полировка и травление металлов, Машгиз, 1947.
2. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев. Основы гальваностегии I. Металлургия, Москва, 1953.
3. Motoo Kawasaki. Repts. Osaka Pref. Ind. Research Inst. 1, 26 (1949). Цитировано по СА 46. 10967 в.
4. G. I. Kahane, W. W. Macchia, I. M. Fairbank. Plating 41, 789 (1954). Цитировано по Р.Ж. Хим. 1956 12. 38301.
5. B. Wulhorst. Metalloberfläche Ausg. A 2. 28 (1953).
6. W. A. Marshall. Research, 7. 89 (1954). Цит. Р.Ж. Хим. 1956. 6. 18092.
7. P. A. Jacquet. Metall Finishing, 47. 60 (1949).
8. H. Fischer, Kock. Metall 17/18 491 (1952).
9. H. Fischer, H. Motschke. F. Power Z. Elektrochem. 54. 477 (1950).
10. А. Ш. Валеев, Т. Н. Гречухина. Информация о научно-исследовательских работах. ИТЭИ АН СССР. Тема 24 № И-56-59. Москва (1956).
11. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская. ЖФХ. 29, 280 (1955).
12. Н. С. Ахметов. Труды КХТИ им. Кирова 1954—1955. 19—20. 126.
13. Н. С. Ахметов, Г. С. Воздвиженский. ЖПХ. 29 1196 (1956). Труды КХТИ, 21, 65 (1956).
14. H. I. Engell. Naturwissenschaften. 5. 124. 1955. Цитировано по Р.Ж. Хим. 1956. 4. 11653.

В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ МЕДИ

Изучению механизма электролитической полировки металлов посвящено много работ. Однако общепризнанной точки зрения по этому вопросу нет. Это, очевидно, объясняется прежде всего тем, что электрополировка связана с целым рядом одновременно действующих факторов, которые могут оказывать либо положительное, либо отрицательное влияние на процесс в зависимости от свойств электролита и обрабатываемого металла.

Механизм электрополировки объясняют образованием вязкой жидкой пленки у поверхности растворяющегося анода [1], образованием солевых или окисных пленок на поверхности металла [2], преимущественным разрядом анионов на отдельных участках поверхности [3], адсорбционными явлениями [4]. Согласно акцепторной гипотезе [5] сглаживание поверхности происходит за счет разницы в градиенте концентрации акцептора у выступов и впадин. Теория электродекристаллизации [6] объясняет сглаживание поверхности преимущественным растворением наиболее активных кристаллических элементов на поверхности металла.

Нами получены некоторые экспериментальные данные, которые, очевидно, имеют отношение к механизму электрополировки.

Определялся анодный выход металла по току при анодном растворении образцов листовой оцинкованной меди в фосфорной кислоте разных концентраций (рис. 1).

Показано, что изменение концентрации фосфорной кислоты оказывает очень большое влияние. С уменьшением концентрации кислоты выход металла увеличивается. Например, при плотности тока 40 А/дм² в фосфорной кислоте уд. веса 1,62 выход меди равен 25%, а в кислоте уд. веса 1,21 он достигает 97%. Даже при сравнительно небольшой разнице в концентрации кислоты (уд. веса 1,53 и 1,62) разница в выходах в интервале плотностей тока 30—70 А/дм² равна 10%.

Существенное влияние на выход металла оказывает концентрация меди в электролите.

На рисунке 2 представлена зависимость анодного выхода металла от плотности тока в фосфорной кислоте с содержанием меди 30 и 87 г/л*. Вторая концентрация отвечает предельной концентрации меди в данном электролите при температуре = 20—25°. Как видно из рисунка выход металла значительно меньше в электролите с большим содержанием меди. При плотности тока 10 А/дм² разница в выходах достигает 50%.

* Оба электролита были приготовлены путем проработки фосфорной кислоты уд. веса 1,5 с медными анодами. Анод был отделен от катода пористой перегородкой.

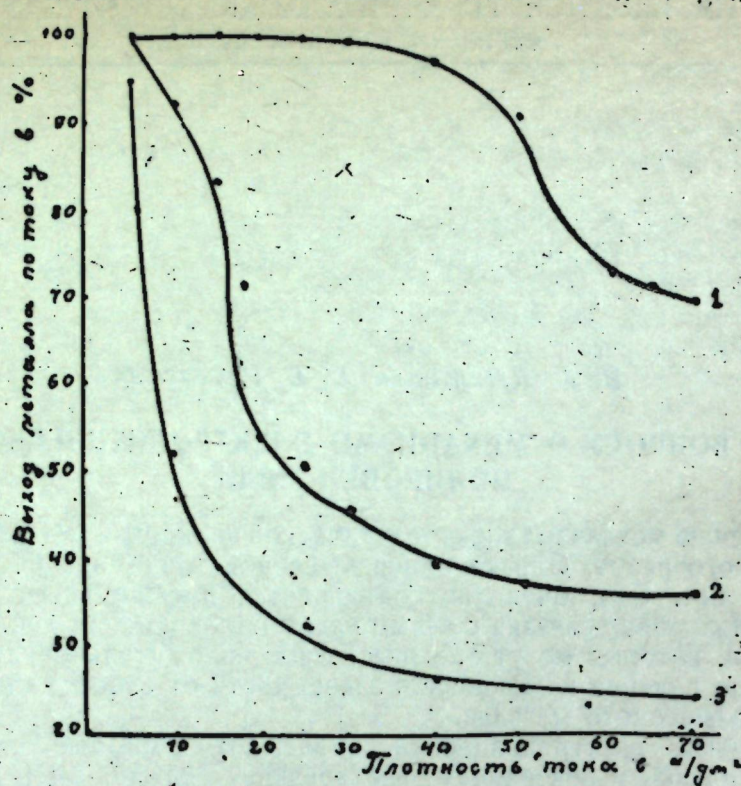


Рис. 1. Зависимость анодного выхода по току от концентрации H_3PO_4 .

- 1 — H_3PO_4 уд. веса 1,21
2 — H_3PO_4 уд. веса 1,53
3 — H_3PO_4 уд. веса 1,62.

Следует обратить внимание также еще на один экспериментальный факт.

Если подвергнуть электрополировке цилиндрическую поверхность медного монокристалла, то оказывается, что качество полированной поверхности везде одинаково. Были отполированы два монокристалла, имеющие различную ориентацию. В одном из них плоскость куба (100) была наклонена по отношению к оси цилиндрического монокристалла под углом 30° , в другом плоскость куба (100) была почти параллельна оси кристалла. Однако, несмотря на такое большое различие в ориентации, качество полировки в том и другом случае было одинаковым. Длительная электрополировка таких монокристаллов также не привела к изменению цилиндрической формы монокристалла, хотя поверхность такого цилиндра и выполнена плоскостями разных индексов.

С другой стороны, нельзя не отметить еще одно экспериментальное наблюдение, которое на первый взгляд противоречит предыдущему. Была определена скорость растворения плоскостей (100) и (110) монокристалла меди в фосфорной кислоте двух концентраций при разных плотностях тока.

Результаты представлены в таблице 1.

Приведенные в таблице данные отчетливо показывают, что скорость растворения металла с плоскости (100) больше чем с плоскости (110).

Большое влияние на скорость растворения оказывает концентрация кислоты.

При $D_a = 50 \text{ A/dm}^2$ скорость растворения в фосфорной кислоте

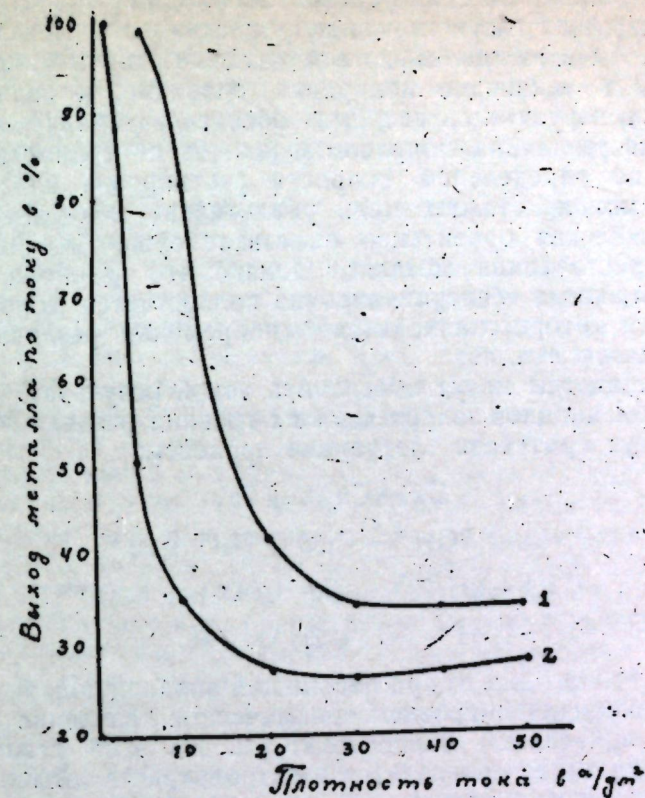


Рис. 2. Зависимость анодного выхода по току от содержания меди в электролите.

- 1 — содержание меди 30 г/л
2 — содержание меди 87 г/л.

Таблица 1

Анодная плотность тока в A/dm^2	Скорость растворения в $mg/min.$ с 1 cm^2			
	H_3PO_4 уд. веса 1,53		H_3PO_4 уд. веса 1,32	
	плоскость (100)	плоскость (110)	плоскость (100)	плоскость (110)
1	0,24	0,20	—	—
5	0,62	0,60	—	—
15	1,59	1,53	—	—
20	1,66	1,55	—	—
25	—	—	3,78	3,59
30	—	—	4,10	3,63
50	3,00	2,60	7,10	6,50

уд. веса 1,32 в 2,3 раза больше по сравнению со скоростью растворения в фосфорной кислоте уд. веса 1,53.

Эти результаты показывают насколько существенна роль кристаллической ориентации в процессе анодного растворения металла.

Приведенный материал позволяет высказать следующие соображения.

В процессе электролитической полировки должны быть созданы такие условия, которые обеспечили бы, с одной стороны, преимущественное растворение микровыступов, а с другой — одинаковую скорость растворения различных структурных микросоставляющих

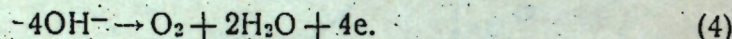
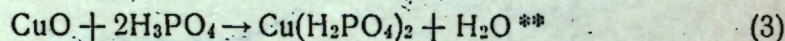
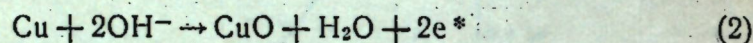
[7, 8]. Для реализации этих условий необходимо создать в процессе электрополировки такую локальную пассивность металла, которая обеспечила бы возможно полное подавление работы микроэлементов.

Главным в механизме полировки, очевидно, и является вопрос о том, какими путями может быть обеспечена одинаковая скорость растворения различных микросоставляющих поверхности металла.

Опыты по определению скорости растворения плоскостей (100) и (110) на монокристаллах меди убедительно показывают, что кристаллографическая ориентация оказывает существенное влияние на скорость растворения металла. Однако это различие становится незаметным, когда электрополировке подвергается монокристалл, на поверхности которого находятся одновременно различные кристаллические плоскости.

Какие процессы могут обеспечить такой результат.

С ростом анодной поляризации на границе раздела металл—электролит могут протекать следующие процессы:



Реакция (1) имеет место при небольшой анодной поляризации. В этот период происходит микроэлектрохимическое травление поверхности металла с выявлением микроструктуры. На этой стадии процесса особенно отчетливо проявляется электродекристаллизационный механизм растворения, согласно которому с большей скоростью растворяются более активные плоскости.

Увеличение интенсивности растворения с увеличением силы тока приводит к накоплению меди у поверхности анода, так как диффузионные процессы не успевают их удалить от поверхности анода в объем электролита.

Поскольку наиболее активные элементы поверхности растворяются быстрее (например плоскость (100) по сравнению с плоскостью (110)), то состав образующейся жидкой пленки над этими участками будет неодинаков. Над более активными участками концентрация меди в жидкой пленке будет больше, сопротивление прохождению тока возрастет и вслед за этим произойдет перераспределение силы тока над микросоставляющими. Эти изменения приведут к некоторому увеличению скорости растворения менее активной плоскости и, наоборот, к уменьшению скорости растворения более активной плоскости. Такое перераспределение локальной концентрации меди в жидкой пленке не может обеспечить полное подавление процесса избирательного растворения разных составляющих. Накопление меди в околанодном слое приводит к увеличению потенциала до значения, когда становится возможной реакция (2).

Вероятно с этого момента начинается электрополировка. Образование окиси меди согласно реакции (2), очевидно, будет происходить прежде всего в местах наиболее вероятного подхода гидроксильных ионов к поверхности металла. Такими местами и могут быть микровыступы.

* Некоторые авторы считают [9], что образование окиси меди в процессе полировки происходит в результате разряда молекул воды.

** Растворение окислов меди в фосфорной кислоте может происходить с образованием не только однозамещенного, но также и двухзамещенного фосфата меди CuHPO_4 [10]. По некоторым данным [11] в процессе полировки образуется, кроме того, трехзамещенный фосфат меди — $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

В последующий момент образовавшаяся окись меди растворится в фосфорной кислоте по реакции (3), при этом произойдет локальное разбавление электролита и связанное с ним увеличение электропроводности. Процесс образования окиси меди по реакции (2) находится в определенной связи с кристаллографическим направлением, а не определяется исключительно вероятностью первоочередного подхода ионов OH^- .

Здесь должна быть некоторая общность с закономерностями окисления меди кислородом.

Изучение процесса окисления монокристаллов меди [12] особенно при пониженном давлении кислорода показало, что разные грани монокристалла окисляются с разной скоростью.

Очевидно и в рассматриваемом нами случае первоочередному окислению будут подвергаться атомы металла на микровыступах, но по определенным кристаллографическим направлениям. Таким образом одновременно могут окисляться целые группы атомов, расположенные не только на самой вершине выступов, но и на соседних субмикроскопических плоскостях, атомы которых находятся в энергетически выгодном для окисления состоянии. Растворение окислов меди в фосфорной кислоте также будет происходить целыми группами атомов по определенным кристаллографическим плоскостям. Эта тенденция избирательного растворения по определенным кристаллографическим плоскостям в условиях электрополировки не может развиваться до значительных размеров, так как здесь начинают вмешиваться в процесс локальные концентрационные изменения в жидкой пленке.

Дополнительные изменения в процесс полировки вносит реакция [4]. Эта реакция будет протекать более интенсивно на тех участках, где выше концентрация кислоты или меди в электролите (рис. 1 и 2).

Местами максимальной концентрации меди могут быть, прежде всего, микровпадины. В этом случае реакция [4] может оказать положительный эффект, так как она снижает выход металла по току.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Jacquet. C. R. 201, 1473 (1935); 202, 204 (1936); Nature, 135, 1076 (1935); Trans. Electrochem. Soc. 69, 629 (1936).
2. В. И. Лайнер. Электролитическая полировка и травление металлов, Машгиз 1947; П. М. Федаш, В. П. Галушко. Днепропетровский гос. университет, Научные записки, XLIII, 127 (1953).
3. K. Huber. Z. f. Elektrochem., 55, № 2, 165 (1951); T. R. Hoar, I. A. S. Mowat, Nature, 165, № 4185, 64 (1950).
4. П. К. Шигалев, Н. Д. Томашев. ДАН, 100, № 2, 327 (1955), А. В. Фортунатов и А. В. Фикельштейн. ДАН, ХС № 5, 823 (1953).
5. К. П. Баташев. Труды совещания по электрохимии, Москва 1953, с. 414.
6. E. Darmon, I. Erelboin. C. R., № 10, 257 (1953).
7. I. Edwards. J. Electrochem. Soc., 100, № 7, 198 (1953); 100, № 8, 223 (1953).
8. Г. С. Воздвиженский. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 13, 28 (1948); 14, 26 (1949); ДАН, 59, 9 (1948); ЖТФ, 18, 3, 403 (1948); Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев. ЖФХ, 25, 5, 547 (1951).
9. В. А. Дмитриев. Изв. Казанск. филиала АН СССР, серия Химич. наук, № 1, 81 (1950).
10. П. М. Федаш, В. П. Галушко. Днепропетровский гос. университет. Научные записки, XLIII, 127 (1953).
11. А. В. Фортунатов и А. В. Фикельштейн. ДАН, ХС, 5, 823 (1953).
12. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, А. Г. Можанова, Е. В. Ржевская. ЖПХ, 28, 1, 63 (1956).
13. К. П. Баташев и Е. Н. Никитин. ЖПХ, 23, 3, 263 (1950).
14. H. Leidheiser, A. Gwathmey, J. Electrochem. Soc., 97 (1947).

В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ ЦИНКА

Обилие факторов, оказывающих влияние на процесс электролитической полировки, затрудняет его экспериментальное изучение и выяснение основного ведущего механизма этого процесса. Все еще остается нерешенным вопрос о том — является ли механизм электролитической полировки общим для всех металлов или для каждого имеет свои специфические особенности и в каком отношении к электролитической полировке находится химическая полировка [1].

На примере электролитической полировки цинка нам представляется наглядным показать, что механизм процесса для весьма различных по своим свойствам металлов — одинаков. Более того, очевидно и механизм химической полировки не имеет принципиальных отличий от механизма электролитической полировки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролитическая полировка цинка производилась в растворах фосфорной кислоты удельного веса 1,1—1,5. Изучалось влияние концентрации кислоты и содержания цинка в электролите на анодный потенциал цинка при различных плотностях тока. Измерение потенциалов производилось катодным вольтметром с высоким входным сопротивлением. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

В другой серии опытов изучалось влияние плотности тока, концентрации кислоты и содержания цинка в электролите на качество электрополированной поверхности. Оценка качества полировки производилась по величине отражательной способности [2].

Опыты проводились с образцами из литого цинка — размером $20 \times 10 \times 10$ мм. Электрополировалась одна сторона образца площадью 1 см^2 , остальная поверхность была изолирована бакелитовым лаком. Поверхность образца перед каждым опытом обрабатывалась шлифовальной бумагой.

Электролизером служила ванна емкостью 500 мл.

Температура электролита во всех опытах была равна 25° . Катодом служила листовая нержавеющая сталь. Поверхность катода была в 20 раз больше поверхности анода.

Поляризационные кривые, представленные на рис. 1, показывают зависимость анодного потенциала от плотности тока. В растворе фосфорной кислоты удельного веса 1,1 (кривая 1) в интервале плотностей тока от 1 до 19 А/дм^2 на поверхности анода выделяется газообразный водород, поверхность анода растравлена.

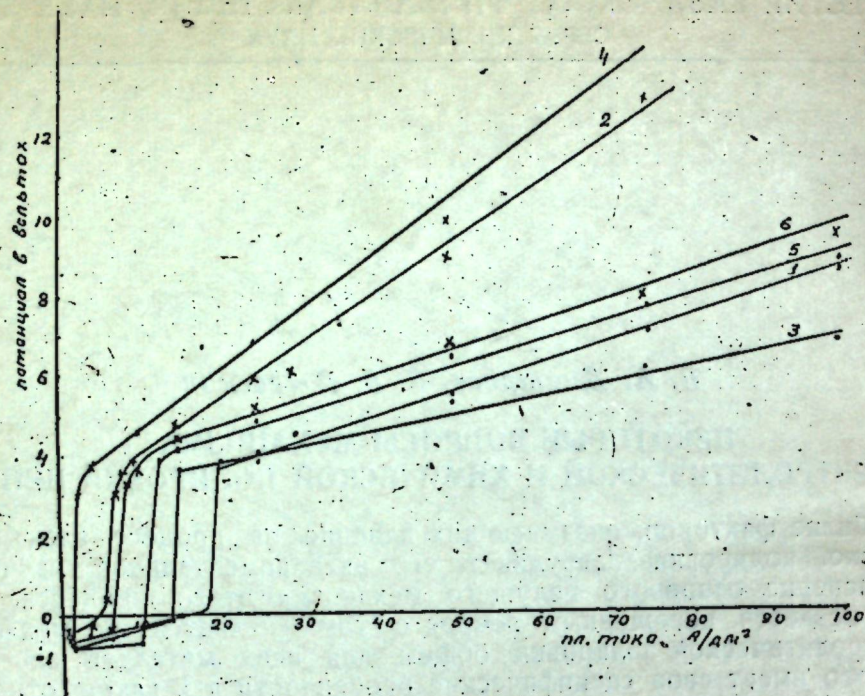


Рис. 1. Анодная поляризация цинка в фосфорной кислоте в зависимости от плотности тока.

Кривая 1.	Потенциал цинка в H_3PO_4 уд. в. 1,1.
2.	в H_3PO_4 . . . 1,1 + 50 г/л цинка.
3.	в H_3PO_4 . . . 1,3
4.	в H_3PO_4 . . . 1,3 + 150 г/л цинка
5.	в H_3PO_4 . . . 1,4
6.	в H_3PO_4 . . . 1,4 + 30 г/л цинка.

При плотности тока 19 А/дм^2 происходит резкий скачок потенциала, при этом поверхность анода становится блестящей.

В момент, предшествующий скачку потенциала, иногда наблюдалось периодическое, но неравномерное колебание потенциала с постепенно затухающей амплитудой. Продолжительность такого неустойчивого состояния неопределенна.

В момент, отвечающий скачку потенциала, на поверхности анода начинается выделение газообразного кислорода. Одновременно анод начинает покрываться белым слоем твердых фосфатов цинка. Образование твердых фосфатов прекращается, когда плотность тока достигает $\sim 100 \text{ А/дм}^2$.

Накопление цинка в электролите вносит некоторое изменение в ход кривой плотность тока — потенциал. При содержании в электролите 50 г/л цинка (кривая 2) скачок потенциала происходит уже при $D_a = 6 \text{ А/дм}^2$, а не при 19 А/дм^2 , как это наблюдалось в свежеприготовленном электролите. Выделение твердых фосфатов на аноде начинается при $D_a = 6 \text{ А/дм}^2$. Дальнейшее увеличение плотности тока делает слой осадка более толстым и прочным.

Увеличение концентрации фосфорной кислоты приводит к сдвигу скачка потенциала в сторону меньших плотностей тока. В растворе фосфорной кислоты удельного веса 1,3 скачок потенциала наблюдается при $D_a = 14 \text{ А/дм}^2$ (кривая 3), а в растворе удельного веса 1,4 при $D_a = 10 \text{ А/дм}^2$ (кривая 5). Накопление цинка в электролите также сдвигает скачок потенциала в сторону более низкой плотности тока. Заметим, что образование твердых фосфатов на аноде в растворе фосфорной кислоты уд. в. 1,4 и 1,5 прекращается уже при плотности тока 10 А/дм^2 .

На рис. 2, 3, 4 и 5 представлена зависимость отражательной способности от плотности тока при различном содержании цинка в растворах фосфорной кислоты различной концентрации.

Из приведенных данных видно, что отражательная способность поверхности зависит от концентрации кислоты и плотности тока.

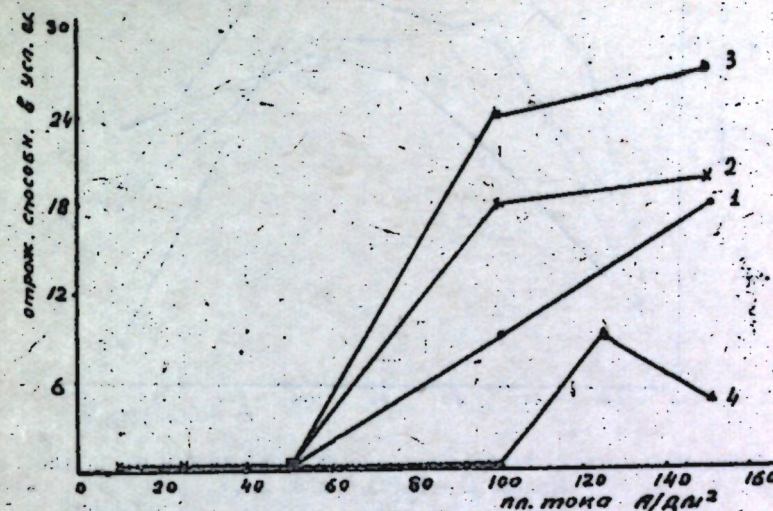


Рис. 2. Зависимость отражательной способности поверхности от плотности тока.

Кривая 1.	H_3PO_4 уд. в. 1,1.
2.	H_3PO_4 . . . 1,1 + 16 г/л цинка
3.	H_3PO_4 . . . 1,1 + 33 г/л цинка
4.	H_3PO_4 . . . 1,1 + 50 г/л цинка

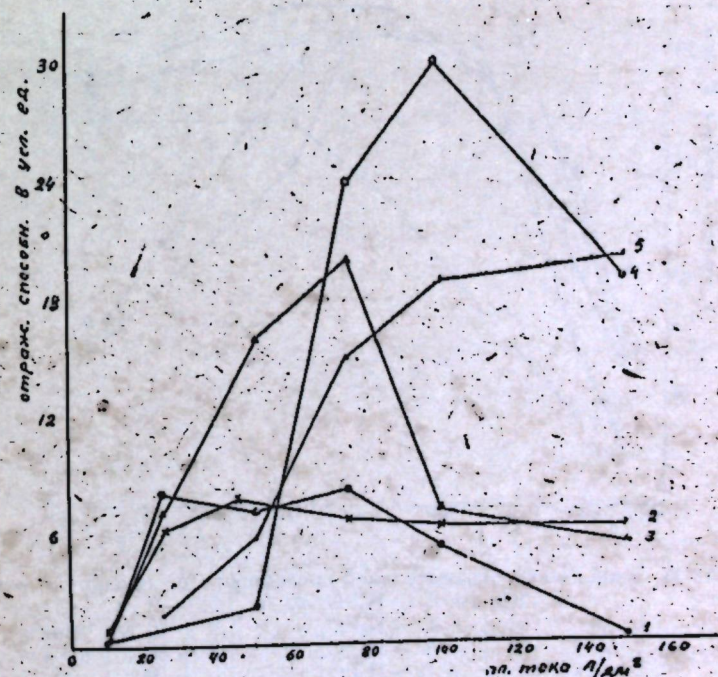


Рис. 3. Зависимость отражательной способности поверхности от плотности тока.

Кривая 1.	H_3PO_4 уд. в. 1,3.
2.	H_3PO_4 . . . 1,3 + 16 г/л цинка
3.	H_3PO_4 . . . 1,3 + 50 г/л цинка
4.	H_3PO_4 . . . 1,3 + 100 г/л цинка
5.	H_3PO_4 . . . 1,3 + 150 г/л цинка

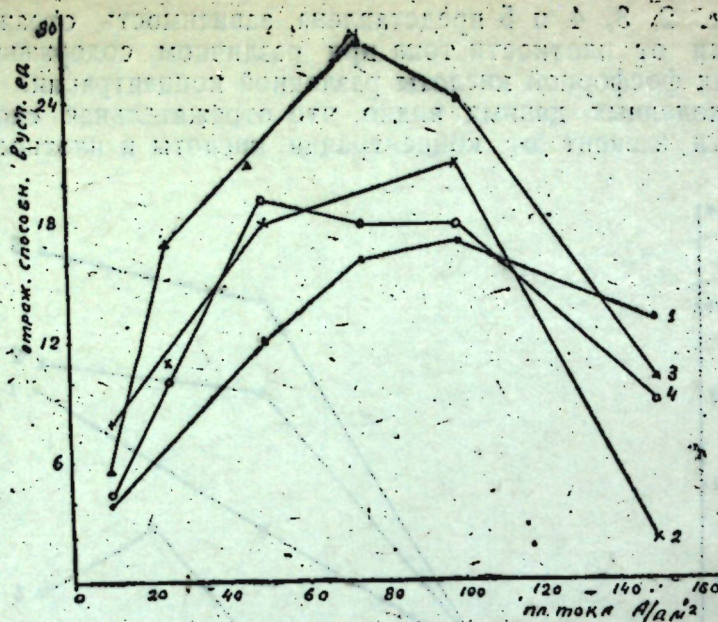


Рис. 4. Зависимость отражательной способности поверхности от плотности тока.

Кривая 1. — H_3PO_4 уд. в. 1,4.
 2. — H_3PO_4 . . . 1,4 + 16 г/л цинка
 3. — H_3PO_4 . . . 1,4 + 50 г/л цинка
 4. — H_3PO_4 . . . 1,4 + 100 г/л цинка

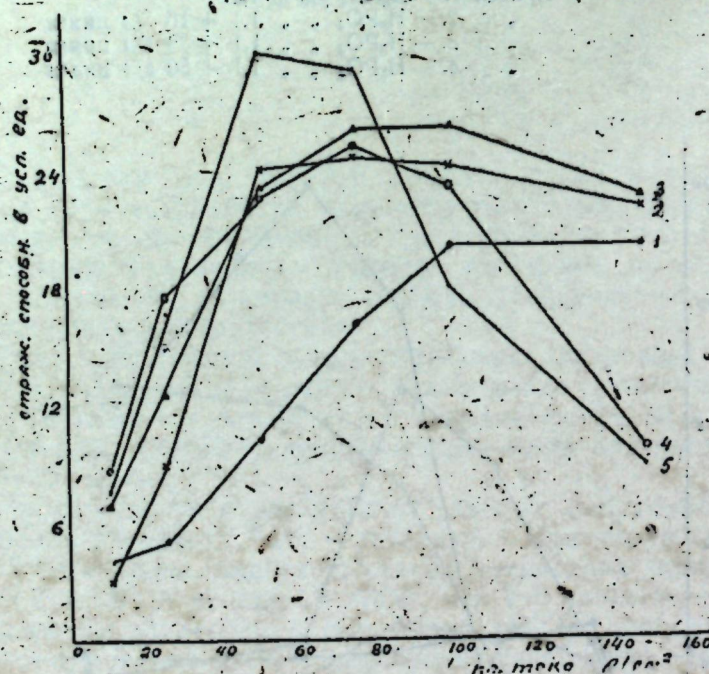


Рис. 5. Зависимость отражательной способности от плотности тока.

Кривая 1. — H_3PO_4 уд. в. 1,5.
 2. — H_3PO_4 . . . 1,5 + 16 г/л цинка
 3. — H_3PO_4 . . . 1,5 + 50 г/л цинка
 4. — H_3PO_4 . . . 1,5 + 100 г/л цинка
 5. — H_3PO_4 . . . 1,5 + 130 г/л цинка.

С увеличением концентрации кислоты качество полировки улучшается. Накопление цинка в электролите, в некоторых пределах, также оказывает положительное влияние. Лучшие результаты были получены в растворе фосфорной кислоты удельного веса 1,5 (рис. 5).

При работе со свежеприготовленным электролитом наблюдается следующая картина. При плотности тока от 1 до 10 A/dm^2 и продолжительности процесса от 3 до 6 мин. происходит растравливание поверхности; иногда на аноде наблюдается выделение твердых фосфатов. При $D_a = 10 A/dm^2$ поверхность образца становится слегка глянцевой. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к постепенному увеличению блеска поверхности; однако, несмотря на сильный блеск, она остается шероховатой. Хорошая полировка имеет место только в интервале плотностей тока 75—100 A/dm^2 . При более высокой плотности тока поверхность становится матовой или покрывается серым налетом. Следует отметить, что высокая агрессивность свежего электролита вызывает необходимость очень быстрой промывки образца после изъятия его из ванны.

Накопление цинка в электролите существенно снижает его агрессивность, повышает качество полировки и расширяет диапазон оптимальных плотностей тока. Наиболее высокое качество электрополировки удается получить при содержании цинка в электролите от 30 до 130 г/л и при плотности тока в пределах 50—100 A/dm^2 . Минимальная продолжительность полировки 3 мин. Увеличение продолжительности полировки до 10 мин. не оказывает существенного влияния на качество полировки. При плотности тока выше 100 A/dm^2 качество полировки ухудшается.

Для химической полировки цинка была применена концентрированная азотная кислота удельного веса 1,51 и 1,47. Температура электролита не должна превышать 40°, так как дальнейшее повышение ее приводит к интенсивному растравливанию поверхности.

Опыты проводились на поликристаллических образцах и на монокристаллах. Монокристаллы имели форму цилиндра. Плоскость базиса была наклонена по отношению к оси цилиндра под углом 5—8°.

Перед полировкой поверхность образцов обрабатывалась шлифовальной бумагой. Предварительными опытами было установлено, что химическая полировка в азотной кислоте может быть успешно осуществлена только при интенсивном перемешивании. Перемешивание производилось обрабатываемым образцом. После полировки образец очень быстро вынимался из раствора и тщательно промывался. Качество полировки оценивалось по отражательной способности. Результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Влияние продолжительности процесса на качество полировки (HNO_3 уд. в. 1,51)

Продолжительность полировки в сек.	Отражательная способность в усл. ед.	Состояние поверхности
1	2	3

1. Поликристаллический цинк

0	1	Обработана шлифовальной бумагой.
5	3	Видны риски, выявляется микроструктура.
15	7	Блестит, выявляется микроструктура.
30	15	Сильный блеск
60	15	
75	18	Блеск усилился, микроструктура едва заметна.
90	27	Поверхность образца хорошо отполирована, но заметны следы структуры.
120	27	

Продолжительность полировки в сек.	Отражательная способность в усл. ед.	Состояние поверхности
1	2	3
2. Монокристаллы цинка		
0	1	Обработана шлифовальной бумагой.
5	1,5	Поверхность матовая; видны риски.
15	5	Слабый глянец; видны риски.
30	18	Поверхность блестит; заметны риски.
60	60	Поверхность очень сильно блестит; риски едва заметны.
90	>60	Зеркальный блеск
120	>60	

Таблица 2

Влияние продолжительности процесса на качество поверхности (HNO₃ уд. вес 1,47)

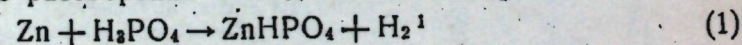
Продолжительность полировки в сек.	Отражательная способность в усл. ед.	Состояние поверхности
1	2	3
1. Поликристаллический цинк		
0	1	Обработана шлифовальной бумагой.
5	2	Матовая.
15	4	Слабый глянец; видна микроструктура.
30	4	
60	12	Поверхность блестит; видна микроструктура.
90	11	
120	13,5	
2. Монокристаллы цинка		
0	1	Обработана шлифовальной шкуркой.
5	1	Поверхность матовая, видны риски.
15	0	
30	0,5	
60	3,5	Слабый глянец; видны риски.
90	4,5	Небольшой глянец; видны риски.
120	12	Поверхность блестит, но видны риски.

Обсуждение результатов

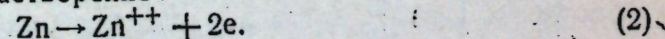
Поляризационные кривые при электролитической полировке цинка в фосфорной кислоте имеют большое сходство с кривыми, полученными для процесса электролитической полировки меди в фосфорной кислоте [3].

Различие в характере процессов имеет место только при низкой плотности тока. Это различие в поведении меди и цинка обусловлено высокой химической активностью цинка в данном электролите по сравнению с медью.

В растворе фосфорной кислоты удельного веса 1,1 при плотности тока 1 А/дм² на цинковом аноде одновременно происходит два процесса: химическое растворение с выделением водорода



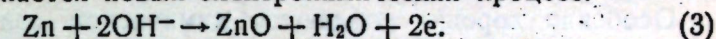
и электрохимическое растворение



¹ По мнению некоторых авторов [4] растворение цинка в фосфорной кислоте может происходить с образованием трехзамещенного фосфата цинка.

С увеличением плотности тока растворение цинка по реакции (2) начинает постепенно преобладать. Около анода накапливаются ионы цинка, что сопровождается постепенным его облагораживанием. При плотности тока 19 А/дм² выделение водорода прекращается и одновременно с этим происходит скачок потенциала.

На аноде начинается новый электрохимический процесс:



Визуально наблюдать образование окиси цинка не удается, т. к. она тут же растворяется в фосфорной кислоте с образованием фосфатов. На этой стадии процесса становится возможной электрополировка без газовой выделенной. Вследствие высокой агрессивности электролита эта стадия процесса весьма неустойчива и поэтому осуществить электрополировку цинка без газовой выделенной очень трудно.

В растворе фосфорной кислоты уд. в. 1,1 не удается достигнуть хорошего качества полировки, так как поверхность анода покрывается фосфатами цинка, которые, очевидно, плохо растворяются в разведенной фосфорной кислоте. Иначе идет процесс в более концентрированной фосфорной кислоте.

В растворе фосфорной кислоты уд. в. 1,5 выделение твердых фосфатов на аноде, в большинстве случаев, не наблюдается и процесс полировки цинка при высокой плотности тока в этом электролите ничем не отличается от процесса полировки меди в фосфорной кислоте.

Так же как и в случае электролитической полировки меди, скачок потенциала связан с концентрацией кислоты и ионов металла в электролите. Увеличение концентрации кислоты приводит к увеличению вязкости электролита, что создает благоприятные условия для более быстрого накопления ионов цинка около анода при более низкой плотности тока.

Таким образом, как и в случае полировки меди, основным условием проведения процесса является возможно полное подавление микроэлектрохимического травления металла [5]. Это достигается здесь образованием вязкого околоанодного слоя электролита со сравнительно высоким сопротивлением продуктов анодного растворения и возникновением локальной пассивности.

Химическая полировка по своему механизму, очевидно, имеет много общего с механизмом электролитической полировки. Эта общность состоит прежде всего в необходимости подавления электрохимической неоднородности металла, которая проявляется в том, что различные кристаллические элементы поверхности растворяются с разной скоростью. В концентрированной азотной кислоте происходит своеобразная пассивация цинка за счет образования очень тонкой окисной пленки на поверхности металла и жидкой пленки на границе металл — кислота. Эта жидкая пленка имеет пониженную химическую активность. В первые секунды после погружения образца в кислоту происходит растравливание поверхности металла. На поликристаллических образцах цинка, на этой стадии процесса выявляется микроструктура; на монокристаллах также наблюдается незначительное, равномерное растравливание.

В этот начальный промежуток времени около поверхности металла создается вязкий слой продуктов растворения, который в дальнейшем предохраняет металл от неравномерного растворения. В этих условиях микровыступы будут, очевидно, иметь преимущество для более интенсивного растворения, так как к ним облегчен доступ молекул кислоты.

Незначительное разбавление кислоты водой препятствует образованию аккого слоя и полировка поликристаллического цинка стано-

вится невозможной. Перемешивание электролита образцом обеспечивает равномерное и достаточно интенсивное удаление продуктов растворения, что дает возможность избежать выпадения в осадок продуктов растворения, а жидкая пленка при этом остается тонкой. Кроме того, перемешивание не дает возможности задерживаться пузырькам газа на полируемой поверхности.

Особенно хорошо поддаются химической полировке цинковые монокристаллы, так как в этом случае мы имеем дело с более однородной поверхностью.

Выводы

1. Найдены условия электролитической полировки цинка в растворах фосфорной кислоты.
2. Показана общность механизма электролитической полировки цинка и меди в растворах фосфорной кислоты.
3. Установлена возможность химической полировки цинка в концентрированной азотной кислоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Попилов. Технология электрополирования металлов. Машгиз, 1953; Г. С. Воздвиженский, ЖТФ, 18, 3, 403 (1948); В. А. Дмитриев, ЖПХ, 27, 8 (1954); А. Т. Ваграмян и А. П. Попков, ДАН, 102, 3, 547 (1955).
2. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская Изв. Каз. филиала АН СССР, серия хим. наук, № 2, 45 (1955).
3. В. И. Лайнер. Электролитическая полировка и травление металлов, Машгиз, 1947.
4. Ю. Камецкий, З. Замбура и З. Кубас. Бюллетень Польской Академии наук, отд. III, т. II, № 6, 285 (1954).
5. С. И. Кричмар и В. П. Галушко. ЖФХ, 30, 3, 577 (1956).

О. И. Авдеева, Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОПОЛИРОВОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

В ряде работ [1] было показано, что процесс анодного растворения металла связан с текстурными изменениями, вызванными в нем различными приемами обработки. В отношении алюминия известно, что предварительное текстурирование при анодном окислении способствует получению менее пористых пленок [2]. Изучено также поведение алюминиевых монокристаллов при анодной поляризации [3]. В настоящем сообщении публикуются некоторые данные по анодному поведению алюминия в электрополировочном электролите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследования служил алюминий марки А-00. Из него изготавливались образцы прокаткой, отжигом и рекристаллизацией (монокристаллы). Отжиг проводился сначала при 500°С в течение 1 часа; далее образец растягивался (на 4%) и вторично отжигался при той же температуре в течение 7 часов. В результате такой обработки были получены крупнокристаллические образцы алюминия со средней величиной кристаллов приблизительно 10 мм².

Рентгеноструктурным анализом* было установлено, что холоднокатанные образцы имеют отчетливо выраженную текстуру проката [4], в отожженных образцах сохранились лишь незначительные следы текстуры. Монокристаллы алюминия были выращены методом рекристаллизации.

Анодное растворение образцов производилось в электролите следующего состава: 65% H₃PO₄, 17,5% CrO₃, 17,5% H₂O (в весовых процентах) [5] при температуре 80°С и анодной плотности тока в интервале 0,1—90 А/дм². Объем электролита 1 литр. Катод из нержавеющей стали. Отношение площадей анодов и катодов: при плотности тока выше 0,1 А/дм² 1 : 80, при плотности тока 0,1 А/дм² 1 : 8.

В ходе исследования определялись: качество поверхности, статические потенциалы и их изменение во времени, анодный выход металла по току.

Качество поверхности оценивалось по „отражательной способности“ [6].

Статические потенциалы измерялись компенсационным методом с помощью потенциометра ППТВ-1. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Для исследования анодного выхода металла по току последовательно с ванной включался медный кулометр. При расчете выхода

* Выполнен мл. научн. сотр. В. А. Христофоровым.

по току принималось, что алюминий растворяется в виде трехвалентных ионов.

На рис. 1 приведены данные, показывающие зависимость отражательной способности образцов от плотности тока.

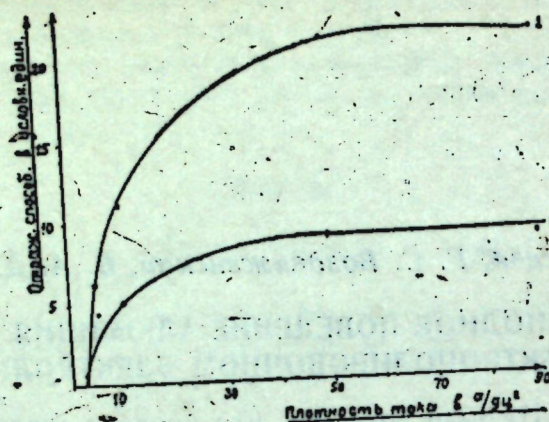


Рис. 1. 1 — прокатанный образец, 2 — отожженный.

Как показывают приведенные данные, разница в качестве поверхности после анодной обработки имеет место в широком диапазоне плотностей тока. Повышение плотности тока оказывает благоприятное влияние на качество поверхности как текстурированных, так и отожженных образцов, но для текстурированных образцов это влияние больше.

Измерение статических потенциалов производилось на образцах, которые либо обрабатывались шлифовальной бумагой и обезжиривались, либо только обезжиривались. На рис. 2 представлены резуль-

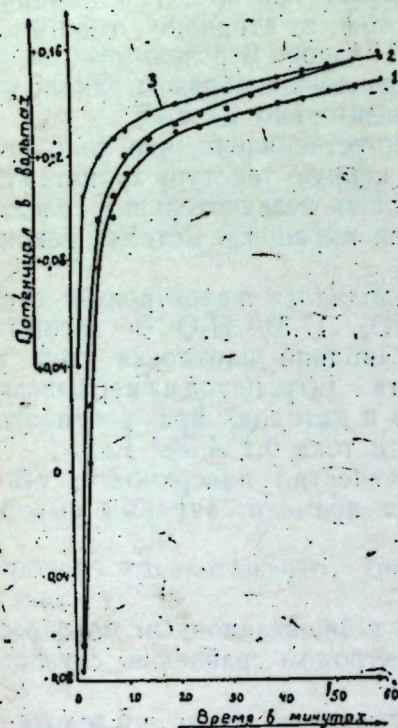


Рис. 2. 1 — отожженный образец, 2 — прокатанный, 3 — монокристаллический.

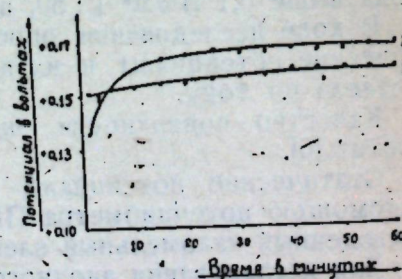


Рис. 3. 1 — отожженный образец, 2 — прокатанный.

таты измерений потенциалов образцов с предварительной обработкой шлифовальной бумагой, на рис. 3 — без этой обработки.

Приведенные кривые построены по средним значениям из трех измерений. Для шлифованных образцов в первые 5 минут статический потенциал очень быстро изменяется и переходит из области отрицательных значений в область положительных значений, а далее в этой области меняется уже незначительно, постепенно возрастаю.

Для нешлифованных образцов значения потенциала все время находятся в положительной области и возрастают незначительно.

Разница в потенциалах текстурированных и отожженных образцов за 10 минут в первом случае больше, чем во втором.

Результаты определения анодного выхода металла по току представлены на рис. 4.

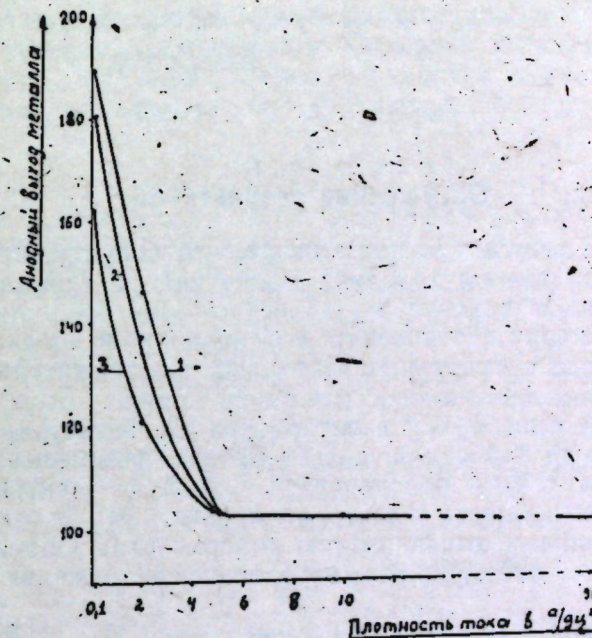


Рис. 4. 1 — отожженный образец, 2 — прокатанный, 3 — монокристаллический.

Анодный выход металла по току при плотности тока в пределах 5—90 А/дм² на отожженных, холоднокатанных и монокристаллических образцах почти одинаков и достигает 100%. При плотности тока меньше 5 А/дм² выход по току выше 100% и зависит от состояния металла. Разница в выходах отожженного, текстурированного и монокристаллического алюминия составляет ~10%.

На рис. 5 представлены результаты изучения анодного выхода металла по току при поляризации холоднокатанного алюминия током $D_a = 0,1$ А/дм². С увеличением времени поляризации выход металла увеличивается почти линейно и через 14 часов достигает 235%.

Многочисленные опыты химического растворения алюминия в данном электролите при температуре 80°С показали, что оно не превышает 100 мг/м² в час, что по литературным данным [7] соответствует состоянию металла, устойчивому в коррозионном отношении. Изучение анодного растворения холоднокатанного алюминия в электролите состава: 60% H₃PO₄, 20% CrO₃, 20% H₂O (в весовых процентах) дало аналогичные результаты по анодному выходу металла и по отражательной способности.

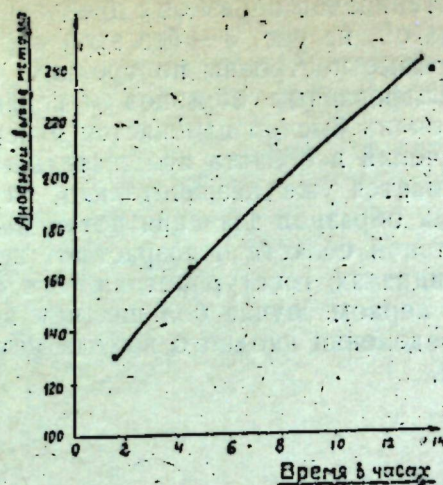


Рис. 5.

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что структурные изменения в алюминии, вызванные холодной прокаткой и термической обработкой, оказывают влияние на качество электрополированной поверхности, величину статических потенциалов и на анодный выход металла. Влияние структурных изменений на отражательную способность электрополированного алюминия может быть объяснено аналогично уже описанному в литературе [6]. Текстурирование, вызванное холодной прокаткой, делает металл физически более однородным и тем самым обеспечивает большую электрохимическую однородность в процессе электрополировки. Это в свою очередь приводит к лучшему выравниванию поверхности. Очевидно, сказываются здесь и создающиеся внутренние напряжения и величина зерна.

Для алюминия, как и для других металлов [8], наибольшая разница в статических потенциалах, вызванная текстурными изменениями, наблюдается в первые 5—10 минут. Далее разница уменьшается и достигает значений того же порядка, как и для меди [8]. Обработка поверхности алюминия шлифовальной бумагой вносит более или менее однообразные изменения в поверхностный слой металла, но однако разница в потенциалах монокристаллического, холоднокатаного и отожженного образцов остается. Большая разница между статическими потенциалами образцов, обработанных шлифовальной бумагой, по сравнению с необработанными образцами объясняется, очевидно, не только текстурными изменениями, но и разницей в скоростях пассивации.

У образцов, обработанных шлифовальной бумагой, в первые 10 минут имеет место резкий скачок потенциала в положительную сторону. У необработанных образцов в случае отжига скачок отсутствует, в случае проката он очень незначителен. В первом случае, очевидно, может иметь место процесс пассивации алюминия в электрополировочном электролите, а во втором он отсутствует или имеет малое значение, так как поверхность уже окислена. Значение анодного выхода металла по току (более 100%), а также его изменение во времени при поляризации указывает на то, что кроме анодного растворения имеет место и саморастворение [9]. Наличие отрицательного дифференц-эффекта в данных условиях связано, очевидно, с тем,

что при анодной поляризации имеет место нарушение защитной пленки на алюминии. Не исключена также возможность, что при некоторых плотностях тока алюминий растворяется не только в виде трехвалентных ионов, но и в форме ионов другой валентности [10]. В исследуемом электролите, в случае образования ионов алюминия низшей валентности, они будут окисляться до трехвалентных ионов с одновременным восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный.

Обнаруженная нами зависимость анодного выхода металла от предварительной механической обработки уже обсуждалась на примере меди [6].

Выводы

1. Показана зависимость качества электрополированной поверхности и статических потенциалов алюминия от структуры металла.
2. Показано, что при низких плотностях тока (ниже 2 A/dm^2) анодный выход металла по току значительно больше 100%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Воздвиженский и В. А. Дмитриев. ДАН, 66, 227 (1947).
2. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев. Авторское свидетельство № 8096; 10. 1. 1949.
3. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев. ЖФХ, 25, 547 (1951).
4. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев. Известия КФАН СССР, сер. химич. наук, 1950, 1, 63.
5. А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев. Труды КХТИ, 1950, 15, 22.
6. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев. Вестник машиностроения, 1950, № 2.
7. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Т. Н. Гречухина. ДАН, 72, 311 (1950).
8. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Т. Н. Гречухина, ЖФХ, 25, 87 (1951).
9. Б. В. Щиголов, Г. В. Акимов, ДАН, 100, 499 (1955); Т. Mitasawa, J. Electrochem. Soc. Japan, 24, 18 (1956).
10. C. I. Walton. Trans. Elect. Soc. 85, 239 (1944).
11. Камия, Karky, 24, № 1, 42 (1954) (Япон.). Цитировано по РЖ Химия 4, 1956 (реф. № 11653).
12. Н. С. Ахметов, Г. С. Воздвиженский, И. М. Новосельский. Труды КХТИ, 1957, 22 (в печати).
13. Ч. С. Баррет. Структура металлов. Металлургиздат, Москва, 1948, 492.
14. О. И. Авдеева, Г. С. Воздвиженский. См. настоящий сборник.
15. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская. Известия КФАН СССР, 1955, 2, 47.
16. Г. В. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд. АН СССР Москва — Ленинград, 1945.
17. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев. ДАН, 66, 227 (1949).
18. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук. ДАН 108, 299 (1956). Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук. См. настоящий сборник.
19. В. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд. иностранной литературы. Москва, 1954, стр. 289.
20. M. Hoch, H. L. Johnston. Amer. Chem. Soc. 76 № 9, 2560 (1954).
21. P. Brouillet, I. Epelboin, M. Froment. C. R., 239, 1795 (1954).
22. I. Epelboin. Zeitschrift für Elektrochemie, 59, 689 (1955).



Проф. ЛЕВ ГЕРМАНОВИЧ БЕРГ

ЛЕВ GERMAHOBIЧ BEPГ

(К 60-летию со дня рождения)

Исполнилось 60 лет со дня рождения и 38 лет научной, педагогической и общественной деятельности Льва Германовича Берга — заведующего лабораторией физической химии Химического института имени А. Е. Арбузова Казанского филиала Академии наук СССР и заведующего кафедрой неорганической химии Казанского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета имени В. И. Ульянова-Ленина.

Л. Г. Берг родился 18 (31) мая 1896 года в г. Казани. В 1915 г. Л. Г. оканчивает коммерческое училище и в том же году поступает в Казанский зооветеринарный институт. Обучаясь в институте, Л. Г. проявляет большой интерес к химическим наукам, посещает в качестве вольнослушателя занятия на физико-математическом факультете Казанского государственного университета (по химическому циклу). Получив в 1919 г. диплом ветеринарного врача, Л. Г. обладал и квалификацией химика. Любимой науке Л. Г. посвятил всю свою дальнейшую деятельность.

Л. Г. Берг, как химик, сформировался под влиянием научных идей прославленной казанской химической школы. Непосредственным его научным наставником был профессор А. Я. Богородский. Круг научных интересов последнего был весьма широк, однако едва ли не основное место в нем занимала химия солей. На кафедре неорганической химии исследовались, главным образом препаративным методом, разнообразные соли, причем ключом к этим исследованиям была "теория химических форм" Ф. М. Флавицкого — предшественника А. Я. Богородского.

В 1918 году Л. Г. Берг был назначен сверхштатным лаборантом, а вскоре и ассистентом кафедры неорганической химии Ветеринарного института. Здесь Л. Г. Бергу было поручено исследовать условия получения безводного хлорноватокислого лития и его гидратов. Молодой исследователь отлично справился с задачей. Он показал, что, кроме безводного хлората лития, может быть получен гидрат с соотношением числа молекул соли и воды 3:1. Мнение предшествовавших исследователей об образовании гидрата с соотношением 2:1 было отвергнуто.

В дальнейшем исследования были продолжены, и Л. Г. сообщает о выделении, в определенных условиях, еще двух гидратов — с соотношением 1:1 и 1:3. Но и этим исследование не завершается. В связи с работой американских химиков, давших в 1927 г. диаграмму растворимости хлората лития, Л. Г. проводит термический анализ системы вода — хлорат лития, используя для этой цели регистрирующий пирометр системы акад. Н. С. Курнакова. Отметим, что в этой работе Л. Г. впервые имеет дело с пирометром, который с тех пор

становится неизменным и любимым его оружием в самых разнообразных исследованиях. Эта работа положила начало сотрудничеству Л. Г. Берга с академиком Н. С. Курнаковым, определившему дальнейшую научную судьбу молодого ученого. Уже первые работы Л. Г. обратили на себя внимание. За них Л. Г. Берг был удостоен премии им. М. Г. Кучерова Русского физико-химического общества.

В 1931 г., по приглашению акад. Н. С. Курнакова, Л. Г. переходит на работу в лабораторию Общей химии АН СССР (Ленинград) (в дальнейшем Институт общей и неорганической химии АН СССР в Москве). Атмосфера ведущего химического учреждения Академии наук, постоянное общение с академиком Н. С. Курнаковым — выдающимся химиком, основателем крупнейшей научной школы, сотрудничество с многими учеными, работавшими в различных отраслях химии, минералогии, металловедения, химической технологии и т. д. — все это создало весьма благоприятные условия для дальнейшего развития деятельности Л. Г.

Тем не менее нетрудно в работах Л. Г. тридцатых годов отметить идейную преемственность по отношению к исследованиям, проводимым на кафедре проф. А. Я. Богородского. Л. Г. под руководством акад. Н. С. Курнакова приступает к изучению пермутитов. Основные результаты этого исследования заключаются в утверждении наличия в составе пермутита определенного соединения, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, способного образовывать твердые растворы с SiO_2 или полисиликатом натрия, причем весь натрий, связанный в виде алюмосиликата, может обратимо замещаться на кальций; вода в пермутите носит цеолитный характер. В дальнейшем Л. Г. продолжил исследования пермутитов, изучил потенциометрическим методом стойкость свободных алюмокремневых кислот, выяснил, что они не могут быть получены при pH ниже 4,5. Были проведены также опыты получения хромосиликатов, которые оказались более устойчивыми.

Одновременно Л. Г. проводит также исследования растворимых солей. Совместно с А. В. Николаевым он разрабатывает физико-химические основы метода очистки поташа и пути рациональной ее организации. Несколько работ Л. Г. посвящены исследованию системы $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. Были впервые найдены, кроме двух ранее известных, новые три двойные соли, образованные двузамещенным и однозамещенным фосфатами калия.

В дальнейшем Л. Г., совместно с Г. Б. Бокий, провел детальное химическое, кристаллографическое и кристаллооптическое исследование двойных солей, образованных кислыми ортофосфатами, в результате чего дано подробное их описание. Исследования Л. Г. оказали большую помощь промышленности. На заводе им. Карпова, где ранее с большим трудом изготовлялся безводный двузамещенный фосфат, перешли на производство тригидрата. Это резко повысило производительность, и, главное, позволило получать соль высокой чистоты из сырья, не подвергавшегося специальной очистке. Л. Г. в буквальном и переносном смысле дал затравку для этого нового производства. Одновременно Л. Г. провел исследования кривых нагревания различных фосфатов калия, в том числе и упоминавшихся двойных солей.

Эти исследования лишь раз показали Л. Г. Бергу, какие большие возможности для исследования химических превращений, для определения фазового состава сложных смесей дает метод кривых нагревания. В дальнейшем Л. Г. сосредоточивает свое внимание на разработке химических приложений этого метода, на всевозможном усовершенствовании методики. Под общим руководством Н. С. Курнакова, совместно с А. В. Николаевым и Е. Я. Роде, Л. Г. Берг

разрабатывает некоторые теоретические и экспериментальные основания методики кривых нагревания. Эта методика получает новое наименование „термография“, которое сразу же приобретает права гражданства. Разработанные методы Л. Г. широко применяются к исследованию природных солей, образцы которых были отобраны во время экспедиционных работ в районах соляных озер Северного Прикаспия, куда Л. Г. выезжал дважды с большой группой сотрудников Института общей и неорганической химии АН СССР (ИОНХ).

Наряду с исследовательской работой, Л. Г. в эти годы ведет и педагогическую работу, читает с 1935 г. лекции в Институте народного хозяйства им. Плеханова, а затем — в Авиационном институте и Московском геолого-разведывательном институте. В 1936 г. Л. Г. Бергу была присвоена, без защиты диссертации, ученая степень кандидата химических наук.

Л. Г. Берг много внимания уделяет разработке новых аналитических методов. При этом он прежде всего стремится развивать термографию, как метод качественного, а затем и количественного фазового анализа.

К 1940—1941 гг. Л. Г. уже имел полную возможность подытожить и обобщить большой и целеустремленно накопленный материал в области применения термографии. Результатом этой работы явилась докторская диссертация „Термография, как метод физико-химического анализа“. В 1943 году Л. Г. была присвоена ученая степень доктора химических наук.

Годы Великой Отечественной войны (1941—1945) были для Л. Г. временем интенсивной и плодотворной научной работы. В условиях эвакуации, в Казани, Л. Г. выполняет ряд исследований, представляющих принципиальный научный интерес, а также имеющих большое прикладное значение.

Совместно с В. Я. Аносовым Л. Г. обосновывает термографический метод определения тепловых эффектов реакций, в частности теплот дегидратации. В связи с этим Л. Г. специально рассматривает вопрос об измерении площадей на термограммах для количественных расчетов и определения теплот реакций.

Заслуживает внимания опыт приложения термографии в качестве новой методики геологической документации при бурении скважин на нефть. Соответствующая работа, выполненная Л. Г. Бергом совместно с В. А. Долицким в районе „Второго Баку“, была в 1944 г. премирована Наркоматом нефтяной промышленности.

Термографическим методом изучает Л. Г. процесс диссоциации доломита. Этим было положено начало обширным исследованиям доломита. В 1949 г. Л. Г. Бергу совместно с П. П. Будниковым и С. А. Кржеминским было выдано авторское свидетельство на новый способ обжига этого минерала.

В годы войны Л. Г. много работает по проблеме химического укрепления грунтов. Эти работы, начатые еще до 1941 года, получают важное значение в связи с задачей создания бассейнов-хранилищ, непроницаемых для воды и для нефтепродуктов. Л. Г. выезжает в районы Средней Азии для проведения полевой проверки рекомендованных методов.

В связи с проблемой придания водонепроницаемости грунтам Л. Г. изучает вопросы защиты гипса от растворения, переотложения гипса и другие, что, по-видимому, и определило его интерес к геохимии и кристаллохимии этого минерала. В дальнейшем за работу „Систематизация и анализ существующих данных о природе гипса и его модификации“ Л. Г. Берг был награжден в 1949 году премией Всесоюзного научного инженерно-технического общества силикатной промышленности.

В годы войны Л. Г. многое сделал для распространения термографических методов в практику химических, геологических, металлургических и других исследований. Этой цели содействовало написанное совместно с Г. Г. Цуриновым руководство „Пирометр Курнакова“ и в особенности книга „Термография“ Л. Г. Берга, А. В. Николаева и Е. Я. Роде, явившаяся по существу первой в отечественной и мировой литературе монографией по данному вопросу. Изданная в условиях военного времени, книга быстро стала библиографической редкостью.

Большая работа Л. Г. в эти годы была отмечена награждением его медалью „За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг.“.

После возвращения из эвакуации Л. Г. активно участвует в работах по внедрению термографической методики в исследовательскую практику ряда московских институтов и лабораторий. В результате появляются работы по исследованию фазового состава накипей, применению термографии к изучению процессов старения сплавов и другие. Следует отметить, что термографическое исследование старения сплавов впервые позволило совершенно четко различать состояние сплавов и судить о протекании процессов, характеризующих разные состояния; изучать влияние таких важнейших методов термической обработки металлов, как их закалка и отжиг.

Одновременно Л. Г. ведет и педагогическую работу, читая курс галургии в Московском институте тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. В 1947 г. Л. Г. утвержден в ученом звании профессора.

В результате всестороннего овладения термографической методикой и детального изучения процессов термического разложения, нередко сопровождающихся выделением газов или паров воды, Л. Г. приходит к мысли о возможности разработки нового метода качественного и количественного фазового анализа. Этот метод заключается в определении температуры, при которой происходит газовыделение, и измерении объема выделяющихся газов, поскольку он эквивалентен содержанию в смеси исследуемой фазы. Для экспериментального осуществления работы по этому методу Л. Г. сконструировал несколько типов газовых бюреток, в том числе автоматических.

Из других работ, выполненных Л. Г. в ИОНХ в эти годы, следует отметить разработку скоростного метода термического анализа; изучение влияния механического давления (до 6000 атм) на реакции между солями в твердом состоянии. Л. Г. разрабатывает термографический анализ при повышенных давлениях, позволяющий получать термограммы образцов при давлении до 45 атм., и с помощью этой методики — оригинальный способ определения давления диссоциации.

Летом 1950 г., по приглашению Казанского филиала АН СССР, Л. Г. Берг переезжает в Казань на должность заведующего сектором (лабораторией) физической химии. Имевшиеся в то время штат и оборудование лаборатории позволили Л. Г. в короткий срок развернуть исследования с применением газоволюметрической и термографической методики. Быстро продвинулась разработка газоволюметрического метода анализа.

Конструируются новые типы автоматической газовой бюретки. Уже в марте 1951 года Казанский филиал докладывал Президиуму АН СССР о разработанных методах скоростного фазового анализа. Газоволюметрическим методом заинтересовались многие учреждения. При содействии Л. Г. было изготовлено до 15 шт. автоматических бюреток для различных лабораторий. Одна бюретка была подарена

25-й экспедиции Гидропроекта, работавшей на Куйбышевгидрострое. Л. Г. сам отвез бюретку на стройку, и уже в августе 1951 г. из Куйбышевской экспедиции сообщали: „Преимущества газовой бюретки очевидны и состоят прежде всего в том, что она проста в обращении и что скорость производства определений в несколько раз больше чем другими способами“. В 1952 г. вышло в свет практическое руководство Л. Г. Берга по скоростному количественному фазовому анализу, изданное Академией наук СССР.

В работах Л. Г. и его лаборатории термографическая и газоволюметрическая методики органически связаны друг с другом. В этом отношении показательна разработка регистрации хода газовыделения, наряду с температурными кривыми, на пирометре Курнакова.

В Казани Л. Г. продолжает детальное исследование процесса термического разложения доломита. Здесь термография применена не только для исследования самого хода процесса в различных условиях, но и как метод фазового анализа продуктов разложения путем снятия кривых нагревания гидратированных образцов полученного каустического доломита.

Были исследованы — так же термографическим способом — продукты, образующиеся при получении магнезиальных цементов, в частности доломитового. По инициативе Л. Г. был проведен опытно-промышленный обжиг доломита в напольной и шахтной печах, в результате чего был получен вяжущий материал высокого качества.

В целях уточнения количественной термографии и термографической калориметрии, Л. Г. подвергает анализу способы расчетов по термограммам, выясняет влияние некоторых факторов на характер термографической записи. Л. Г. разрабатывает термографический метод определения давления паров индивидуальных жидкостей и растворов. Дальнейшее усовершенствование получило термографирование под давлением, охватив область от 10 мм до 100 атм.

По инициативе Казанского филиала АН СССР и при руководящем участии Л. Г. Берга было подготовлено и проведено в Казани 18—22 июня 1953 г. Всесоюзное совещание по термографии. С основным докладом „Современное состояние термографии и пути ее развития“, а также с рядом сообщений о выполненных исследованиях выступил Л. Г. Участники совещания отметили большой вклад Л. Г. в дело развития термографии.

С осени 1953 года Л. Г. работает в Казанском университете им. В. И. Ульянова-Ленина, где заведует кафедрой неорганической химии, читает лекции по неорганической химии и по термографии. Л. Г. экспериментирует в области синтеза минералов методом диффузии; ему удалось получить такие минералы как малахит, азурит, крокоит и др. Однако основную работу Л. Г. продолжает вести в Казанском филиале Академии наук СССР.

Новое развитие получают исследования по газоволюметрии. Наряду с дальнейшим усовершенствованием аппаратуры, Л. Г. последовательно расширяет круг определений, проводимых газоволюметрическим методом. Газоволюметрия с успехом применяется не только как метод фазового анализа, но и для проведения разнообразных химических анализов. Разрабатывается газоволюметрическая методика определения углерода, водорода и азота в органических веществах, простой и быстрый способ нахождения содержания примеси влаги во многих органических веществах. Исследования выполнялись в тесном содружестве с работниками Казанской фабрики киноплёнки.

Л. Г. изучает возможность применения газоволюметрии в количественном неорганическом анализе, в первую очередь — катионов I и II аналитических групп. На основе этих результатов был

разработан газоволюметрический анализ карбонатных пород. Работам по газоволюметрии посвящен отдельный выпуск Трудов Казанского филиала Академии наук СССР.

Л. Г. значительное внимание уделяет популяризации разрабатываемых методов. Список научных работ Л. Г. включает свыше 100 названий.

Л. Г., как ученый, весьма популярен. Его хорошо знают и часто обращаются к нему за советами, многие и многие химики, геологи, технологи, имеющие дело с термографией, химическими анализами и интересующиеся усовершенствованием производственных методов.

Многое делает Л. Г. и для подготовки молодых научных кадров. Десятки студентов специализировались под руководством Л. Г. в области галургии, физико-химического анализа и термографии. Под его руководством кандидатами химических наук стали И. Н. Лепешков, А. А. Кот, В. Н. Свешникова, А. С. Сулейманов, Л. М. Громакова, Л. А. Кузнецова, К. С. Чернова.

За долголетнюю и безупречную службу Л. Г. Берг в 1953 г. награжден орденом Ленина, в 1956 г. удостоен почетного звания заслуженного деятеля науки Татарской АССР.

Свое шестидесятилетие Л. Г. встречает полный энергии и творческих сил. Пожелаем ему дальнейших успехов в его плодотворной деятельности.

Б. Я. Тейтельбаум.

СОДЕРЖАНИЕ

А. Е. Арбузов и Ю. П. Китаев. О механизме реакции Э. Фишера и аномальном протекании ее	3
М. Ш. Ягфаров, Л. Г. Берг. Новый метод получения прямолинейного нагрева	27
М. Ш. Ягфаров, Л. Г. Берг. Принципиальные основы метода определения термических констант на основе термографии	31
Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина. Анодная поляризация в расплавах силикатов	37
Г. П. Дезидерьев, С. И. Березина. К вопросу об изучении концентрационной поляризации	41
Г. П. Дезидерьев. О работе анодов гальванических ванн	57
Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук. К вопросу о механизме растворения стали при анодной поляризации токами малой плотности	63
А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук. Химические процессы, сопровождающие растворение стали при анодной поляризации токами малой плотности	69
Г. С. Воздвиженский, А. И. Турашев. К вопросу о природе локальной пассивности при электролитической полировке меди	75
О. И. Авдеева, Г. С. Воздвиженский. Исследования системы: фосфорная кислота — хромовый ангидрид — вода в условиях проработки электрополировочных электролитов. 1. Химические и физико-химические свойства электрополировочных электролитов	87
О. И. Авдеева, Г. С. Воздвиженский. Исследование системы: фосфорная кислота — хромовый ангидрид — вода в условиях проработки электрополировочных электролитов. 2. Опыт электрополировки стали	95
Т. Н. Гречухина. Электроосаждение хрома на гранях медного монокристалла	101
В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская. К вопросу о механизме электролитической полировки меди	105
В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская. Некоторые вопросы механизма электролитической и химической полировки цинка	111
О. И. Авдеева, Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев. Анодное поведение алюминия в электрополировочном электролите	119
Б. Я. Тейтельбаум Лев Германович Берг (к 60-летию со дня рождения)	125