

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: П. Ф. АНТИПИН, А. А. БАЙКОВ, П. П. БУДНИКОВ, С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, И. В. ГРЕБЕНЩИКОВ, О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ (отв. ред.), М. А. КЛОЧКО (пом. отв. ред.), Н. И. НИКИТИН, А. Д. ПЕТРОВ, Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ, И. Н. ПЛАКСИН, М. Б. ПОПОВА (2-я пом. отв. ред.), А. Е. ПОРАЙ-КОШИЦ, С. А. ТОЛКАЧЕВ

ТОМ XIV

ВЫП. 7—8

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1941

ЛЕНИНГРАД

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗО-ХРОМ-АЛЮМИНИЙ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

И. И. Корнилов и И. И. Сидоришин

Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) и Коллоидо-электрохимический институт Академии Наук СССР

На основании исследования диаграммы равновесия тройной системы железо — хром — алюминий [1, 2, 3], проведенного авторами за последние 2—3 года, были предложены новые жароупорные, высокоомные сплавы № 1 и 2, обладающие хорошей химической стойкостью при высоких температурах. Исходя из преимущественных свойств безуглеродистых тройных сплавов, была разработана новая технология производства хромо-алюминиевых сталей [3] на основе применения безуглеродистых [4] лигатурных сплавов, получаемых алюмотермическим методом. Изучением жаростойкости тройных твердых растворов была доказана значительно более высокая стойкость указанных сплавов в атмосфере воздуха при температурах от 700 до 1400° по сравнению с существующими жаростойкими сталями.

На ряду с изучением жаростойкости представляло интерес изучение устойчивости тройных твердых растворов в кислотах и в атмосфере воздуха. Гомогенные в структурном отношении тройные твердые растворы железа, хрома и алюминия с разным процентным содержанием хрома и алюминия должны были обладать различной устойчивостью в кислотах. Этот вопрос представлял интерес для проверки высказанного Шейлем и Шульцем [5] положения, что по мере повышения содержания алюминия жаростойкость возрастает, а кислотостойкость, наоборот, падает. Нам казалось, что такого рода обобщение на основе изучения влияния соляной и серной кислот на эти стали не отражает действительного отношения однородных твердых растворов к кислотам. Нам представлялось, что наличие хрома и алюминия в тройных сплавах, образующих однородные твердые растворы, должно было вызвать в окислительных средах образование устойчивых защитных пленок, которые придавали бы пассивное состояние поверхности металла. Гомогенность структуры тройных сплавов, получаемых в результате резкого снижения содержания углерода в сплавах, предполагала отсутствие факторов для возникновения электрохимической, в особенности интеркристаллитной, коррозии.

Возможность широкого применения метода изготовления лигатурных сплавов из концентратов хромистой руды [6] и значительного удешевления в связи с этим стоимости вновь разработанных сплавов № 1 и 2 обеспечивает в настоящее время разрешение вопроса организации широкого производства этих высококачественных сталей-заменителей и внедрение их в различные отрасли народного хозяйства.

Высказанные выше соображения легли в основу настоящей работы по изучению коррозионной устойчивости тройных сплавов железо-хром-алюминий в кислотах и в атмосфере воздуха. Нами были проведены испытания на стойкость этих сплавов в соляной, серной и азотной кислотах различной концентрации и в атмосфере городского воздуха в зимнее и летнее время.

Первые же опыты по изучению стойкости железо-хром-алюминиевых сплавов в разбавленной соляной и серной кислотах показали, что все тройные твердые растворы с содержанием хрома до 30% и алюминия до 10% не являются устойчивыми в указанных кислотах, они быстро в них растворяются, и поэтому дальнейшие опыты в этом направлении были прекращены.

Изучение тех же сплавов в азотной кислоте различной концентрации показало другую картину — относительно высокую устойчивость значительного числа железо-хром-алюминиевых сплавов. В этом направлении работа была продолжена с целью получения результатов по сравнительной устойчивости различных сплавов в азотной кислоте. В качестве образцов были взяты, на ряду с железо-хром-алюминиевыми сплавами, ряд марок технических, нержавеющей сталей: чисто-хромистые — ЭЖ-1, ЭЖ-17, фуродит, хром-никелевые — ЭЯ-1 и ЭЯ-1Т.

Опыты были проведены в кипящей азотной кислоте различной концентрации: 25% ($d=1.55$), 50% ($d=1.32$) и 100% ($d=1.52$). Метод изучения кислото-

ТАБЛИЦА 1

Коррозионная стойкость железо-хром-алюминиевых сплавов в 50% кипящей азотной кислоте в сравнении с существующими нержавеющими сталями

Номер и марка стали	Химический состав, в %						Период испытания по 25 час, кипячения в каждом цикле. Потеря веса в г/м ² · час.				Состояние поверхности
	C	Si	Cr	Al	Прочие компоненты	I	II	III	IV		
28	0.04	0.29	10	3	—	1.64	1.72	1.84	1.8	Темная пленка	
23	0.04	0.40	11.6	5.85	—	2.3	2.13	2.0	1.87	Цвета побежалости	
301	0.03	0.26	11.8	10.6	—	1.61	2.03	2.51	2.59	"	
12	0.03	0.54	14.6	5.65	—	0.35	0.25	0.24	0.206	Торцы изъедены	
16	0.05	0.47	15.6	9.30	—	0.237	0.158	0.195	0.137	Цвета побежалости	
20	0.08	0.38	19.30	—	—	0.126	0.093	0.100	0.022	"	
110	0.04	0.45	20	10	—	0.050	0.040	0.035	0.034	Цвета побежалости	
4	0.03	0.13	24.5	1.5	—	0.101	0.092	0.07	0.04	Без изменений	
35	0.05	0.28	25	3	—	0.132	0.063	0.017	0.05	Цвета побежалости	
84	0.05	0.66	25	5	—	0.090	0.082	0.022	0.010	Без изменений	
21	0.04	0.45	25	9.5	—	0.274	0.132	0.080	0.053	"	
38, ЭИ-87	0.08	0.48	30	3.5	—	0.396	0.234	0.280	0.192	Темные пятна	
15	0.05	0.35	30	8.3	—	0.090	0.020	0.00	0.038	Без изменений	
1	0.06	0.31	39.8	—	—	0.185	0.006	0.051	0.037	Цвета побежалости	
121	0.03	0.44	37	6	—	0.096	0.048	0.023	0.019	Без изменений	
ЭЖ-1	0.1	0.45	13	—	Ni — 0.2	1.72	1.47	1.71	1.72	Темная пленка	
ЭЖ-3	0.35	0.23	13.8	—	Ni — 0.3	2.612	2.38	2.51	2.15	"	
Фехраль	0.2	1.0	13	4	—	2.06	6.17	8.56	8.27	Темнозеленая, изъеденная поверхность	
ЭЖ-17	0.07	—	16.8	—	Ni — 0.2	0.835	1.70	3.50	3.65	Цвета побежалости, торцы изъедены	
ЭЖ-22	0.15	0.19	22	—	Ni — 0.3	0.160	0.160	0.142	0.099	Цвета побежалости	
ЭЖ-26	0.07	—	26.8	—	Ni — 0.2	0.092	0.103	0.09	0.09	"	
ЭЯ-1	0.10	0.74	16.9	—	Ni — 8.8	0.206	0.119	0.157	0.166	Темная	
ЭЯ-1Т	0.10	0.8	17.6	—	Ni — 8.5 Ti — 0.75	0.280	0.220	0.180	0.161	"	
Сплав № 1	—	—	—	—	—	0.140	0.116	0.050	0.066	Без изменений	
" № 2	—	—	—	—	—	0.060	0.025	0.017	0.011	"	

стойкости был обычный — образцы выдерживались в колбе с обратным холодильником, содержащей кипящую азотную кислоту. Через определенный промежуток времени (через 25 час.) образцы вынимались, промывались чистой водой и после высушивания взвешивались.

Кислотостойкость была изучена за 100 час. (четыре цикла). Стойкость материала характеризовалась по потере веса в $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$ за каждый цикл.

Опытные материалы по сравнительному изучению коррозионных свойств тройных твердых растворов железо-хром-алюминий и существующих технических, нержавеющей сталей (хромистых, хром-никелевых) в азотной кислоте 50% концентрации сведены в табл. 1. В ней приводятся составы сталей, выплавленных по новому способу их изготовления, потеря веса в $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$ за четыре цикла и в последней графе краткая характеристика состояния поверхности.

На основе данных табл. 1 построены кривые потери веса различных сплавов за 4 изученных цикла. Диаграмма (рис. 1) относится к сплавам с содержанием 10—11% хрома при переменном количестве алюминия. Как видно из хода кривых тройных сплавов с 3, 6, 10% алюминия, алюминий в этом интервале в тройных сплавах несколько ухудшает коррозионную стойкость сплавов.

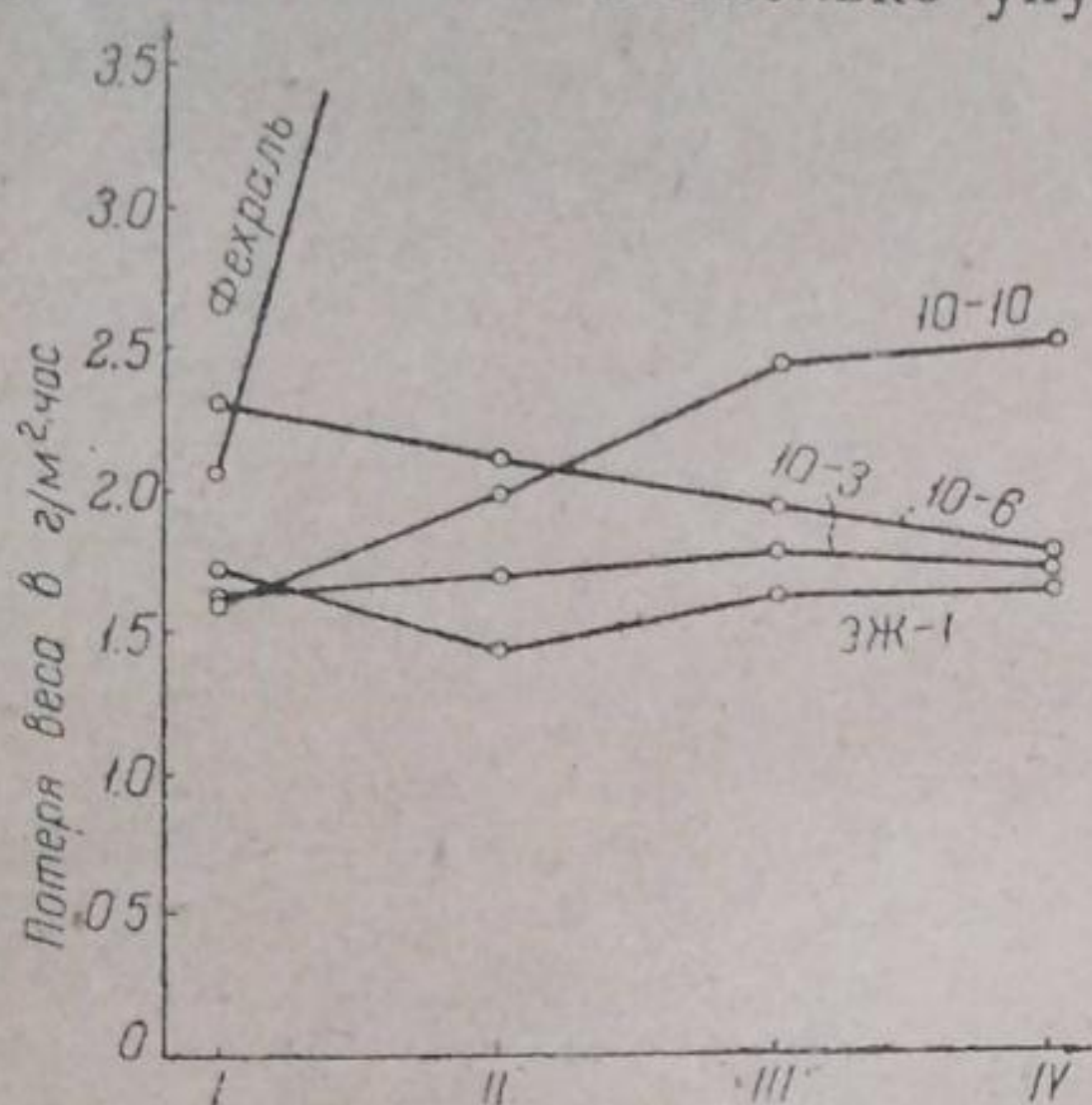


Рис. 1. Сплавы с содержанием 10—11% хрома при переменном количестве алюминия.

Сплавы с содержанием 20—23% хрома показывают, как видно из рис. 2, что прибавление алюминия заметно уменьшает потерю веса тройных спла-

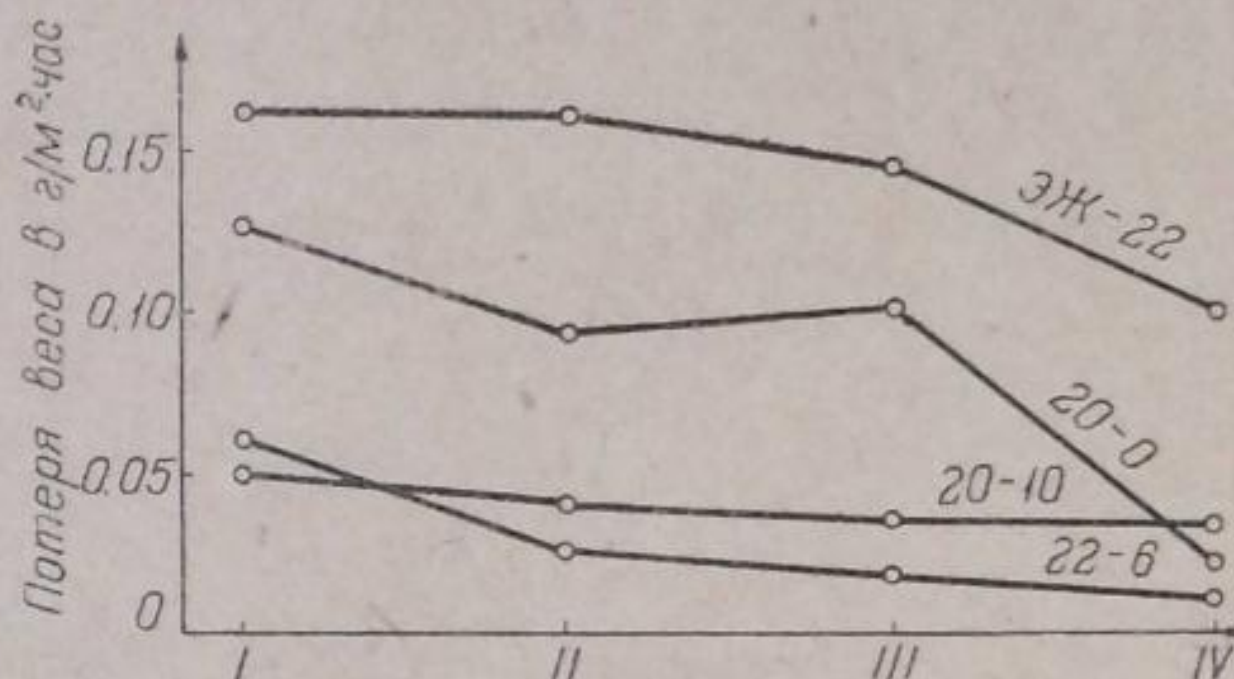


Рис. 2. Сплавы с содержанием 20—23% хрома.

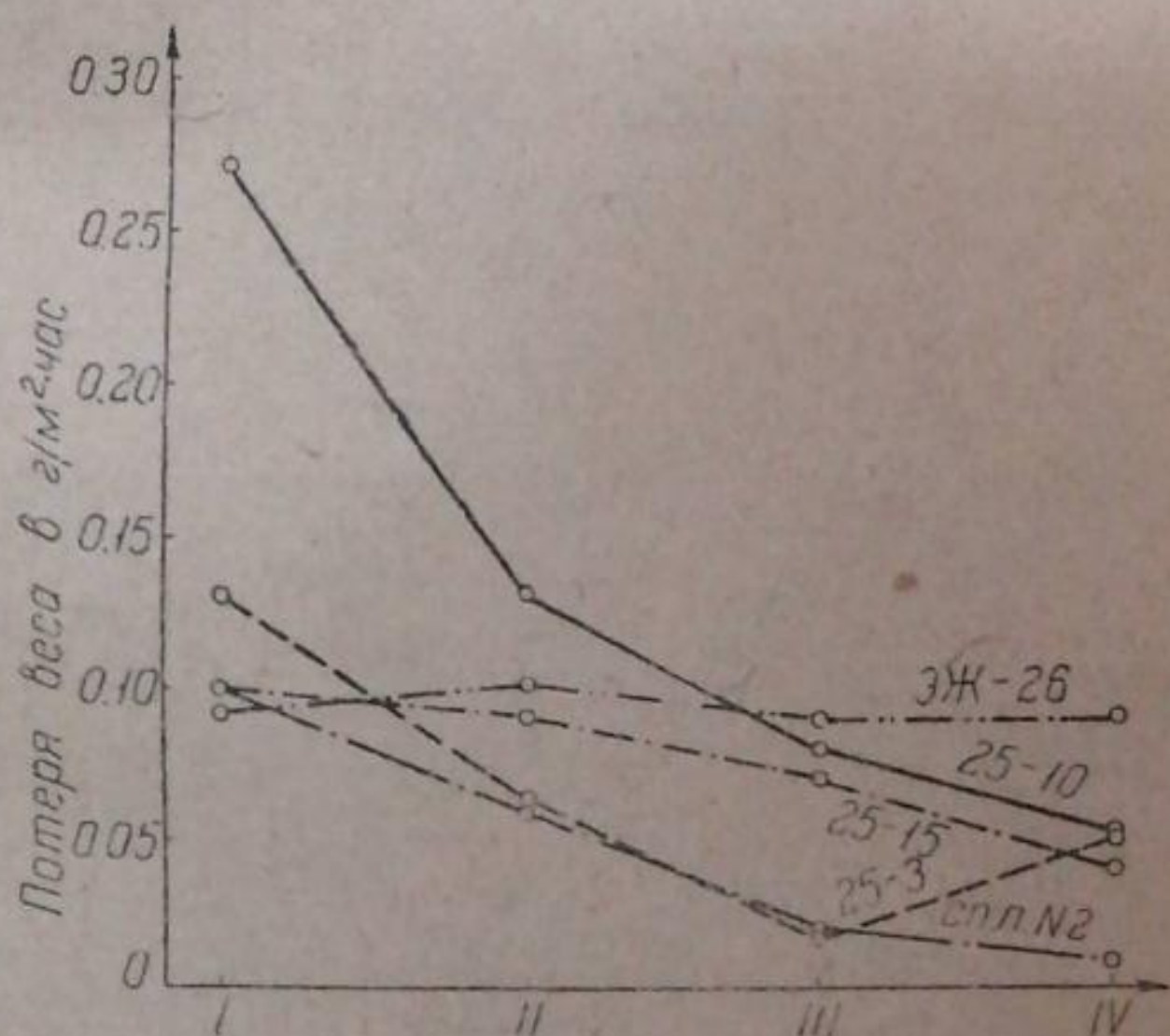


Рис. 3. Сплавы с содержанием 25—26% хрома.

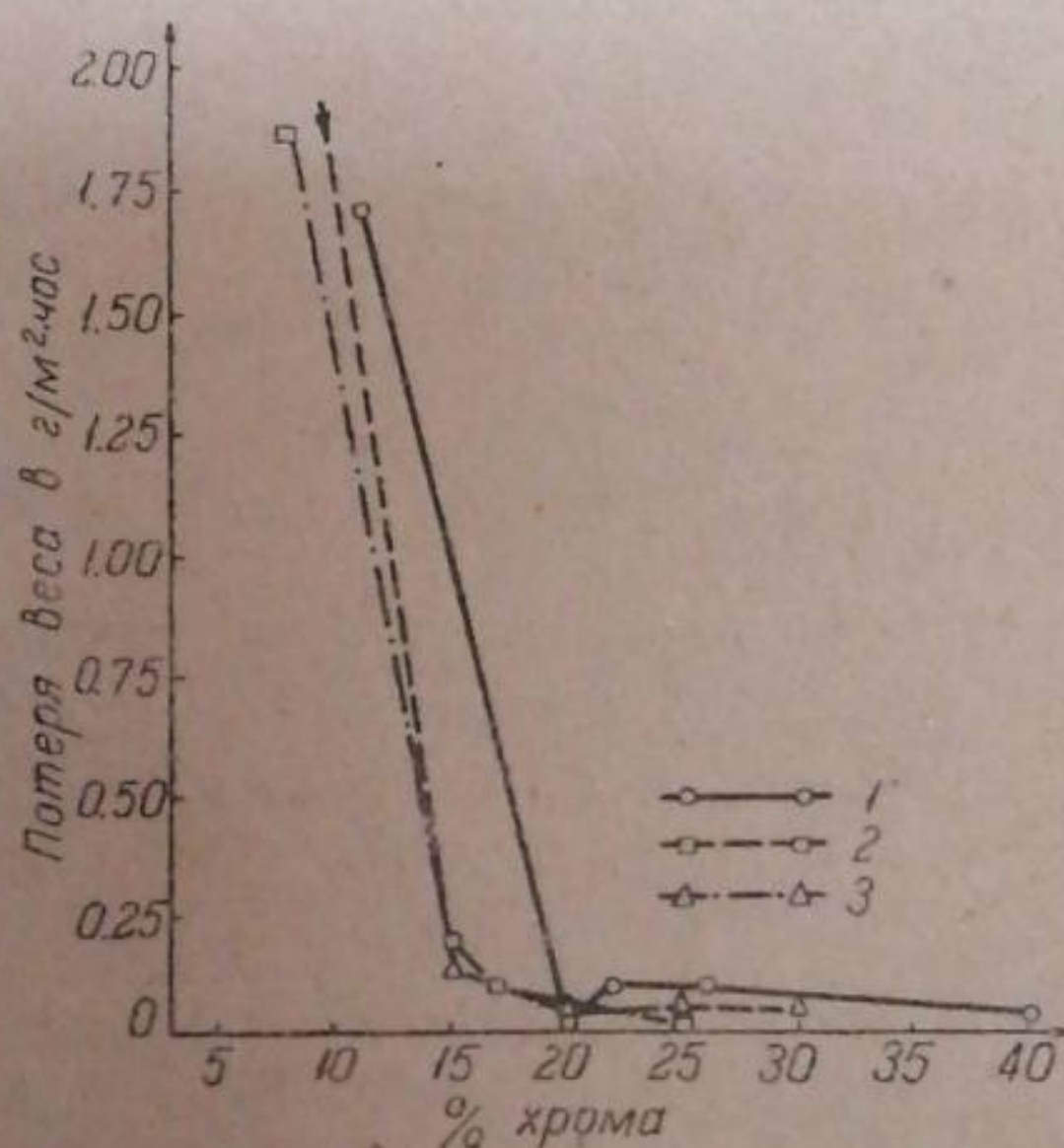


Рис. 4. Сплавы с содержанием от 10 до 40% хрома при содержании алюминия от 0 до 10%.
1 — 0% Al; 2 — 5% Al; 3 — 10% Al.

вов по сравнению как с безуглеродистым двойным хромистым сплавом с 20% хрома, так, в особенности, с технической хромистой сталью с 22% хрома и 0.15% углерода.

Такая же примерно закономерность наблюдается в сплавах с содержанием хрома 25—26% при переменном содержании алюминия. Прибавление алюминия до 5—6% увеличивает коррозионную стойкость сплава, а при содержании алюминия 10% потеря веса несколько возрастает (рис. 3).

Интересные результаты получаются при сравнении потери веса сплавов при переменном содержании хрома от 10 до 40% при постоянном содержании алюминия 0.5 и 10%. Как видно из диаграммы (рис. 4), сплавы с переменным содержанием хрома вне зависимости от содержания алюминия имеют характерное, резкое уменьшение потери веса в интервале содержания 15—17% хрома, где хромистые стали приобретают особое пассивное состояние. Прибавление алюминия в количестве 5 и 10% несколько отодвигает границу пассивного состояния в сторону более бедных хромом сталей, и в области пассивного состояния сплавов с содержанием хрома от 15—30% потеря веса делается значительно меньше, чем в чистых хромистых сталях.

Испытания в азотной кислоте 25 и 100% концентрации показали в принципе те же явления, которые наблюдаются при изучении коррозионных свойств в 50% кислоте. В этих условиях при содержании до 15—16% хрома и при переменном содержании хрома и алюминия пассивного состояния не наблюдается. Сплавы с содержанием хрома 20—30% и алюминия от 1 до 6% обладают лучшей коррозионной устойчивостью, чем чисто хромистые и хром-никелевые стали.

Следует обратить внимание на относительно низкую устойчивость фехраля и тройного сплава с 30% хрома и 3.5% алюминия, отвечающего составу заводского сплава типа хромаль. Плохая устойчивость последних двух заводских марок сталей (фехраля и хромалья) объясняется, по нашему мнению, их гетерогенной структурой.

Таким образом основным выводом следует считать, что алюминий в безуглеродистых тройных твердых растворах не уменьшает коррозионной стойкости, а наоборот, до известной концентрации (до 5—6%) заметно улучшает. Следовательно, можно было ожидать, что новые жароупорные, хром-алюминиевые, безуглеродистые стали № 1 и 2, разработанные нами на основе исследования диаграммы равновесия железо — хром — алюминий, должны обладать высокой

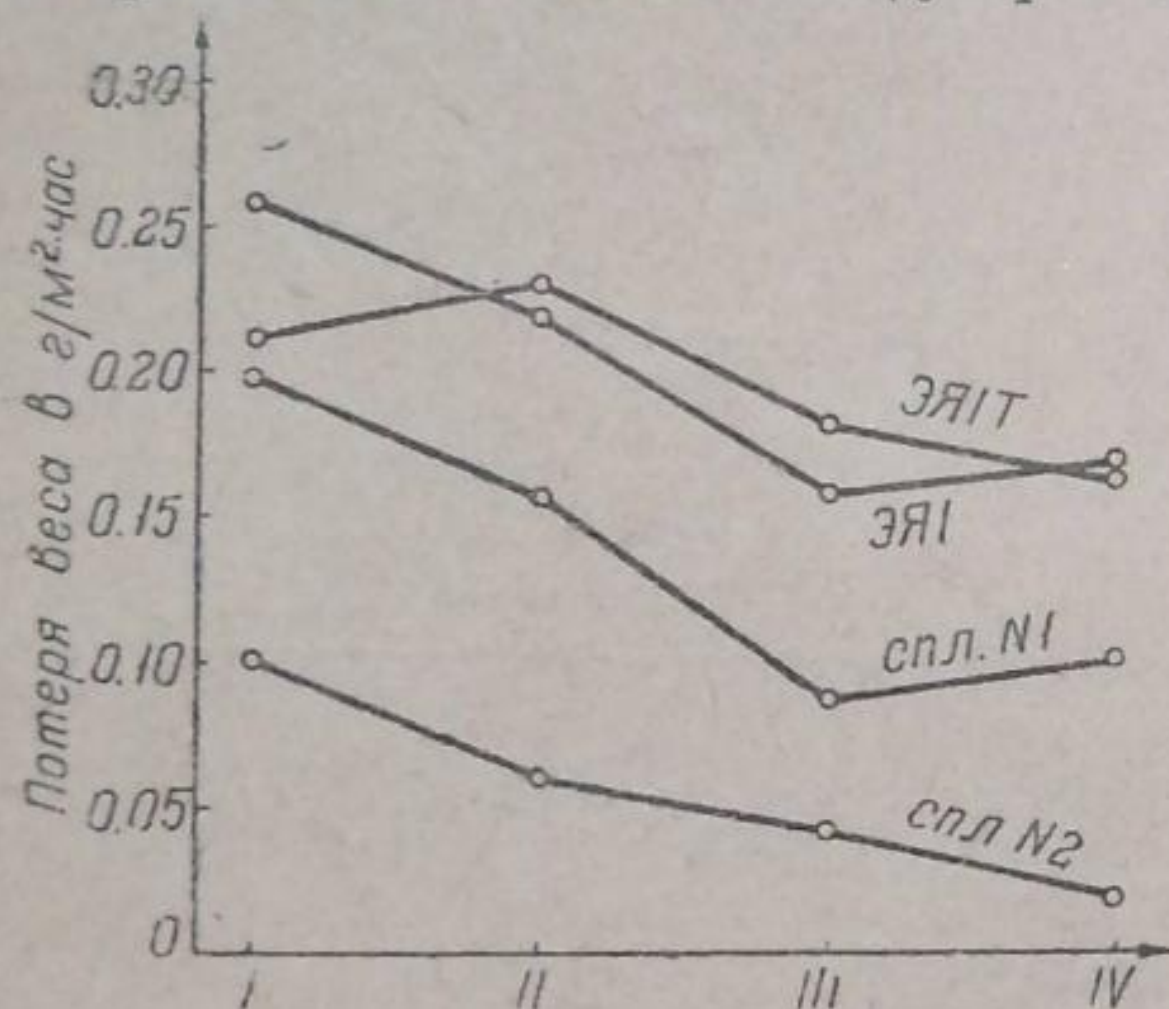


Рис. 5. Потеря веса в сталях ЭЯ-1Т и ЭЯ-1, сплаве № 1 и сплаве № 2.

устойчивостью в азотной кислоте. Эти ожидания вполне оправдались на примере сравнительного изучения кислотостойкости (в азотной кислоте) сплавов № 1 и 2 и нержавеющей хром-никелевых сталей ЭЯ-1 и ЭЯ-1Т. Подтверждением этого являются потери веса при испытании их в азотной кислоте (рис. 5). Сплав № 2 имеет потерю веса за 100 час., приблизительно в 10 раз меньшую, чем нержавеющие стали ЭЯ-1 и ЭЯ-1Т.

Образцы, испытанные в условиях атмосферы городского воздуха, показывают, что и в этом случае сплавы до 17% хрома не являются устойчивыми и покрываются точечной коррозией. На рис. 6 приводится снимок поверхности образца сплава, содержащего 15% хрома и 9% алюминия, с характерными черными пятнами, появившимися в результате коррозии. Сплавы с содержанием хрома выше 17% и алюминия от 1 до 5% являются устойчивыми, и на них не наблюдается точечной коррозии. На рис. 7 приводится снимок поверхности сплава с содержанием хрома 22% и алюминия 5%.

Не имея исчерпывающего материала по коррозионным свойствам тройных твердых растворов железо-хром-алюминий в условиях атмосферы воздуха, следует все же сказать, что алюминий не ухудшает коррозионных свойств тройных сплавов с содержанием хрома выше 17—20%, а наоборот, несколько даже улучшает их.

Полученные материалы позволяют сделать вывод, что тройные железо-хром-алюминиевые сплавы в области твердых растворов могут являться, наряду с жаростойкими сталями, также сталями нержавеющей, кислотоупорными (в азотной кислоте), позволяющими в отдельных случаях заменить дорогостоящие, дефицитные хром-никелевые стали.

Вопрос установления оптимального состава нержавеющей хром-алюминиевых сталей, в особенности содержания алюминия в последних и его влияния на свойства свариваемости, требует дополнительного исследования.



Рис. 6. Сплав с содержанием 15% Cr и 9% Al. $\times 5$.



Рис. 7. Сплав с содержанием 22% Cr и 5% Al. $\times 5$.

Что же касается технологии производства по разработанному нами методу получения безуглеродистых сталей [3, 4], то можно гарантировать изготовление тройных сплавов с содержанием хрома от 17 до 27%, алюминия до 5% и углерода не более 0.03—0.04% для получения из этих сплавов различных профилей путем горячей и холодной деформации.

Выводы

1. Изучением действия соляной и серной кислот на железо-хром-алюминиевые сплавы с содержанием хрома до 30% и алюминия до 10% показана быстрая растворимость сплавов в указанных кислотах.
2. Испытание на коррозионную стойкость тех же сплавов в азотной кислоте различной концентрации при кипячении показало различное влияние алюминия на действие азотной кислоты.
3. В тройных сплавах с содержанием хрома 10—11% алюминий оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость. При содержании хрома от 15—17 до 30% алюминий улучшает коррозионную стойкость этих сплавов в азотной кислоте любой концентрации.
4. В этих пределах хром (от 17 до 30%) и алюминий (от 0 до 5%) в сталях с гомогенной структурой действуют в одном направлении, создавая пассивное состояние поверхности сплава, делают последние более кислотостойкими, чем обычные нержавеющие хромистые и даже хром-никелевые стали, имеющие гетерогенную структуру.
5. Сравнительным изучением кислотостойкости (в азотной кислоте) вновь предложенных ИОНХ сплавов № 1 и 2 и нержавеющей сталей марок ЭЯ-1 и ЭЯ-1Т показана относительно более высокая стойкость в азотной кислоте сплавов № 1 и 2, чем стали ЭЯ-1 и ЭЯ-1Т.
6. Изучением коррозии тройных сплавов в условиях атмосферы городского воздуха доказана относительно низкая устойчивость сплавов с содержанием

хрома до 17% и хорошая стойкость сплавов с содержанием хрома от 17 до 30% и алюминия от 0 до 5%.

7. Разработанная ранее технология получения безуглеродистых железо-хром-алюминиевых сплавов обеспечивает производство указанных марок сталей в заводских условиях.

8. Необходимо всесторонне изучить вопросы изготовления различных профилей, свариваемости этих марок сталей и провести производственные испытания в условиях, связанных с получением и применением азотной кислоты.

В экспериментальной работе принимал участие техник Н. С. Лебедев.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. И. Корнилов. ДАН СССР, XXIV, № 9 (1939); Сталь, № 5—6, 59 (1940).— [2] И. И. Корнилов, В. С. Михеев и О. К. Коненко-Грачева. Сталь, № 5—6, 57 (1940).— [3] И. И. Корнилов и В. С. Михеев. Сталь, № 7, 16 (1940).— [4] И. И. Корнилов и В. С. Михеев. ДАН СССР, XX, № 9 (1938).— [5] E. Scheil u. E. Schultz. Arch. f. Eisenhüttenwiss., Heft 6, 155 (1932—1933).— [6] И. И. Корнилов, М. Е. Липед и Г. А. Лебедев. Отчет бригады ИОНХ'а АН СССР по опытному обогащению Актюбинских руд (1940); Ж. Пр. Х., 14, 792 (1941).

Поступило в Редакцию
14 марта 1941 г.

STABILITÉ À LA CORROSION DES SOLUTIONS SOLIDES TERNAIRES FER — CHROME — ALUMINIUM DANS L'ACIDE NITRIQUE

I. Kornilov et I. Sidorishin

Les alliages fer — chrome — aluminium, à teneur en chrome jusqu'à 30% et en aluminium jusqu'à 10% sont rapidement dissous à l'action des acides chlorhydrique et sulfurique. La mise à l'épreuve sous le rapport de la stabilité à la corrosion de ces mêmes alliages pour diverses concentrations d'acide nitrique a fait voir des différences dans l'influence de la teneur en Al sur l'action de HNO₃.

Pour les alliages ternaires à teneur en chrome de l'ordre de 10—11% l'aluminium exerce une influence négative sur la stabilité à la corrosion. Pour des teneurs en chrome de 15 à 30%, par contre, l'aluminium améliore la stabilité à la corrosion des alliages dans l'acide nitrique de n'importe quelle concentration.

L'étude de la corrosion des alliages ternaires dans les conditions de l'atmosphère de ville a montré une stabilité relativement basse des alliages à teneur en chrome jusqu'à 17% et une bonne stabilité de ceux à teneur en chrome de 17 à 30% et en aluminium de 0 à 5%.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ СВИНЕЦ—СУРЬМА—МЫШЬЯК, БОГАТЫХ СВИНЦОМ*

А. А. Семионов и А. В. Турковская

В течение сотен лет полиграфическая промышленность пользовалась для изготовления печатных типографских форм (шрифты ручного набора, машинный набор, стереотипы) свинцово-сурьмяно-оловянными сплавами. Успешное развитие отечественной мышьяковой промышленности и необходимость строжайшей экономии олова вызвали постановку работы по изучению сплавов Pb—Sb—As, установившую полную возможность замены ими свинцово-сурьмяно-оловянных сплавов.

Печатные формы из типографских сплавов подвергаются в процессе применения воздействию некоторых агрессивных сред: красок, раствора поташа, скипидара, керосина и других смывающих веществ. Однако на практике обычные типографские сплавы, состоящие из свинца—сурьмы—олова, не испытывают заметных разрушений вследствие коррозии, а изнашиваются лишь в результате механической деформации.

Поскольку, однако, мы в настоящей работе ввели в сплавы новую составляющую (мышьяк), которая могла дать значительное изменение их коррозионной устойчивости, представилось необходимым организовать тщательные испытания в этом направлении.

Литературных данных относительно коррозионной устойчивости свинцовых сплавов вообще очень мало, а относительно исследованных нами сплавов нет совершенно.

Коррозия свинца. Коррозионная устойчивость свинца в некоторых агентах была предметом многочисленных исследований. К этим агентам относятся растворы серной кислоты различной концентрации и температуры, вода, почва и т. д. Из всех этих данных можно сделать вывод, что свинец устойчив в растворах, в которых он покрывается защитной пленкой продуктов коррозии.

В старых исследованиях указывалось, что даже ничтожная примесь сурьмы и особенно висмута сильно понижает коррозионную устойчивость свинца. Но более поздние исследования показали, что в холодных растворах серной кислоты примесь сурьмы (даже весьма значительная) порой не ускоряет коррозии, а даже замедляет ее. Из других примесей интересно отметить действие незначительных количеств меди (до 0.1%), увеличивающих стойкость свинца в горячей серной кислоте. В атмосфере, воде и почве примеси не оказывают существенного влияния на коррозионные свойства свинца.

Коррозия свинцовых сплавов изучена очень мало. Вернер^[1] считает, что действия микроэлементов в свинце могут как ускорить коррозию, так и замедлить ее, в зависимости от того, будет ли на аноде (свинце) образовываться защитная пленка из продуктов коррозии или возникнет рыхлый или растворимый осадок.

Некоторые авторы считают^[2], что измельчение зерна (путем добавки какого-нибудь легирующего металла) уменьшает коррозию, а увеличение количества эвтектики неблагоприятно влияет на коррозионную устойчивость свинца.

В отношении бинарных сплавов некоторые авторы считают, что при добавлении к свинцу мышьяка нельзя ожидать повышения коррозионной устойчивости, так как в этих сплавах, несмотря на значительное измельчение зерна, имеется большое количество эвтектики. Этому противоречат наблюдения Бекинзеля и Вотергауза^[3], нашедших, что сплавы свинца с мышьяком более устойчивы в уксусной кислоте, чем чистый свинец.

Сплавы свинца с сурьмой (до 25% Sb) при повышении содержания сурьмы становятся более устойчивыми в 5 и 20% серной кислоте (некоторые отклонения от этого наблюдаются у сплавов, содержащих 1 и 2% Sb в 5% H₂SO₄). В 96% серной кислоте зависимость обратная. В разбавленной соляной кислоте коррозия при добавлении сурьмы сперва возрастает, а затем уменьшается. Бекинзель и Вотергауз нашли, что сплавы свинца с сурьмой более устойчивы в уксусной кислоте, чем свинец. Известны также преимущества этих сплавов перед чистым свинцом в некоторых водах, а также и в качестве нерастворимых анодов при хромировании.

Как видно из приведенных литературных данных, результаты коррозионных исследований свинца и его сплавов не дают ясного представления об их свойствах.

* Из работ лаборатории металлов Научно-исследовательского института полиграфической и издательской техники ОГИЗ РСФСР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для испытания были взяты 7 серий тройных сплавов свинца с сурьмой и мышьяком, содержащих от 0 до 21% сурьмы и от 1 до 9% мышьяка. Испытания производились в однопроцентных растворах азотной и уксусной кислот и едкого натра, а также частично в скипидаре, керосине и 5% растворе едкого натра. Химический состав сплавов дан в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Химический состав сплавов, в %
(свинец определяется по разности)

Индекс сплава	Химический состав		Индекс сплава	Химический состав		Индекс сплава	Химический состав	
	Сурьма	Мышьяк		Сурьма	Мышьяк		Сурьма	Мышьяк
M 66	22.15	1.20	M 83	13.53	4.91	M 95	8.17	8.86
M 67	22.77	2.97	M 84	13.12	6.70	M 98	5.12	0.90
M 68	20.99	4.01	M 85	13.30	8.44	M 99	3.78	3.75
M 69	22.40	7.04	M 86	12.82	1.00	M 100	4.33	4.66
M 70	22.34	9.00	M 87	11.55	2.90	M 101	4.09	6.54
M 76	20.91	0.96	M 88	11.28	4.73	M 102	3.42	8.19
M 77	20.70	2.89	M 89	11.43	6.85	M 103	0	1.05
M 78	20.44	5.10	M 90	11.34	9.16	M 104	0	2.78
M 79	19.25	7.09	M 91	8.85	1.20	M 105	0	4.36
M 80	18.30	8.60	M 92	9.15	2.70	M 106	0	6.02
M 81	15.51	0.68	M 93	7.79	4.51	M 107	0	8.49
M 82	14.64	2.38	M 94	7.56	6.46			

Для сравнения коррозионной устойчивости мышьяковых сплавов с обычными типографскими сплавами и чистыми металлами были приготовлены также образцы стандартных сплавов, свинца и сурьмы (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Химический состав стандартных типографских сплавов

Обозначение сплава	Химический состав, в %				Назначение
	Сурьма	Олово	Медь	Свинец	
Ш 1	23	4	1	72	Для отливки шрифтов
Ст 2	14	5	—	81	Для отливки стереотипов
Лин 1	11.5	4.5	—	84	Для отливки строк машинного набора

Можно предположить, что как в азотной, так и в уксусной кислоте на поверхности испытуемых образцов пленок продуктов коррозии образовываться не будет, и, следовательно, в этих растворах будет возможно яснее обнаружить влияние структуры и состава сплава.

Действие слабого раствора щелочи представляет практический интерес; в нем можно ожидать образования плохо растворимых продуктов коррозии. Керосин, скипидар и 5% раствор едкого натра широко применяются в типографиях в качестве смывочных средств.

Все испытания происходили при комнатной температуре.

Для испытаний в азотной и уксусной кислотах и 1% NaOH были взяты литые пластины размером 28 × 20 × 3 мм. Испытание производилось на трех

параллельных образцах. Скорость коррозии контролировалась периодическими взвешиваниями и, кроме того, отмечалось изменение внешнего вида образцов. Испытания продолжались от 30 до 75 дней, растворы находились в спокойном состоянии, не перемешивались.

В ряде диаграмм (рис. 1—11) показаны результаты некоторых испытаний.

В керосине, скипидаре и 5% едком натре образцы испытывались при переменном намокании и высушивании, причем в течение каждых суток в жидкости они находились 6 час. и на воздухе 18 час. Скорость коррозии определялась по тем же признакам. Испытание продолжалось 75 дней.

Результаты испытаний

Исследования показали, что наиболее сильно действующим (из первых трех растворов) является раствор азотной кислоты (рис. 1—4),* за ним идет уксусная (рис. 5—8), наименее агрессивен раствор едкого натра (рис. 9—11).

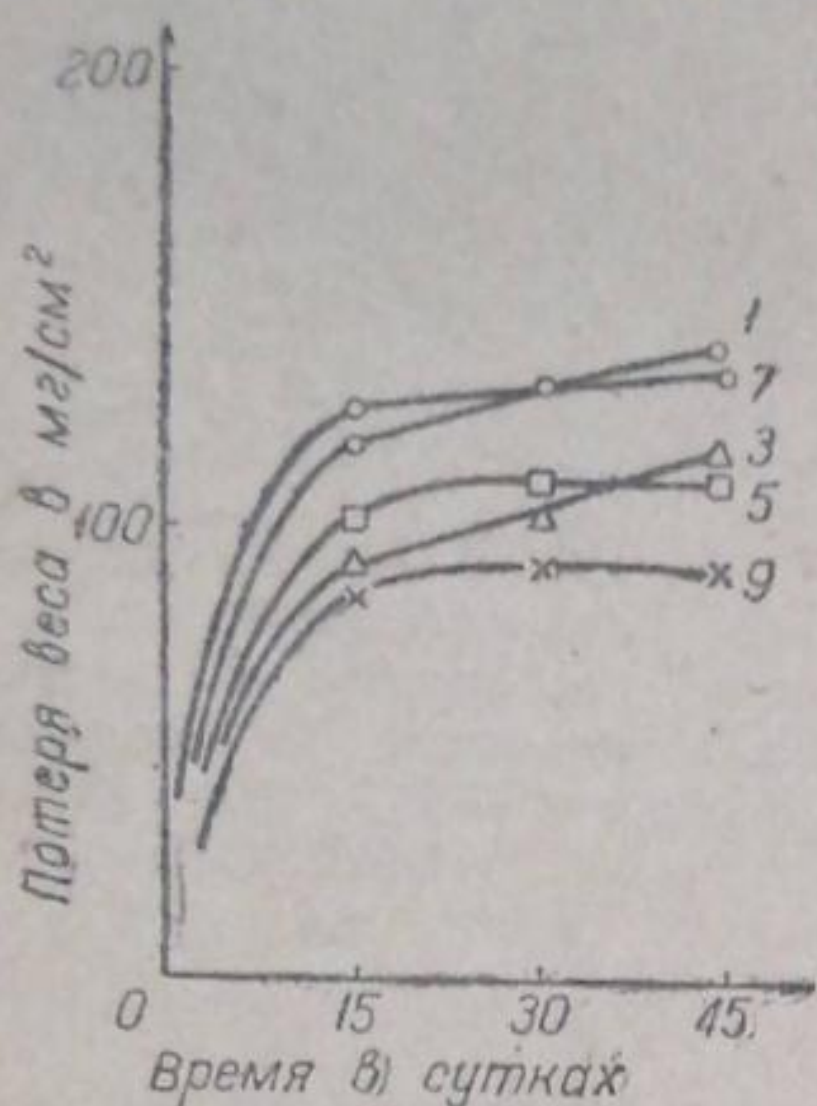


Рис. 1. Коррозия сплавов с 19—21% Sb в 1% HNO₃.

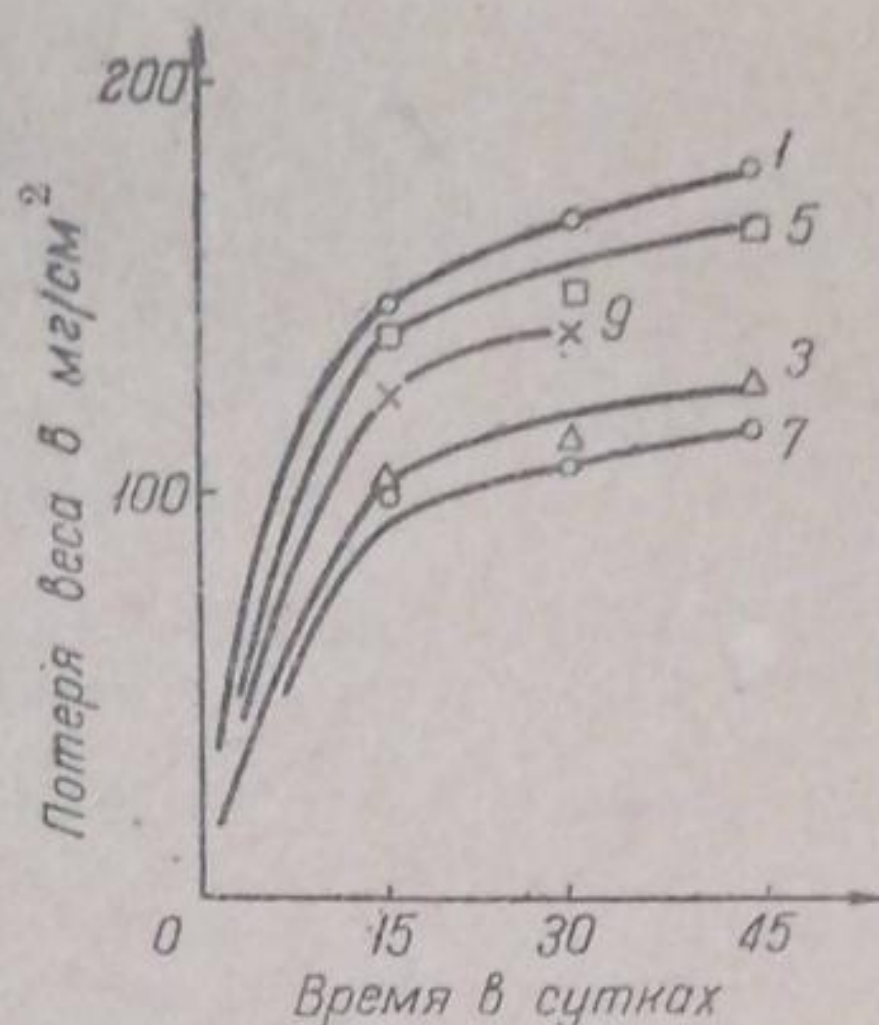


Рис. 2. Коррозия сплавов с 13—11% Sb в 1% HNO₃.

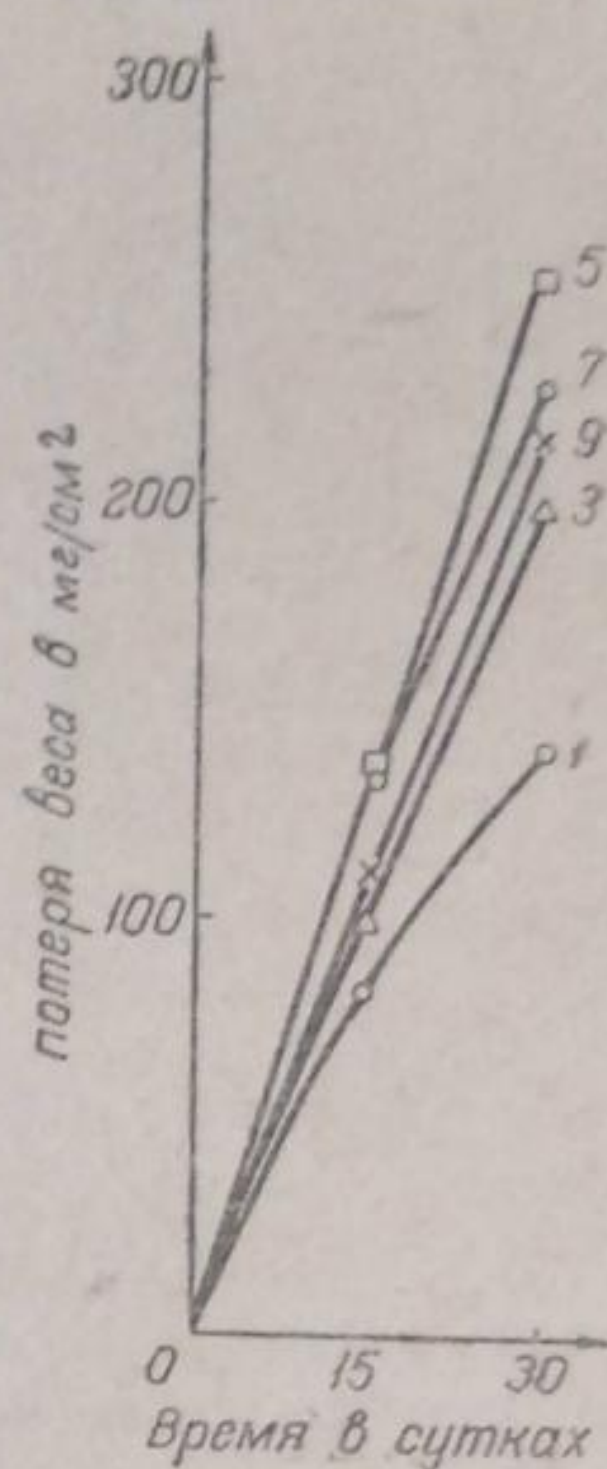


Рис. 3. Коррозия сплавов, не содержащих сурьмы, в 1% HNO₃.

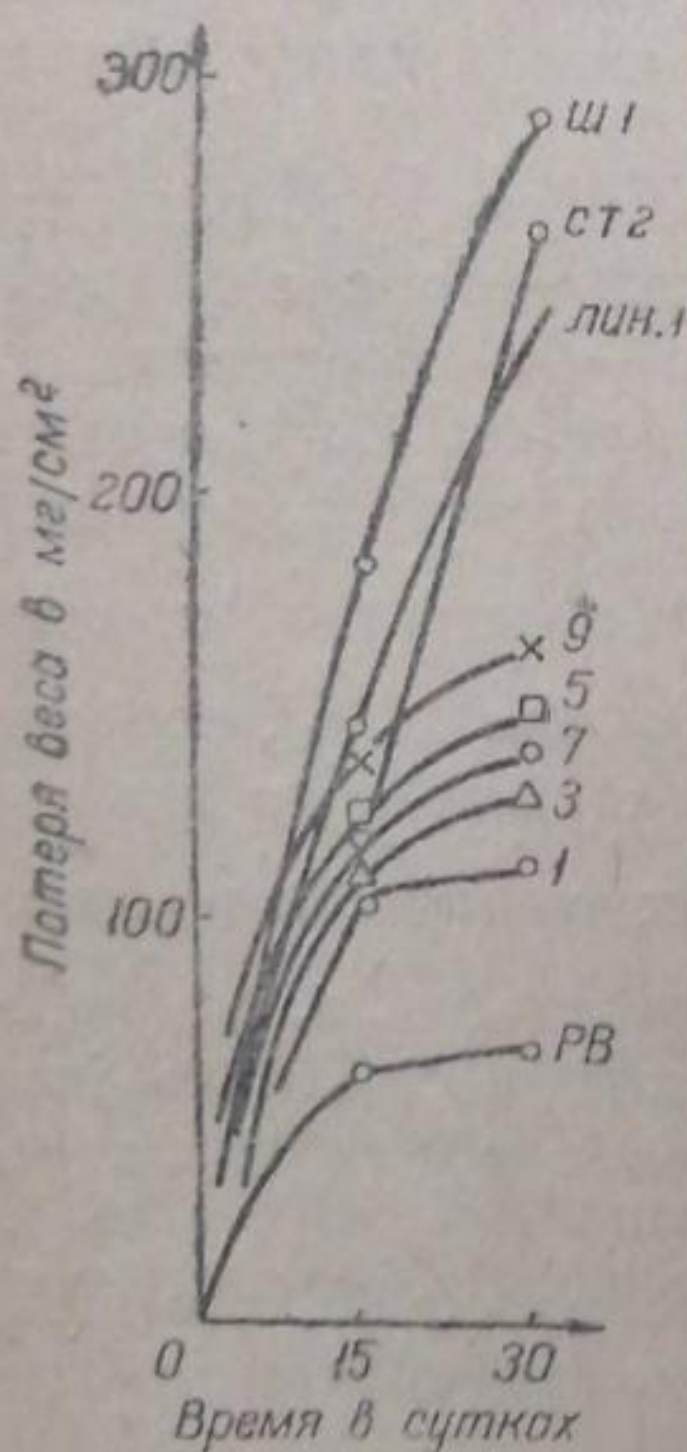


Рис. 4. Коррозия стандартных типографских сплавов свинца, сурьмы и мышьяковистых сплавов с 5—3% Sb в 1% HNO₃.

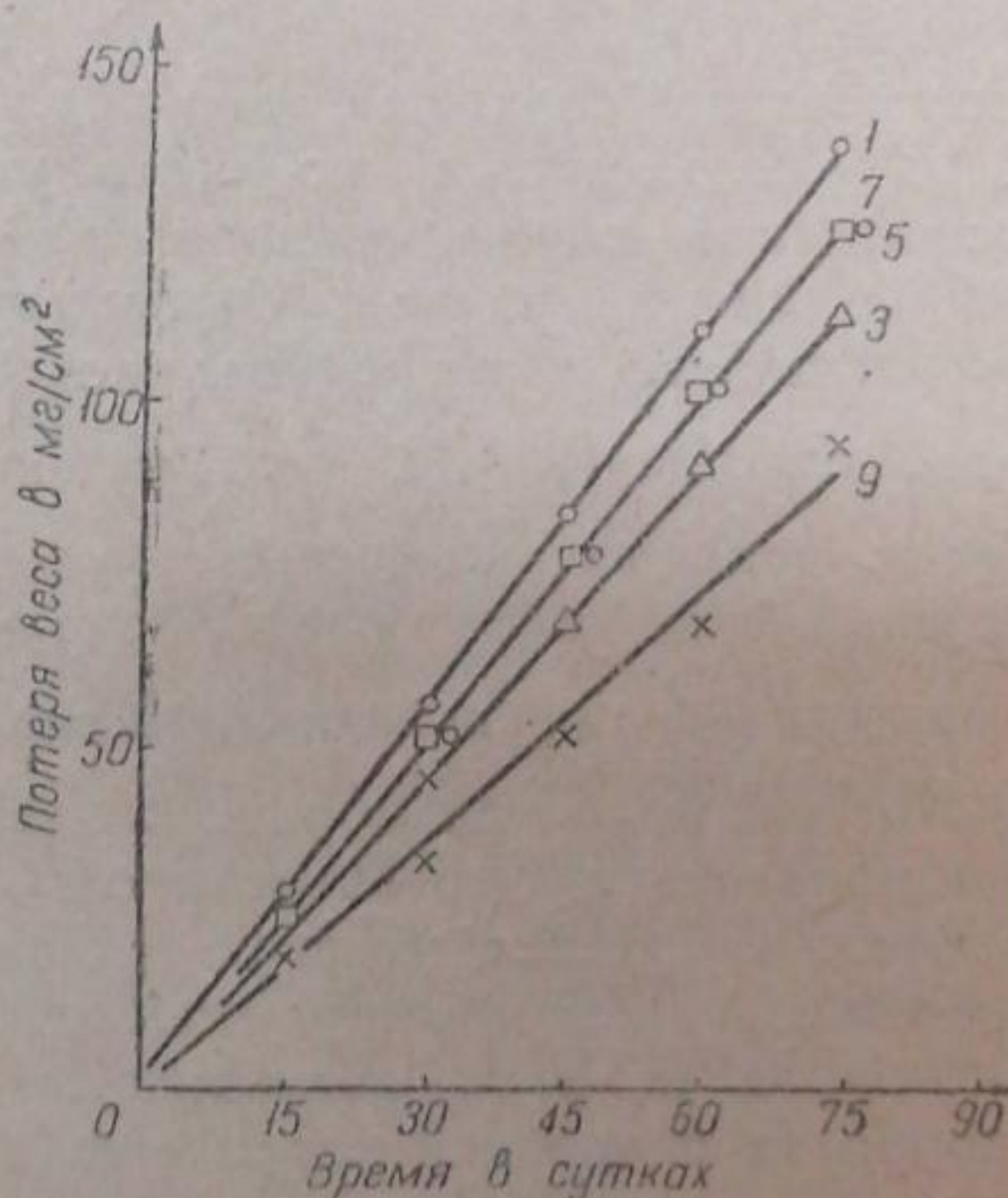


Рис. 5. Коррозия сплавов с 19—21% Sb в 1% CH₃COOH.

Исключение представляют сплавы 106 и 107 (рис. 10), не имеющие сурьмы, но содержащие много мышьяка (6—8.5%), которые значительно быстрее корродируют в щелочи, чем в уксусной кислоте. Сурьма наиболее интенсивно корродирует в щелочи (рис. 11), затем в уксусной кислоте (рис. 8) и медленнее всего в азотной кислоте (рис. 4).

Характер изменения скорости коррозии

* На всех графиках цифры у кривых указывают (округленно) на содержание мышьяка.

со временем во всех трех растворах различен. В азотной кислоте все сплавы, кроме сплавов с мышьяком, не содержащих сурьмы (рис. 3) и стандартных сплавов Ш-1, Ст-2 и Лин-1 (рис. 4), интенсивно корродируют в первый период испытания, затем коррозия значительно замедляется. В уксусной кислоте скорость коррозии со временем не изменяется для всех сплавов, кроме Ш-1, Ст-2 и Лин-1 (рис. 8).

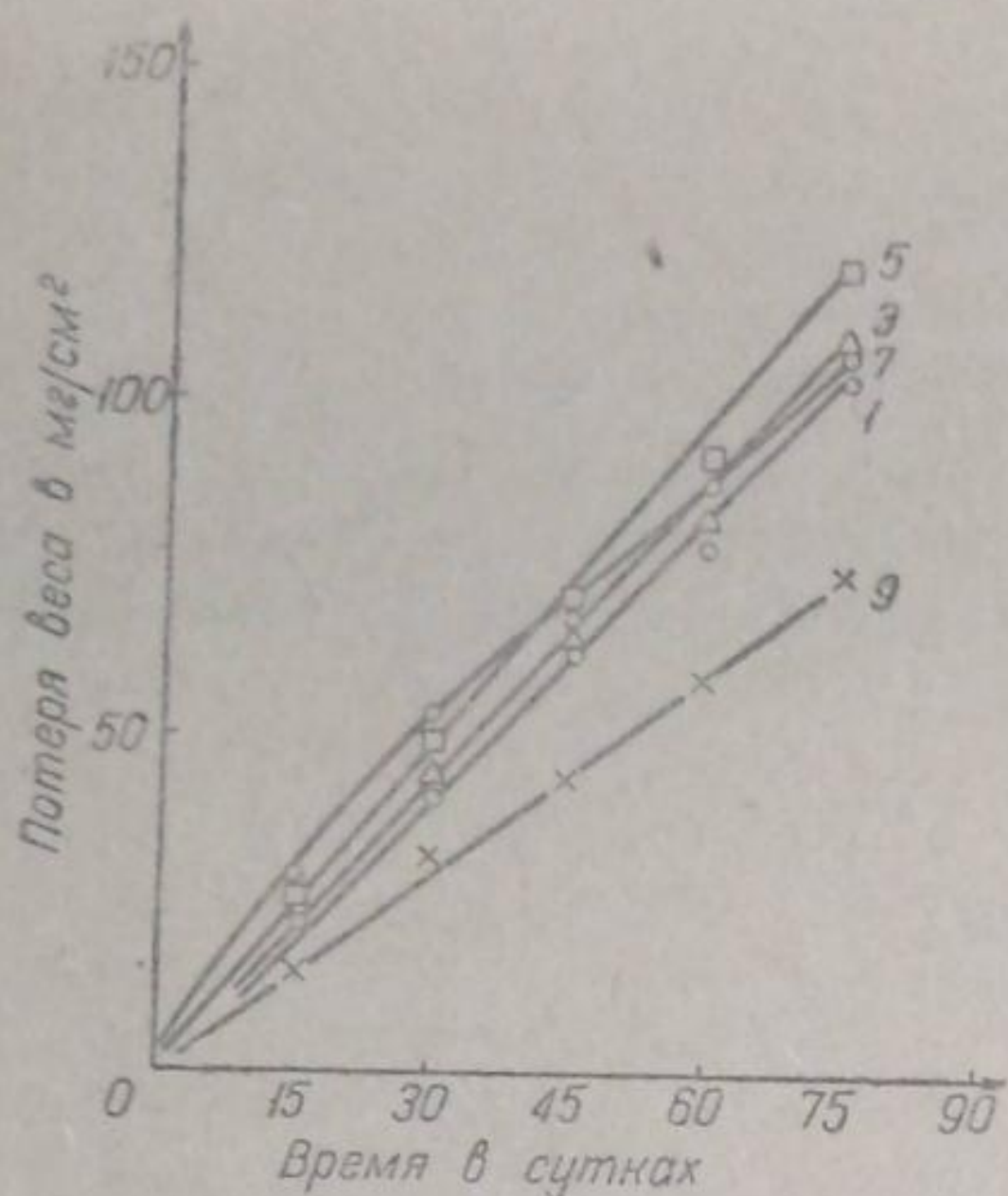


Рис. 6. Коррозия сплавов с 11—13% Sb в 1% CH_3COOH .

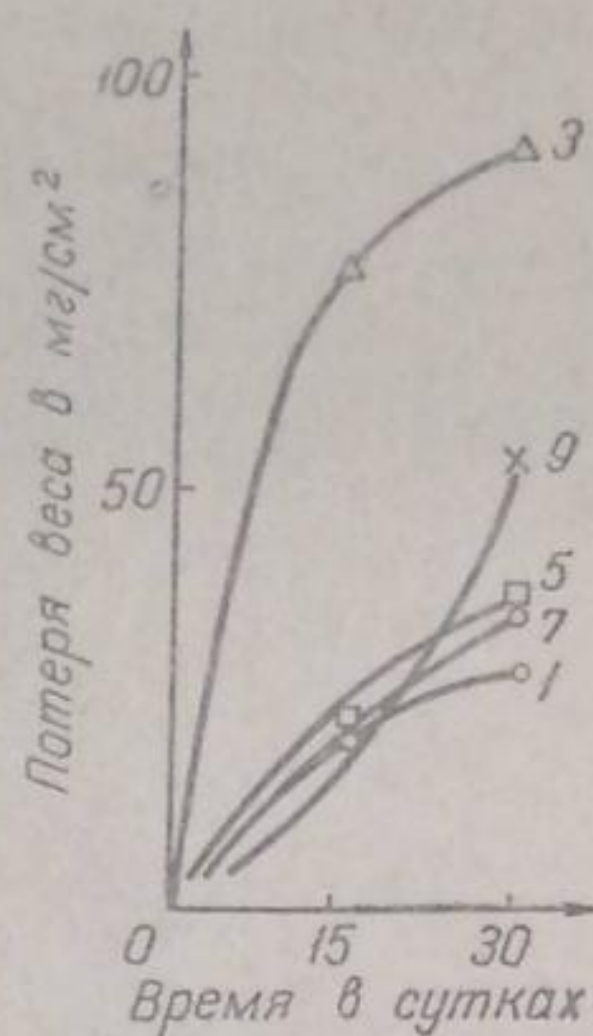


Рис. 7. Коррозия сплавов, не содержащих сурьмы, в 1% CH_3COOH .

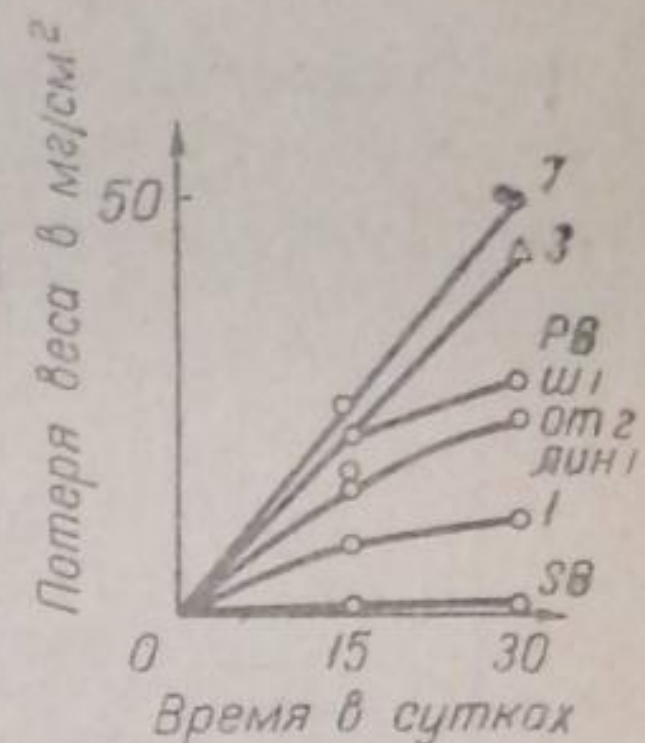


Рис. 8. Коррозия стандартных сплавов свинца, сурьмы и мышьяковистых сплавов с 5—3% Sb в 1% CH_3COOH .

Коррозия большинства сплавов в 1% едком натре замедляется настолько, что кривые идут почти параллельно оси абсцисс. Исключение представляют те же три стандартные сплава (Ш-1, Ст-2 и Лин-1 — рис. 11) и сплавы с мышьяком, не содержащие сурьмы (рис. 10), которые за все время испытаний корродируют с почти одинаковой скоростью.

Что касается влияния состава сплава на его коррозионную устойчивость в 1% растворах кислот и едкого натра, то было установлено следующее: 1) скорость коррозии испытанной серии сплавов Pb—Sb—As сравнительно мало зависит от состава, 2) в серии сплавов, содержащих около 20% сурьмы (18—21%), скорость коррозии падает по мере увеличения содержания мышьяка, т. е. по мере уменьшения отношения $\frac{\text{Sb}}{\text{As}}$. Это наиболее отчетливо заметно в азотной кислоте. В сплавах, содержащих меньше сурьмы (около 11%), средняя скорость коррозии та же, что и для более богатых сурьмой сплавов, но зависимость ее от величины отношения $\frac{\text{Sb}}{\text{As}}$ нарушается. 3) В сплавах с меньшим содержанием сурьмы (5—3.5% Sb) наблюдается обратная зависимость, т. е. с прибавлением мышьяка коррозия возрастает. Это отчетливо заметно в азотной кислоте и менее отчетливо в уксусной. Обратная картина обнаружена в едком натре, т. е. с увеличением содержания As коррозия уменьшается.

Интересно отметить, что в сплавах, содержащих сурьму от 21 до 11% (рис. 1—2), наименьшая коррозия в азотной кислоте наблюдается при отношении содержания $\frac{\text{Sb}}{\text{As}}$, примерно, равном двум.

В сплавах с мышьяком, не содержащих сурьмы (рис. 3), в азотной кислоте наиболее устойчив сплав доэвтектический, затем следуют эвтектический и заэвтектический.

В уксусной кислоте (рис. 7) также наиболее устойчив доэвтектический сплав и наиболее сильно корродирует эвтектический сплав.

В 1% едком натре (рис. 11) наименьшая коррозия наблюдается у эвтектического сплава, а у заэвтектического скорость коррозии возрастает по мере увеличения содержания мышьяка.

Сплавы Ш1-, Ст-2 и Лин-1 в азотной кислоте (рис. 4) корродируют значительно быстрее, чем все исследованные сплавы Pb—Sb—As, в 1% NaOH эта разница меньше, а в уксусной кислоте (рис. 8) эти сплавы корродируют несколько медленнее изучаемых тройных сплавов.

Свинец корродирует несколько медленнее, чем исследованные сплавы, а сурьма корродирует значительно медленнее.

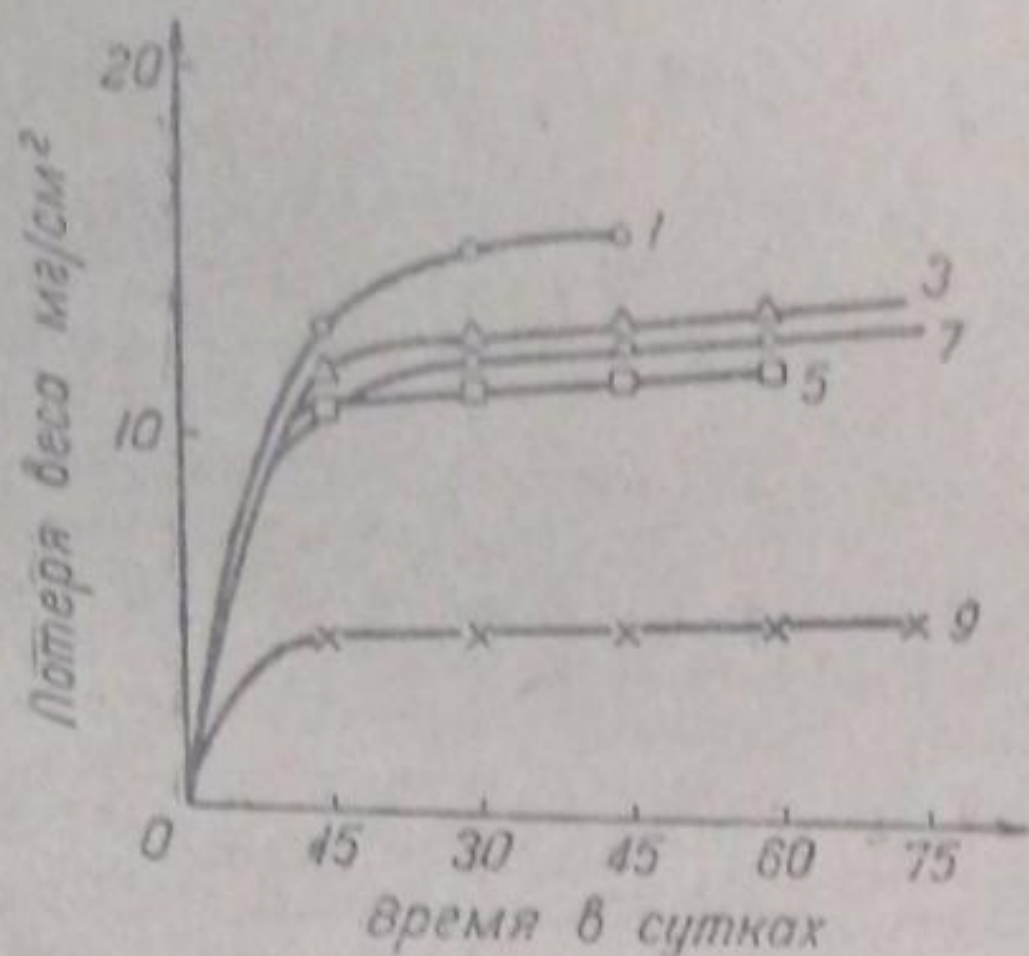


Рис. 9. Коррозия сплавов с 19—21% Sb в 1% NaOH.

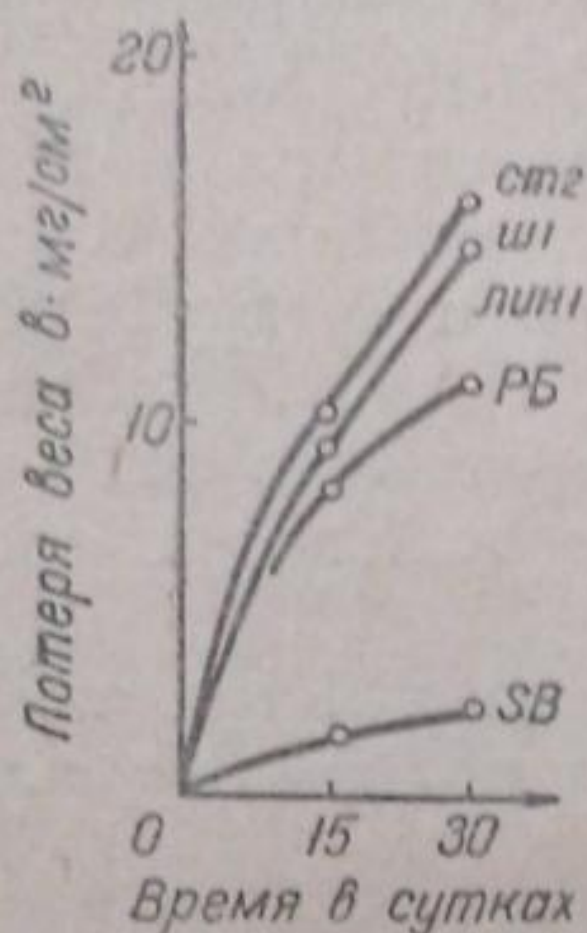


Рис. 11. Коррозия стандартных сплавов свинца и сурьмы в 1% NaOH.

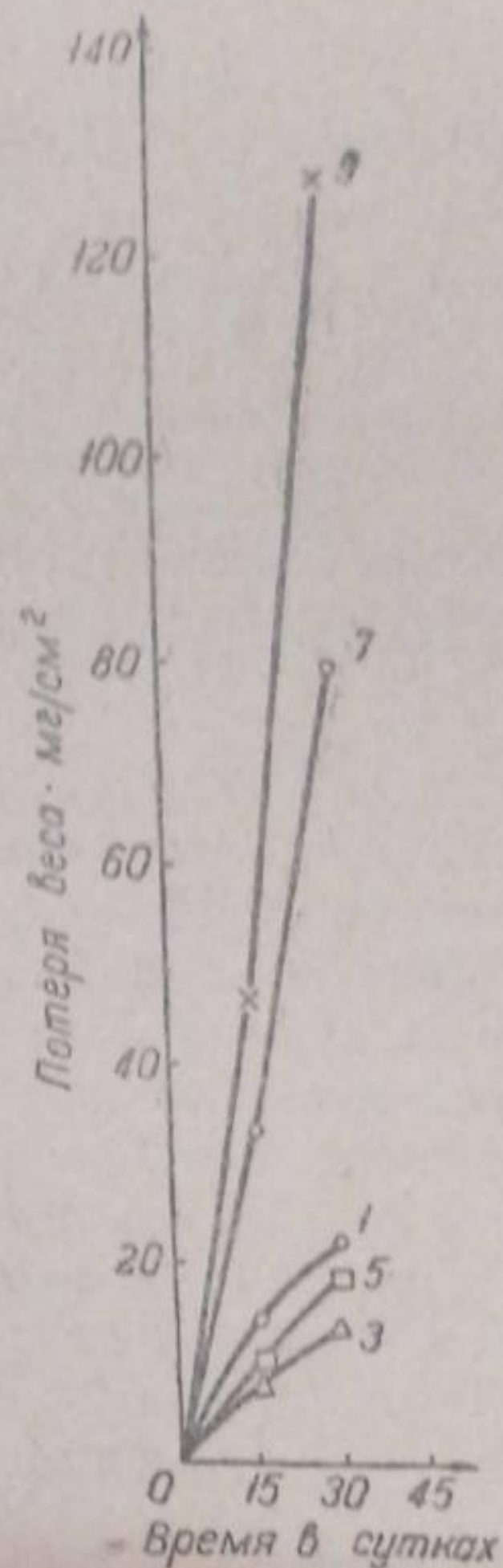


Рис. 10. Коррозия сплавов, не содержащих сурьмы, в 1% NaOH.

Коррозия сплавов в 5% едком натре аналогична коррозии в 1% растворе, при этом величина потери веса для большинства сплавов несколько меньше. Коррозия стандартных типографских сплавов в 5% едком натре значительно выше, чем в 1% растворе. Это особенно заметно для сплава Ст-2.

Характер коррозии в скипидаре такой же, как и в едком натре, но потеря веса значительно больше. Стандартные типографские сплавы корродируют в скипидаре меньше, чем сурьяно-мышьяковые.

Коррозия всех сплавов в керосине крайне незначительна и практической роли не играет.

Выводы

1. Интенсивность коррозии испытанных сплавов Pb—Sb—As в 1% растворах азотной и уксусной кислот и 1% едком натре невелика.
2. Стандартные типографские сплавы Ш-1, Ст-2 и Лин-1 менее устойчивы, чем сплавы Pb—Sb—As в азотной кислоте, 1 и 5% едком натре и несколько более устойчивы в 1% уксусной кислоте и скипидаре.

3. Скорость коррозии испытанной серии сплавов сравнительно мало зависит от состава. В серии сплавов, содержащих около 20% Sb, в испытанных кислотах по мере увеличения содержания мышьяка скорость коррозии падает. В сплавах, содержащих меньше сурьмы (11%), эта зависимость нарушается, и в сплавах с еще меньшим содержанием сурьмы наблюдается обратная зависимость.

4. Исследованные мышьяковые сплавы обладают достаточными антикоррозионными свойствами для применения в полиграфическом производстве.

5. Для смывки форм из мышьяковых сплавов следует пользоваться керосином и щелочными растворами и избегать скипидара.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Werner. Metallkunde, 22, 342 (1930); 24, 85 (1930). — [2] P. Rheinglass. Chemische Technologie der Legierungen (1932). — [3] Bakinsale a. H. Waterhaus. J. Met. Ind. Lond., 32, 118 (1928).

Поступило в Редакцию
17 февраля 1941 г.

RECHERCHES SUR LA STABILITÉ À LA CORROSION DES ALLIAGES DU SYSTÈME PLOMB — ANTIMOINE — ARSENIC RICHES EN PLOMB

A. Semionov et A. Turkovskaja

Les recherches des auteurs ont montré que l'intensité de la corrosion des alliages examinés de Pb—Sb—As dans des solutions à 1% d'acides nitrique et acétique et dans la soude caustique à 1% est peu considérable. La vitesse de corrosion de la série d'alliages examinée dépend relativement peu de la composition. Dans la série d'alliages contenant 20% environ de Sb la vitesse de corrosion dans les acides en question baisse à mesure de l'augmentation de la teneur en arsenic. Dans les alliages à teneur en antimoine moindre (11%) cet effet de l'addition d'arsenic est altéré et dans des alliages renfermant encore moins d'antimoine un effet inverse devient manifeste.

Les alliages arsenicaux étudiés jouissent de propriétés anticorrosives suffisantes pour être de bon emploi dans la production polygraphique.

ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГЛАЗУРЕЙ
ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИЗОЛЯТОРОВ

С. К. Дуброво

Институт общей и неорганической химии Академии Наук СССР. Лаборатория химии силикатов.

Химический состав глазури, применяемой для высоковольтных изоляторов, колеблется в довольно узких пределах (табл. 1).

В состав шихты для глазури входят: полевой шпат, кварц, доломит, мел, глина, каолин, фарфоровый бой. В окрашенные глазури вводятся небольшие добавки окислов железа, хрома, марганца. Тонкоизмельченная в фарфоровых шаровых мельницах в присутствии воды шихта для глазури наносится на необожженный фарфоровый изолятор. После обжига на нем образуется весьма тонкий слой глазури, порядка 0.1—0.3 мм.

На обожженном фарфоре глазурь представляет в основной массе стекло (80—85%), содержащее кристаллики нерастворившегося кварца, красителей и т. д. (15—20%).

В условиях службы высоковольтные изоляторы подвергаются воздействию влажной атмосферы воздуха, загрязнению угольной пылью и различными топочными уносами, а в некоторых районах воздействию находящихся в воздухе кислот, солей и других химически-действующих агентов. В результате всего этого происходит разрушение или покрытие загрязнениями поверхности изоляторов, приводящее иногда к образованию твердых цементирующих покровов, трудно удаляемых, требующих применения специальных методов очистки. Очевидно, что все эти явления связаны со свойствами глазури, покрывающей изолятор.

Борьба с загрязняемостью является чрезвычайно актуальной для электростанций, находящихся в районе химических заводов, шахт (Донбасс), а также для электростанций, пользующихся сланцем в качестве топлива.

Известны случаи аварий на электростанциях вследствие сильного загрязнения поверхности изоляторов. Срок службы изоляторов (по иностранной литературе) значительно сокращается в приморских районах вследствие накопления соляных осадков на их поверхностях.

Обширное исследование проф. Джона с сотрудниками^[1] посвящено изучению методов борьбы с загрязняемостью английских линейных изоляторов в условиях эксплуатации в промышленных центрах. В качестве меры борьбы с загрязняемостью изучалось действие защитных зонтов различных конструкций.

В литературе нам не удалось найти исследований о загрязняемости высоковольтных изоляторов в связи с составом и рельефом их поверхности, с изменением этой поверхности при службе и различных методах чистки. Между тем изоляторы одинаковой конфигурации, но различных фирм, загрязняются различно. Очевидно, что химическая природа глазури и состояние поверхности ее являются одними из основных факторов, влияющих на срок службы изделия.

Вопрос о химической устойчивости глазури для высоковольтных изоляторов в литературе почти не освещен. Нет даже указаний на порядок стойкости глазури, хотя бы по сравнению со стеклами. Характерным является отсутствие определения химической устойчивости изоляторов в стандарте испытания изоляторов, приведенного в техническом отчете объединения немецких электротехнических фарфоровых фабрик^[2]. В отчете отмечается лишь, что стандарт испытания еще не выработан и ограничивается требованием устойчивости изоляторов к воде, кислотам и щелочам. Причиной этого, возможно, является большая их химическая устойчивость и медленность изменения свойств поверхности глазури в обыкновенных, атмосферных условиях.

Так как глазурь в основной массе является стеклом, содержащим примерно: 70.5% SiO_2 , 16.5% Al_2O_3 , 9.0% RO и 4.0% R_2O ,* то для определения химической устойчивости, казалось, можно было применить многочисленные методы исследования химической устойчивости стекол. При ближайшем рассмотрении задача оказалась более сложной по двум обстоятельствам. Во-первых, в случае глазури мы сталкиваемся с необходимостью изучать химическую устойчивость поверхности, которая фактически подвергается воздействию в условиях службы, т. е. поверхности огненно-полированной, химически более устойчивой. Во-вторых, глазури для высоковольтных изоляторов химически весьма устойчивы, так как содержат, в отличие от стекол, высокое процентное содержание окиси алюминия при низком содержании щелочей и приблизительно одинаковом содержании кремнезема. Поэтому ряд методов, с успехом применяемых для испытания химически-устойчивых стекол, дает результаты измерения для глазури в пределах точности определения.

* По данным В. П. Барзаковского.

Меллор^[3] указывает, что сопротивление выветриванию глазури на фарфоровой посуде зависит: 1) от состава глазури, 2) от природы ее поверхности и 3) от толщины водяной пленки на глазури.

При загрязнении поверхности изоляторов решающим, повидимому, является 2-й фактор.

По химическому составу глазурь разных марок обеспечивает большой запас химической прочности. Но небольшие изменения в составе могут сильно повлиять на качество поверхности, на ее макро- и микрорельеф, который зависит от состава и от технологических условий: от тонкости помола шихты, от режима и температуры обжига, от вязкости и поверхностного натяжения расплавленной глазури и т. д.

Ряд исследователей^[4, 5] наблюдал неравномерное выветривание стекла по поверхности. Такое же явление может происходить на исследуемых нами глазурях, являющихся к тому же, как указано выше, гетерогенными.

Определение химической устойчивости глазури по отношению к воде

а) Метод порошков

Для представления о порядке химической устойчивости глазури мы провели ориентировочные опыты по методу порошков. Существуют различные разновидности этого метода: варьируется крупность зерна, температура обработки, реагент, время обработки, контроль выщелачиваемости и т. д. Наиболее важными и общепринятыми среди методов порошка являются: метод Тернера, метод Кешелера, метод Германского стеклотехнического общества и метод Теплоя.

Трудность обработки данных, получаемых этими методами, заключается в точном подсчете суммарной поверхности, подвергающейся воздействию реагента. Нами были выбраны „жесткие“ условия испытания: температура кипения* и возможно минимальный размер зерен. Испытывались 4 производственные глазури, 2 белые марки Г-17 и Г-3У, коричневая Г-8 и черная Г-139 и посудное стекло „Дружная Горка“ № 23. Глазури для этих испытаний были изготовлены из нормальной шихты путем обжига в шамотных капсулах в горне при максимальной температуре 1320°.

Удельные веса их, определенные по методу, описанному Будниковым, имели следующие значения (средние из 3 определений):

Г- 17	уд. вес	2.44
Г- 8	„	2.45
Г-139	„	2.46

Плитки глазури измельчались в ступке Аббиха. Полученный порошок просеивался через набор сит. Оставшаяся на крупных ситах глазурь растиралась в агатовой ступке и вновь просеивалась. Для исследования отбиралась фракция, прошедшая через сито 200 меш и задержанная на сите 270 меш, что соответствует линейному размеру зерна 0.053—0.074 мм. Испытуемый порошок тщательно отмывался от коллоидной пыли спиртом, высушенным над прокаленным медным купоросом. Затем порошок подвергался действию кипящей воды в кварцевой колбе с обратным холодильником в течение 1.5 часа. Раствор отфильтровывался через бумажный фильтр и титровался 0.01 н. раствором соляной кислоты с метилротом в качестве индикатора.

Предварительно была проведена холостая проба: оттитровывалась соответствующая порция воды, кипятившаяся в данной колбе в течение 1 часа.

В целях выяснения влияния крупности зерна и времени обработки на степень выщелачиваемости вначале исследовались 2 фракции глазури Г-17 различной крупности при различном времени кипячения. Результаты испытаний приводятся в табл. 1.

Как видно из этой таблицы, размер зерна порошка сильно влияет на степень выщелачиваемости: уменьшение диаметра зерен в 3 раза, т. е. увеличение поверхности в 3 раза, повышает выщелачиваемость приблизительно в 2 раза

* Многие оптические стекла, относящиеся к стойким сортам, часто испытываются методом порошка при температуре 25°.

(опыты 1—3 и 5—7, а также опыты 8, 9 и 13). Увеличение времени кипячения свыше 1.5 часа мало сказывается на величине выщелачиваемости (ср. опыты 1 и 4, а также 5 и 7).

Приведенные данные показывают, что все исследованные глазури выщелачиваются примерно одинаково, что они значительно устойчивее по сравнению с одним из самых стойких наших стекол — посудным стеклом № 23 завода „Дружная Горка“.

ТАБЛИЦА 1

Результаты опытов по выщелачиванию порошков обожженной глазури и стекла № 23 при кипячении порошка со 100 мл воды

№ опыта	Глазурь	Время кипячения, в час.	Размер зорна, в мм	Навеска, в г	Мл 0,01 н. НСl, пошедшего на титрование навески
1	Г-17	1.5	} 0.15 — 0.21	} 4.0000	0.50
2	То же	3			0.50
3	"	3			0.50
4	"	5			0.80
5	"	1.5	} 0.053 — 0.074	} 4.0006	1.05
6	"	1.5			1.05
7	"	3			1.25
8	Г-8	1.5			0
9	То же	1.5	3.9975	0	
10	Г-139	1.5	3.9940	0	
11	То же	1.5	3.9943	0.90	
12	Стекло № 23	1.5	4.0002	0.98	
		1.5	4.0015	8.15	
13	Г-8	1.5	Мелочь после последнего сита	4.0040	1.80

Однако величина выщелачиваемости сама по себе еще не является определенной мерой химической стойкости глазури и стекол. Наиболее правильное представление о химической устойчивости получается путем расчета толщины разрушенного слоя [6]. По формуле, применяемой в Государственном Оптическом институте для стекол [7]

$$q = \frac{vT \cdot 10^8}{S \sum \alpha}$$

где: q — толщина разрушенного слоя в Å ,

v — количество мл кислоты, связанной со стеклом (глазурью),

T — титр кислоты в г-эквив.,

S — поверхность порошка,

$\sum \alpha$ — сумма г-эквив. окислов металлов, растворенных в воде и отнесенных к 1 см^2 стекла (глазури),

$\alpha = \frac{pd}{100M}$, где: p — весовой процент окисла, d — уд. вес стекла, M — вес г-эквив. окисла.

При выводе этой формулы допускают, что окислы металлов переходят в раствор в тех же соотношениях, в каких они находятся в стекле. Путем расчета, а не из непосредственного определения, получается величина S — поверхности исследуемого порошка [8]. Все это делает вычисление толщины разрушенного слоя стекла (глазури) приближенным, а самое определение недостаточно точным.

В наших опытах выщелачиванию подвергалось 4 г (1.6 см^3) глазури-стекла с диаметром зерен 70—50 μ , т. е. с поверхностью ок. 1600 см^2 .

В целях выяснения, насколько правильно первое допущение, нами был сделан качественный микрохимический анализ водной вытяжки из двух глазурей: белой Г-3У и черной Г-139. Оказалось, что находящиеся в глазурях растворимые в воде окислы находятся и в водной вытяжке, а именно: K^+ , следы Na^+ , Mg^{++} и Ca^{++} . Кроме того в вытяжке из Г-3У был обнаружен гель — SiO_2 .

Вычисленные толщины разрушенного слоя при обработке глазурей и стекла № 23 были:

$$\text{для стекла № 23: } \rho = \frac{8.15 \cdot 10^{-5} \cdot 10^8}{1600 \cdot 0.01895} = 270 \text{ \AA};$$

$$\text{для Г-17: } \rho = \frac{1.05 \cdot 10^{-5} \cdot 10^8}{1600 \cdot 0.00933} = 70 \text{ \AA};$$

$$\text{для Г-139: } \rho = \frac{0.92 \cdot 10^{-5} \cdot 10^8}{1600 \cdot 0.01130} = 51 \text{ \AA};$$

$$\text{для Г-8: } \rho = 0,$$

где цифры 0.01895, 0.00933 и 0.01130 соответственно представляют значение:

$$\Sigma a = a_{Na_2O} + a_{K_2O} + a_{MgO} + a_{CaO}.$$

Таким образом выщелачиваемость глазурей кипящей водой значительно ниже, чем для устойчивых стекол.

Нужно отметить, что химическая устойчивость глазурей зависит от режима обжига их. Различие условий обжига может привести к тому, что сорта глазурей, расположенные по величине химической устойчивости, могут поменяться местами, но порядок химической устойчивости остается один и тот же.

б) Видоизмененный метод Милиуса

Для определения химической устойчивости огненно-полированной поверхности глазурованного фарфора наиболее удобным оказался видоизмененный метод Милиуса.

Метод Милиуса дает возможность испытать устойчивость стекла (стекломассы) по отношению к воде при комнатной температуре. Метод заключается в обработке свежестломанной поверхности отполированного образца стекла влажным эфирным раствором иодэозина в течение определенного отрезка времени. На поверхности в результате взаимодействия перешедшие в раствор окислы щелочных и, вероятно, щелочноземельных металлов образуют осадок соответствующих солей иодэозина. Этот осадок, нерастворимый в эфире, хорошо растворим в воде. Количественное определение производится путем сравнения в колориметре раствора выделившихся на поверхности стекла солей со стандартным раствором натрийиодэозина. Милиус классифицировал стекла по трем пробам: минутной, суточной и пробе на выветривание.

И. В. Гребенщиков и Т. А. Фаворская [6], исследовавшие методом Милиуса большое количество оптических стекол, указывают, что характеристика стекол по вышеуказанным трем пробам приводит к противоречивым выводам, и лучшей характеристикой стекла является кинетика его разрушения.

Так как глазурь наносится на фарфор тонким слоем, то нельзя при разломе получить на образце достаточную площадь свежей поверхности глазури.

Поэтому нам пришлось несколько видоизменить классический метод Милиуса: испытанию подверглась огненнополированная поверхность через некоторое время после ее изготовления.

По методу Милиуса нами были произведены опыты над фарфором, покрытым глазурями Г-17, Г-139, Г-8, Г-3У, и над немецким изолятором фирмы „Сименс“. Последний имел блестящий слой темнозеленой глазури более толстый, чем бывает у наших изоляторов. Был произведен анализ этой глазури, состав которой приводится в табл. 2. Кроме того нами изучалось влияние добавок различных окислов на химическую устойчивость глазури. С этой целью к глазурной шихте Г-3У было прибавлено по 5% следующих окислов: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO , B_2O_3 , ZnO , BaO и BeO .

Образцы фарфора размером $35 \times 35 \times 17$ мм покрывались 4 производственными глазурями и 7 глазурями с добавками и обжигались в горне вместе

с бушингами при температуре 1320° . В случае немецкого фарфора испытанию подвергались куски изолятора (глазурированная поверхность). Как показали наши предварительные опыты, для получения воспроизводимых результатов требуется тщательная очистка поверхности от органических загрязнений (жир, пот с рук и т. д.), что достигается тщательной промывкой бензином и прогреванием образцов в муфеле при 400° в течение 2 час. По охлаждении образцы подвергались воздействию насыщенного водой эфирного раствора иодэозина в течение 1 мин., 5 мин., 10 мин., 1 часа, 24 час. и 48 час.

ТАБЛИЦА 2

Химический состав глазурей и стекол

Состав, в вес. %	Глазури				Зеленая глазурь фирмы „Сименс“	Стекло „Дружная Горка“	Оптическое стекло Л-12
	Г-17	Г-ЗУ	Г-8	Г-139			
SiO ₂	72.21	74.76	66.99	66.67	74.05	67.33	65.99
Al ₂ O ₃	16.25	14.40	13.40	12.77	11.69	4.44	1.50
Fe ₂ O ₃	0.34	0.25	3.22	3.83	1.05	0.09	—
TiO ₂	0.24	0.16	0.28	0.11	0.08	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	3.57	3.02	3.57	—	—
CaO	4.01	4.30	4.14	9.80	3.75	8.69	5.76
MgO	2.47	2.69	2.52	0.28	0.44	0.20	—
K ₂ O	2.11	2.35	1.24	1.66	2.52	6.96	14.51
Na ₂ O	2.37	1.09	1.29	1.86	1.26	8.98	7.83
B ₂ O ₃	—	—	—	—	1.41	2.76	0.7
ZnO	—	—	—	—	—	—	3.76
MnO	—	—	3.35	—	0.36	—	—

Толщины разрушенного слоя рассчитывались по формуле

$$q = \frac{A \cdot 10^{-3} \cdot 10^8}{440 \cdot \sum a 10^4},$$

где q — толщина разрушенного слоя в Å; $\frac{A \cdot 10^{-3}}{440}$ — количество г-экв. радикала иодэозина; $\sum a$ — сумма эквивалентов окислов, связавшихся с иодэозином.

$$\sum a = a_{\text{Na}_2\text{O}} + a_{\text{K}_2\text{O}} + a_{\text{MgO}} + a_{\text{CaO}}.$$

Полученные толщины разрушенного слоя во времени характеризуют кинетику разрушения глазури водой при комнатной температуре.

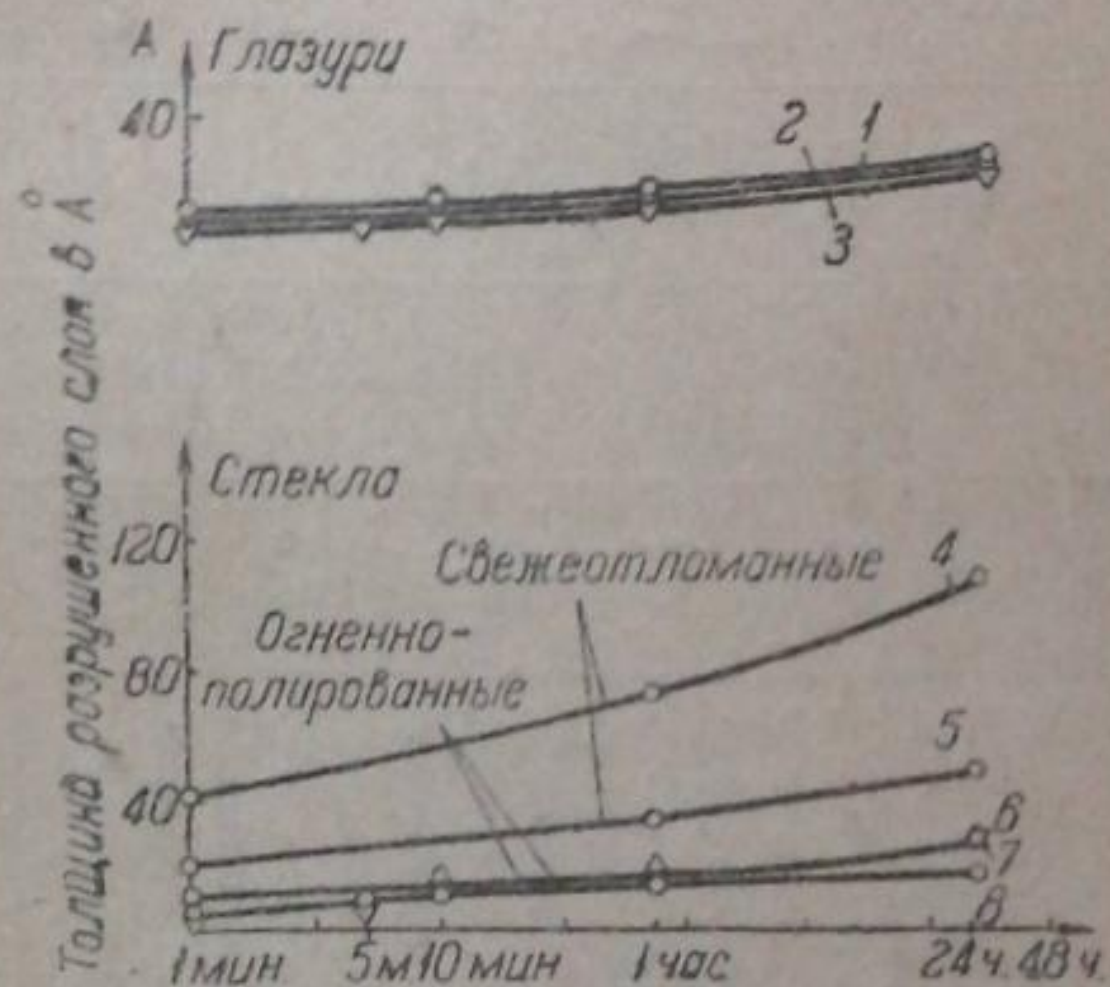


Рис. 1. Кинетика разрушения глазурей и стекол в воде при комнатной температуре.

1 — Сименс; 2 — Г-ЗУ; 3 — Г-8; 4 — Л-12; 5 — № 23; 6 — Л-12; 7 — Г-8; 8 — № 23.

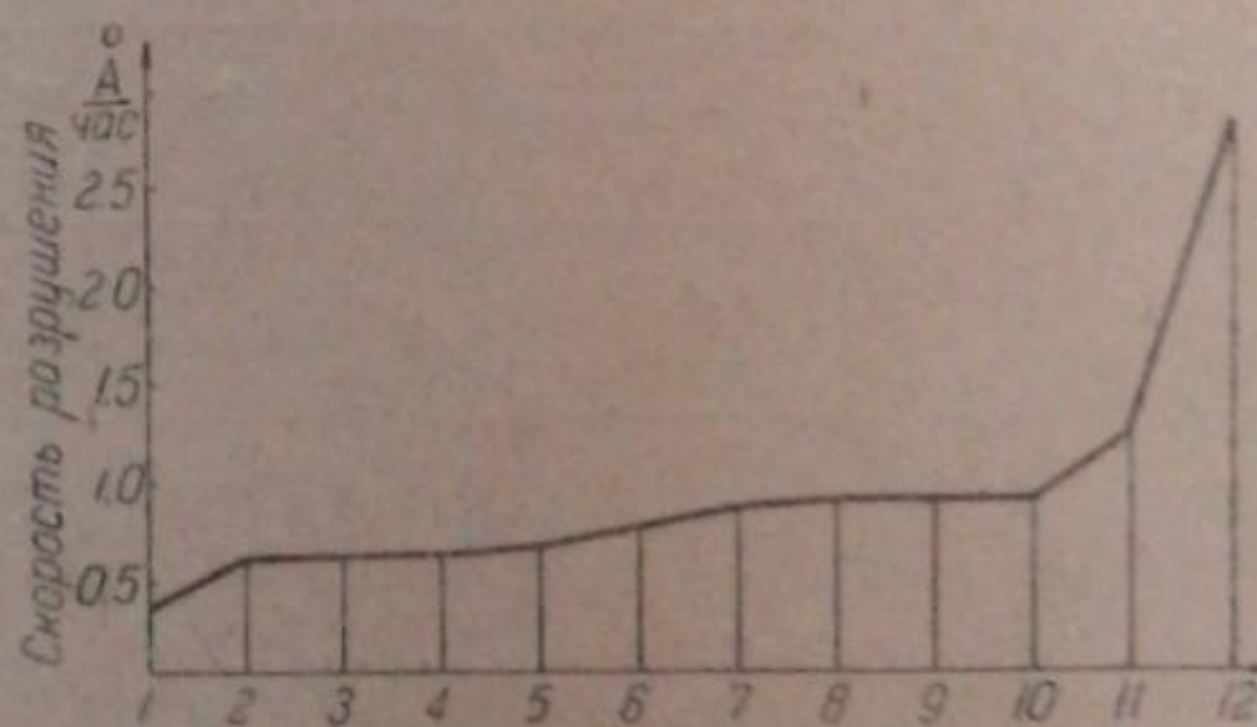


Рис. 2. Скорость разрушения глазурей и стекол водой при комнатной температуре.

1 — ВаО; 2 — ВеО; 3 — МпО; 4 — стекло № 23 огненно-полированное; 5 — Г-139; 6 — Л-12, стекло огненно-полированное; 7 — зеленая глазурь; 8 — Г-8; 9 — Г-ЗУ; 10 — В₂О₃; 11 — № 23, свежеломанное; 12 — Л-12, свежеломанное.

ТАБЛИЦА 3
 Определение химической стойкости по методу Милиуса

Сорт глазури	мг петрилодвозна на 1 м ² глазури				Толщина разрушенного слоя ρ , в Å						$\frac{d\rho}{dt}$ dt = 24 ч. — 1 мин.	$\frac{d\rho}{dt}$ dt = 24 ч. — 1 час.	
	за 1 мин.	за 5 мин.	за 10 мин.	за 1 час.	за 1 мин.	за 5 мин.	за 10 мин.	за 1 час.	за 5 сут.	за 19 сут.			
Г-8	2.3	3.5	4.5	6.1	9.9	—	6	10	12	17	27	—	0.44
Г-139	2.5	3.7	4.1	5.4	10	—	5	8	9	11	20	—	0.39
Г-3У А	3.1	—	5.0	7.0	11.3	—	8	—	13	18	29	—	0.48
Г-3У В	—	—	—	5.0	8.6	9.1	—	—	—	13	22	24	0.39
Добавка ВаО	1.8	3.4	3.4	4.1	6.5	—	3	6	6	7	11	—	0.17
Добавка В ₂ О ₃	2.5	3.2	4.5	5.3	10.5	10.5	6	8	11	14	27	—	0.57
Добавка ВеО	3.3	—	3.9	4.8	8.7	—	8	—	10	12	22	—	0.44
Добавка ZnO	2.1	3.9	4.3	4.5	—	—	5	10	11	11	—	—	—
Добавка Cr ₂ O ₃	—	—	2.3	2.6	5.5	6.1	—	—	6	7	14	16	0.30
Добавка Fe ₂ O ₃	—	—	—	3.9	7.6	за 5 сут. 7.4	—	—	—	10	19	19	0.39
Добавка MnO	3.3	—	4.7	—	8.7	—	—	—	12	—	22	—	—
Зеленая, фирмы "Сименс"	2.8	—	3.5	4.6	8.1	8.9	10	—	13	17	30	33	0.57
Стекло № 23, огненно-полированная поверхность	4.4	—	9.6	11.2	15.9	—	5	—	12	14	19	—	0.22
Стекло № 23, свежеломанная поверхность	16.7	—	—	28.1	41.5	—	20	—	—	34	50	—	0.70
Стекло Л-12, огненно-полированная поверхность	8.2	—	11	14	23.5	—	10	—	13	17	28	—	0.48
Стекло Л-12, свежеломанная поверхность	34	—	—	62.5	91.7	—	40	—	—	74	108	—	1.48

Результаты по исследованию глазурей приводятся в табл. 3 и на рис. 1 и 2. Последние две графы таблицы представляют данные по скорости разрушения на участке кривой 1 час — 24 часа и по всей кривой: $\frac{\Delta q}{\Delta t}$, где Δq — изменение глубины разрушения за данный промежуток времени; Δt — время, в течение которого происходило разрушение.

Как видно из табл. 3 и вышеуказанных рисунков, все исследованные глазури являются чрезвычайно стойкими по отношению к воде при комнатной температуре: глубина разрушения незначительна, скорость разрушения со временем сильно падает. В целях сравнения химической устойчивости огненно-полированной поверхности глазурей и стекол были проведены дополнительные опыты с двумя стеклами: № 23 „Дружная Горка“ и оптическим стеклом Л-12, состав которых приведен в табл. 1. Последнее стекло является весьма неустойчивым по отношению к воде. Огненно-полированная поверхность обоих стекол получалась нагреванием в силитовой печи, при 1000° , кусков стекла в графитовом противне в течение 2 час. и затем медленным охлаждением, соответствующим режиму отжига данного стекла. Из получившихся стеклянных пластинок с верхней огненно-полированной поверхностью были выпилены образцы размером $25 \times 25 \times 8$ мм. Дальнейшая обработка поверхности велась как и в случае глазурей.

Из сопоставления данных по глазурям, стеклам Л-12 и № 23 можно сделать заключение, во-первых, что огненно-полированная поверхность глазурей и стекол имеет одинаковую химическую устойчивость и, повидимому, одинаковый химический состав и, во-вторых, что чем более устойчиво стекло, тем меньше разница в химической устойчивости огненно-полированной поверхности стекла и его массы.

Различные добавки не вносят существенных изменений, лишь добавка окиси бария в наших опытах несколько повысила химическую устойчивость. Интересным представляется тот факт, что огненно-полированная поверхность стекол обладает такой же химической устойчивостью по отношению к воде при комнатной температуре, как и поверхность глазурей, причем химический состав стекла почти не оказывает влияния. Как видно из табл. 3 и рис. 1 и 2, огненно-полированная поверхность стекла является значительно более устойчивой, чем стекломасса. На это явление указывает ряд исследователей [9, 10].

Производственные глазури (Г-8, Г-3У и Г-139) и зеленая глазурь изолятора фирмы „Сименс“ обладают устойчивостью одного порядка. Незначительные расхождения лежат в пределах воспроизводимости опыта (параллельные опыты с глазурью Г-3У А и В).

Таким образом состав глазури можно варьировать, не боясь сильно изменить химическую устойчивость поверхности глазури по отношению к воде. При изучении химической устойчивости глазурей фарфоровых изоляторов можно пользоваться методами порошков, т. е. определять химическую устойчивость массы, а не поверхности. Таким образом химическая устойчивость огненно-полированной поверхности может быть охарактеризована испытанием по видоизмененному методу Милиуса. Но такая характеристика едва ли будет отражать полностью поведение глазури в условиях службы.

Весьма интересным, по всей вероятности, будет исследование химической устойчивости глазурированной поверхности при более высоких температурах, т. е. в еще более жестких условиях, при которых разрушался бы поверхностный слой глазури. Подобные испытания намечаются в плане нашей дальнейшей работы.

Определение химической устойчивости глазурей по отношению к кислотам

Испытание проводилось „методом порошков“. Обработке подвергались производственные глазури Г-17, Г-8, Г-139. Порошок глазури, приготовленный вышеописанным способом, с теми же размерами зерен обрабатывался при

кипячении с 45 мл 0.01 н. соляной кислоты в течение 1.5 час. Избыток кислоты оттитровывался 0.01 н. раствором NaOH в присутствии метилроута как индикатора. Кроме того был произведен качественный микрохимический анализ такой солянокислой вытяжки из порошков глазурей Г-3У и Г-8, причем были обнаружены: гелеобразный SiO_2 , K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} и в Г-8 — Mn^{++} . Данные по выщелачиваемости 0.01 н. раствором HCl приводятся в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Глазурь	Размер зерна, в мм	Навеска, в г	Мл 0,01 н. HCl, связавшиеся навеской
1	Г-17	0.053—0.074	2.5005	2.80
2	Г-8		2.4670	1.40
3	Г-8		2.5030	1.40
4	Г-139		2.5055	2.00
5	Г-139		2.5042	2.00
6	Г-8	Мелочь после последнего сита	2.5032	6.32

При вычислении толщины разрушенного слоя по вышеописанному способу были получены следующие результаты:

$$\begin{aligned} \text{для Г-17 } \rho &= 300 \text{ \AA} \\ \text{„ Г-139 } \rho &= 180 \text{ \AA} \\ \text{„ Г-8 } \rho &= 170 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Из сопоставления данных табл. 2 и 4 можно сделать заключение, что 0.01 н. соляная кислота действует на глазурную массу сильнее, чем вода. Нами были сделаны попытки испытания устойчивости огненно-полированной поверхности по отношению к кислотам. Но метод еще нельзя считать разработанным.

Выводы

В литературе нет никаких указаний на стандарты испытания химической устойчивости глазурей для высоковольтных изоляторов.

В настоящей работе испытание химической устойчивости глазурей велось методом порошков и видоизмененным методом Милиуса. Были получены следующие результаты:

1. Определена химическая устойчивость по отношению к кипящей воде (методом порошков) глазурных масс, соответствующих 3 производственным глазурям (белая марка Г-17, коричневая Г-8, черная Г-139) и сопоставлена с химической устойчивостью стекол. Рассчитана толщина разрушенного слоя, которая оказалась для всех глазурей одного порядка (до 70 \AA), тогда как для наиболее устойчивого стекла № 23 „Дружная Горка“ она равна 270 \AA .

2. Определена химическая устойчивость огненно-полированной поверхности глазурированного фарфора по отношению к воде при комнатной температуре, по видоизмененному методу Милиуса. Испытаны образцы фарфора, покрытые тремя производственными глазурями: Г-8, Г-139 и Г-3У, и глазурями, составленными из шихты Г-3У с добавкой семи окислов: V_2O_5 , BaO , BeO , ZnO , MnO , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 . Кроме того были испытаны: куски фарфорового изолятора немецкой фирмы „Сименс“, покрытого зеленой глазурью, огненно-полированные и свежесломанные поверхности стекла № 23 „Дружная Горка“ и химически-неустойчивого оптического стекла Л-12.

3. На основании минутных, десятиминутных, часовых и суточных иодэозинных проб были получены кривые разрушения вышеуказанных глазурей и стекол со временем при действии на них воды при комнатной температуре.

4. Толщина разрушенного слоя и скорость разрушения огненно-полированной поверхности всех исследованных глазурей и исследованных стекол оказались величинами одного порядка. Состав массы мало влияет на химическую устойчивость огненно-полированной поверхности по отношению к воде при комнатной температуре, и, повидимому, химический состав огненно-полированной поверхности глазурей и стекол одинаков.

5. Скорость разрушения свежееотломанных поверхностей стекол значительно выше. Разница в химической устойчивости стекломассы и огненно-полированной поверхности ее тем больше, чем менее устойчиво стекло.

6. Испытание устойчивости глазурей массы (Г-17, Г-8 и Г-139) при обработке порошка глазури 0.01 н. соляной кислотой при кипячении в течение 1.5 ч. показало большее разрушение, чем при обработке водой. Толщины разрушенного слоя оказались: для Г-17 = 300 Å, для Г-139 = 180 Å, для Г-8 = 170 Å.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] W. J. Johnson a. C. H. W. Clark. Journ. Inst. of Electr. Eng., 85, 590 (1939). — [2] Keram. Rundsch., № 4 (1940). — [3] Mellor. Trans. Ceram. Soc., № 2, 113 (1935). — [4] E. Zschimmer. Deutsch. Mech. Ztg., 53 (1903); Chem. Ztg., 25, 730 (1901). — [5] F. W. Hodgkin a. N. E. S. Turner. J. Soc. Glas. Techn., 6, 291 (1922). — [6] И. В. Гребенщиков и Т. А. Фаворская. Тр. Госуд. Оптич. инст., 7, вып. 72 (1931). — [7] Л. П. Банина. Ж. Опт.-мех. пром., № 7-8 (1940). — [8] А. Г. Самарцев и В. С. Молчанов. Ж. опт.-мех. пром., № 8 (1939). — [9] W. Möller u. E. Zschimmer. Sprechsaal, № 3-9 (1929). — [10] K. Ueda. Rep. Asahi Glass Res. Lab., 17, 391 (1927).

Поступило в Редакцию
20 января 1941 г.

DIE CHEMISCHE STABILITÄT VON GLASUREN DER HOCHSPANNUNGSISOLATOREN

S. K. Dubrovo

Geprüft ist die chemische Stabilität einer Reihe von Industrie- und Versuchsglasuren für Hochspannungsisolatoren gegen Wasser nach der modifizierten Methode von Mylius. Die Stabilität der Glasuren wurde mit derjenigen einiger Gläser verglichen. Die chemische Stabilität von feuerpolierter Glasfläche ist höher als diejenige der Glasmasse. Der Unterschied ist desto bedeutender, je weniger stabil das Glas ist.

ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЯМИ МОЛИБДЕНА

И. Н. Беляев

Лаборатория неорганической химии Воронежского Государственного зооветеринарного института

При электролизе растворов молибденовых соединений на катоде выделяются кислородные соединения молибдена самой разнообразной окраски и оттенков. В СССР и за границей были попытки использовать эти соединения для целей декоративного покрытия металлов.

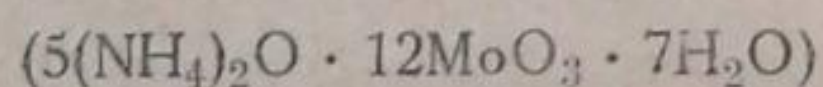
Так, в журнале „Die Metallwaren-Industrie u. Galvano-Technik“ [1] указывается способ электролитического окрашивания кадмия из растворов, содержащих молибденовую кислоту и аммиак в определенных соотношениях. Температура 50—60°. Продолжительность электролиза — в зависимости от тона окраски, которую надо получить. По окончании электролиза деталь промывается, сушится и натирается воском или покрывается бесцветным лаком. Условия электролиза и количественные соотношения компонентов не указываются.

Петров и Бороздин [2] пытались воспроизвести опыты, указанные в [1]. В качестве электролита они применяли раствор молибденовокислого аммония. В результате опытов Петров и Бороздин пришли к следующим основным выводам. 1. Изменение концентрации молибденовокислого аммония в пределах 10—200 г на литр H_2O не влияет на качество осадков. 2. Плотность тока в пределах 0,2—1,5 А/дм² не оказывает никакого влияния на качество осадков. 3. Изменение концентрации аммиака выше 6 мл на 1 л раствора отрицательно действует на качество отложений. 4. Природа основного металла никаким образом не оказывает влияния на качество осадков.

Полученные осадки приятные на вид, блестящие, черного цвета, но очень хрупкие и растрескиваются при изгибе и ударе. С целью устранения хрупкости отложений Петров и Бороздин проводили опыты по совместному осаждению черных осадков с металлами Zn и Cu из цианистых растворов. Из этих растворов им удалось получить покрытия чисто зеленого цвета, эластичные, хорошо пристающие к основному металлу. Hofman a. Hull [3] получили черные осадки состава: 45% Mo, 10% Ni, остальное кислород, из ванны состава 30—37 г $(NH_4)_2 MoO_4$, 23,5 г $NiSO_4$ на литр раствора, pH = 4,3—4,7, $t^\circ = 55—80^\circ$, $D_k = 0,2—0,5$ А/дм², продолжительность 8—10 мин. Основной металл предварительно должен быть покрыт Zn или Cd. После промывки и просушки осадок покрывается бесцветным лаком. Осадок изменяется на воздухе, поэтому не может быть применен в качестве антикоррозийного покрытия, но увеличивает защитные свойства Zn, осажденного на стали.

Нами были поставлены опыты, направленные к тому, чтобы воспроизвести условия для получения цветных декоративных покрытий из аммиачных растворов, исключая, таким образом, применение вредных цианистых растворов.

Электролитом служил раствор продажного молибденовокислого аммония



в аммиаке. Электролиз производился в сосуде емкостью 250 мл, температура комнатная, анод — платина, катод — железо, латунь, цинк. Опыты показали, что электролизом указанного электролита можно получить прекрасные осадки различной окраски, но преимущественно малиново-фиолетового, зеленого и кирпичного цветов. Осадки блестящие, приятные на вид, прочно пристают к основному металлу, не растрескиваются и не стираются при ударе и изгибе под углом 180° вокруг круглого стержня диаметром 3 мм. Испытания на стойкость по отношению к атмосферному воздуху, водопроводной воде и 3% раствору NaCl показали, что осадки при воздействии на них указанных агентов бледнеют, окраска становится менее интенсивной, но разрушения основного металла не наблюдается довольно продолжительное время. Так, покрытия на железных пластинках, в течение 6 месяцев находящиеся на воздухе в условиях лаборатории (без вытяжного шкафа), за исключением небольшого побледнения не претерпели никакого изменения. В водопроводной воде только через 24 часа появился еле заметный бурый налет, но глубокого разрушения основного металла нет, тогда как на железных пластинках непокрытых бурый налет появляется через 12 мин.

Таким образом, полученные покрытия при условии нанесения на них бесцветного лака могут быть применимы для декоративной отделки металлов таких, как Zn, Fe и др. При декоративной отделке таких металлов, как железо, основной металл предварительно покрывается Zn или Cd.

Самыми существенными факторами, влияющими на качество осадков, главным образом на прочность приотставания к основному металлу, является расстояние между электродами и плотность тока. Влияние этих факторов и некоторых других на качество осадков приведены в табл. 1, 2, 3, 4 и 5. На основании

ТАБЛИЦА 1

Влияние расстояния между электродами

№№ и/п.	Молибденовокислый аммоний,* в г/л, в 25% NH ₃	Расстояние между электродами, в см	$D_{к.}$, в А/дм ²	Продолжительность электролиза, в мин.	Характеристика осадков
1	Насыщенный	1.0	0.08	5	Зеленый, легко стирается
2	"	2.5	0.08	5	Зеленый, при изгибе растрескивается и стирается
3	"	3.5	0.04	5	Зеленый, при изгибе растрескивается и стирается
4	"	5.0	0.04	15	Коричневый, при изгибе и ударе не растрескивается и не стирается
5	"	5.5	0.04	5	Малиново-фиолетовый, прочно пристающий
6	"	8.5	0.08	5	Вишнево-фиолетовый, прочно пристающий

ТАБЛИЦА 2

Влияние плотности тока

№№ и/п.	М. К. А., в г/л, в 25% NH ₃	Расстояние между электродами, в см	$D_{к.}$, в А/дм ²	Продолжительность электролиза, в мин.	Характеристика осадков
7	Насыщенный	5.5	0.033	5	Светлый, золотистый, не стирается
8	"	5.5	0.04	5	Малиново-фиолетовый, не стирается
9	"	5.5	0.05	5	Сине-зеленый, не стирается
10	"	5.5	0.071	5	Сине-зеленый
11	"	5.5	0.083	5	Малиново-зеленый
12	"	5.5	0.09	5	Малиново-зеленый
13	"	5.5	0.10	5	Светлокоричневый
14	"	5.5	0.108	5	Светлокоричневый
15	"	5.5	0.15	5	То же, при изгибе еле заметное отслаивание
16	"	5.5	0.2	5	Темнокоричневый, стирается

данных табл. 1 можно судить, что для получения прочно пристающих осадков электролиз надо вести при расстоянии между электродами не менее 5 см.

При увеличении плотности тока выше 0.2 А/дм² осадки получаются темно-коричневого цвета, легко стирающиеся. Из табл. 2 видно, что для получения прочно пристающих осадков надо вести электролиз при плотности тока

* В остальных таблицах молибденовокислый аммоний обозначается М. К. А.

в $0.033-0.13 \text{ А/дм}^2$. Можно полагать, что в опытах Петрова и Бороздина хрупкие отслаивающиеся осадки получались потому, что они работали при более высоких плотностях тока и с расстоянием между электродами меньше 5 см. При таких условиях действительно, получающиеся осадки черного цвета и очень хрупкие.

ТАБЛИЦА 3

Влияние продолжительности электролиза

№№ п/п.	Состав ванны	$D_{к.}$, в А/дм^2	Расстояние между электродами, в см	Продолжитель- ность электролиза, в мин.	Характеристика осадков
17	Насыщенный раствор М. К. А. в 25% NH_3	0.037	5.5	5	Светлосиний, не отслаивающийся
18	То же	0.037	5.5	6	Малиновый с золотистым оттенком, не отслаивающийся
19	"	0.037	5.5	8	Сине-зеленый с золотистым оттенком, не отслаивающийся
20	"	0.037	5.5	10	Малиново-желтый с золотистым оттенком, не отслаивающийся
21	"	0.03	5.5	15	Темнокоричневый, еле заметное отслаивание при изгибе
22	"	0.05	5.5	25	Темнокоричневый, растрескивается и стирается

ТАБЛИЦА 4

Влияние концентрации М. К. А.

№№ п/п.	М. К. А. в г/л, в 25% NH_3	$D_{к.}$, в А/дм^2	Продолжитель- ность в мин.	Расстояние, в см	Характеристика осадков
23	Насыщенный	0.083	5	8.5	Малиново-зеленый
24	379	0.08	5	8.5	Малиново-зеленый
25	379	0.09	5	8.5	Малиново-зеленый
26	125	0.07	5	8.5	Зеленый при прямом свете, в отраженном — малиново-фиолетовый
27	125	0.15	5	8.5	Темнокоричневый
28	100	0.08	5	8.5	Малиновый
29	100	0.15	5	8.5	Темнокоричневый
30	80	0.08	5	8.5	Зеленый с малиновым оттенком
31	80	0.10	5	8.5	Темнокоричневый
32	60	0.08	5	8.5	Светлосиний
33	50	0.09	5	8.5	Зеленый, с малиновым оттенком
34	40	0.09	5	8.5	Малиново-фиолетовый
35	40	0.13	5	8.5	Зеленый, с малиновым оттенком
36	40	0.16	5	8.5	Темномалиновый
37	40	0.209	5	8.5	Темнокоричневый с зеленым оттенком
38	40	0.28	5	8.5	Темнокоричневый с зеленым оттенком
39	40	0.37	5	8.5	Грязнозеленый
40	30	0.15	5	8.5	Фиолетово-малиновый
41	20	0.10	5	8.5	Фиолетово-малиновый
42	10	0.10	5	8.5	Светлосиний

Из данных табл. 4 следует, что изменение концентрации молибденово-кислого аммония от насыщенного раствора до 10 г/л не влияет на прочность приставания осадка к основному металлу, изменяется только окраска осадка, причем, с уменьшением концентрации получают более светлые тона при одинаковой продолжительности электролиза. Кроме того образцы 37, 38, 39 показывают, что уменьшение концентрации молибденовокислого аммония позволяет повышать плотность тока при электролизе до 0.28 А/дм^2 , при этом качество осадков не ухудшается.

ТАБЛИЦА 5

Влияние концентрации аммиака

№№ п/п.	80 г М. К. А. в литре раствора, содержащего 25% NH_3	$D_{к.}$, в А/дм^2	Продолжительность, в мин.	Расстояние, в см	Характеристика осадков
43	0	0.05	5	8.5	Малиновый, с темнозелеными пятнами
44	25	0.05	5	8.5	То же, но менее резкий контраст между пятнами
45	50	0.05	5	8.5	То же, но зеленые пятна размыты по всей поверхности
46	100	0.05	5	8.5	Ровный малиново-фиолетовый
47	150	0.05	5	8.5	Зеленый
48	250	0.09	5	8.5	Зеленый
49	500	0.09	5	8.5	Зеленый

Из данных табл. 5 ясно, что присутствие аммиака безусловно имеет благоприятное влияние на качество осадков, и в его присутствии осадки получаются более ровными. Это не противоречит выводу, сделанному Петровым и Бороздиным о том, что присутствие аммиака в количестве больше 6 мл на литр раствора оказывает неблагоприятное действие на качество осадков. Это действительно имеет место при плотностях тока выше 0.2 А/дм^2 , когда на катоде одновременно с кислородными соединениями молибдена происходит интенсивный разряд ионов NH_4^+ , что ведет к усиленному выделению водорода и NH_3 , а выделение газов при совместном выделении с металлом или какими-нибудь соединениями, как известно, ведет к образованию более пористых и хрупких осадков.

При плотностях тока, с которыми работали мы, выделения газа на катоде почти не происходит.

Природа основного металла не влияет на качество получающихся отложений. Присутствие иона хлора, внесенного в ванну в виде NH_4Cl , до 60 г/л оказывает благоприятное действие на качество осадков; более благоприятное действие оказывает ион SO_4^{2-} , введенный в ванну в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в количестве от 60 до 100 г/л. Указанные соли при введении их в электролит увеличивают электропроводность электролита и рассеивающую способность электролита, что благоприятно сказывается на равномерности распределения осадка по поверхности.

Учитывая влияние всех вышеуказанных факторов, можно рекомендовать ванну следующего состава для получения зеленых, малиновофиолетовых и коричневых осадков: продажный молибденовокислый аммоний $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 40—200 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 60—100 г/л, растворенные в 25% аммиаке: Плотность тока 0.03 — 0.15 А/дм^2 , напряжение на электродах 1.7 — 2V . Расстояние между электродами 5—8 см. Температура — комнатная. Время — в зависимости от цвета, какой надо получить.

Выводы

1. Получены приятные на вид, прочно пристающие к основному металлу осадки зеленого, малинового и коричневого цветов. Изменением плотности тока и продолжительности электролиза можно получить осадки промежуточных оттенков.

2. Изучена зависимость качества осадков от концентрации молибденово-кислого аммония, плотности тока, присутствия $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4Cl .

3. Установлено, что главными факторами, влияющими на качество осадка, являются расстояние между электродами и плотность тока.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Metallwaren-Ind. u. Galvano-Technik, 3, 51 (1933). — [2] П. Н. Петров и С. М. Бороздин. Вестн. электропром., № 7, стр. 37 (1935); Ж. Пр. X., 9, 229 (1936). — [3] R. A. Hoffman a. R. O. Hull. Proc. Am. Electroplaters Soc. June, 45 (1939); Ch. Abs. 34, 1917 (1940).

Поступило в Редакцию
3 февраля 1941 г.

DEKORATIVE METALLBEDECKUNG MITTELS
MOLYBDÄNVERBINDUNGEN

J. Beljajev

1. Erzielt sind dem Aussehen nach angenehme fest an das Grundmetall anhaftende Niederschläge von Molybdänverbindungen von grüner, himbeerroter und brauner Farbe. Durch Ändern der Stromdichte und der Elektrolysedauer können Niederschläge von Zwischennüancen erzielt werden.

2. Untersucht ist die Abhängigkeit der Niederschlagqualität von der Konzentration des Ammoniummolybdats, des Ammoniaks, der Stromdichte, der Gegenwart von Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid.

3. Festgestellt ist, dass als Hauptfaktoren, welche die Niederschlagqualität beeinflussen, der Abstand der Elektrode und die Stromdichte erscheinen.

АНОДЫ ИЗ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С КРЕМНИЕМ

Л. П. Липкович,* В. В. Стендер и А. И. Шултин

Лаборатория электрохимии Ленинградского химико-технологического института

При электролизе водных растворов, содержащих анионы галоидов и кислородных кислот, выбор материала для анодов затруднителен. Промышленное применение до настоящего времени получили только аноды из платины [1], магнетита [2] и аноды из так называемого сплава „Chilex“ [3]. Для некоторых случаев, как, например, для электрохимической очистки воды, применение всех вышеуказанных материалов не может быть рекомендовано: платины — по причине ее дороговизны; магнетита — по причине его хрупкости; сплава „Chilex“ — в виду того, что истинный его состав неизвестен и стойкость его испытана только в условиях гидроэлектрорудничного извлечения меди на заводе Чуквиквамата (Чили) [4].

На основании предварительных опытов применения сплавов железа с кремнием в качестве анодов для электрохимической очистки воды, проведенных одним из авторов (В. Стендер с сотрудниками [5]) в Ленинградском химико-технологическом институте, авторы настоящей работы поставили себе целью исследовать стойкость сплавов железа с кремнием в качестве анодов в условиях электролиза разбавленных водных растворов соляной и серной кислоты.

Обзор литературных данных

Сплавы железа с кремнием нашли применение для изготовления кислотоупорных изделий. В промышленности они носят названия Acidur, Duriron, Tantiron, Thermisilid, ферросилид, акор, силэкс и пр. и содержат в среднем 14.5—16% Si и 0.5—0.7% С. Диаграммы состояния двойных сплавов железа с кремнием и тройных сплавов железо—кремний—углерод изучались рядом исследователей [6]. Производство железо-кремнистых сплавов и отливок из них, а также их литейных и физических свойств явилось предметом многочисленных экспериментальных работ [7]. Приводим только сравнительную таблицу некоторых свойств „термисилида“ (14—16% Si, 0.65—1.0% С, 0.2—0.25% Mn) и чугуна [8] (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

№№ п/п.	Свойства	Термисилид	Чугун
1	Температура плавления	1220°	1150°
2	Твердость по Бринеллю 5/750	290—350	150—250
3	Прогиб, в мм; диаметр стержня 12 мм; расстояние между опорами 200 мм	1.0	2.0—2.4
4	Сопротивление изгибу в кг/мм ² ; условия, как в п. 3	21	40—50
5	Коэффициент теплопроводности	0.5	1.0
6	Электропроводность, в обратных омах на мм ² на м	1.05	1.3—2.0

Стойкость сплавов железа с кремнием против коррозии, кроме многочисленных иностранных авторов, изучалась также и советскими исследователями: Петровым [9] в растворах серной кислоты, Шултиным и Тамаркиной [10] в растворах соляной кислоты. На поверхности сплава образуется защитная пленка из SiO₂, обладающая высокой химической стойкостью.

Незначительные примеси Mn, S, P на стойкость сплавов не влияют. Подробных данных о влиянии углерода нет, есть только указания на благоприятное влияние присадок, способствующих образованию карбидов [12]. Легирование сплавов железа с кремнием и молибденом (сплавы

* Извлечение из дипломной работы 1937 г.

типа „дюринхлор“) значительно повышает их стойкость в растворах соляной кислоты; при 2.5—3% Mo — в 10 раз [10, 11]. Приводим данные опытов Шултина и Тamarкиной [10] (табл. 2). Действие молибдена авторы [10] объясняют „молибденированием“, т. е. цементацией первично перешедшего в раствор молибдена железом. Легирование никелем не дало положительных результатов [10].

ТАБЛИЦА 2
Потери, в г/м² в час

№ п/п.	Сплав, в %			Температура	Соляная кислота		
	Si	Mo	C		10%	20%	30%
1	17.02	1.41	0.71	комнатная	0.03	0.02	0.03
2	17.02	2.2	0.72	60°	0.00	0.00	0.00
3	17.02	2.2	0.72	60°	0.18	0.19	0.8
4	17.23	2.6	0.79	60	0.14	0.27	0.13

Моррал и Брей [12] испытывали сплавы железа с кремнием (14.5—75% Si) в качестве анодного материала в 20% растворе серной кислоты при плотности тока от 13—37.8 А/дм² и комнатной температуре. При содержании в сплаве от 14.5 до 16% Si потери составляют от 0.033 до 0.114 г/Ач, или на растворение анода расходуется от 3.1 до 10.9% тока. При содержании в сплаве от 50 до 75% Si вес анодов во время испытания увеличивается. Привес анода на 1 Ач составляет 0.201 г.

Данных о промышленном применении сплавов железа с кремнием в качестве анодов при электролизе в литературе не имеется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовалось влияние Si (15—20%), Cr (1—4%) и Mo (1—3%) на анодную стойкость сплавов железа с кремнием в растворах серной и соляной кислот (0.03—1.0 н.) при разных плотностях тока от 50 до 500 А/м².

Приготовление сплавов. Аноды готовились в форме стержней диаметром 15 мм и длиной 200 мм, плавка производилась в криптольной печи мощностью 10 кВт в графитовом тигле, который, во избежание перехода углерода в сплав, обмазывался изнутри магнезитом. В нагретый докрасна тигель помещали термисилид и железо, после расплавления вводили ферросилиций;

ТАБЛИЦА 3
Состав изготовленных сплавов

№ сплава	Состав, в %						Излом
	Si	C	Mn	P	Cr	Mo	
1	14.98	0.73	0.089	0.113	—	—	} 2 сплава по рассл. одного
2	16.30	0.67	0.104	0.113	—	—	
3	17.52	0.52	0.103	0.110	—	—	
4	17.97	0.58	0.103	0.105	—	—	
5	18.16	0.35	0.110	0.112	—	—	
6	21.62	0.58	0.100	0.109	—	—	
7	19.40	0.56	0.54	0.120	2.65	—	
8	19.28	0.49	0.475	0.112	1.76	—	
9a	15.18	0.37	0.75	0.105	6.15	—	
9б	19.19	0.37	0.75	0.105	3.50	—	
10	19.45	0.41	0.170	0.110	—	0.50	
11	19.30	0.73	0.200	0.115	—	1.01	
12	19.15	0.80	0.196	0.113	—	2.20	

через 20—25 мин. после этого при температуре 1300—1350° производили разливку металла. При легировании сплава хромом и молибденом таковые подавались в тигель до ферросилиция. Угар кремния в среднем составлял 8—12% от вводимого количества. Металл заливался в сухую земляную форму. Моделью жень служил литник (рис. 1). В каждом сплаве определялись следующие составляющие [14]:

- Si — весовым методом (сплавление с Na_2O_2),
- C — сжиганием, с поглощением CO_2 щелочью,
- Mn — персульфатным методом,
- P — весовым методом (осаждение Am_2MoO_4),
- Mo — весовым методом [осаждение $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$],
- Cr — персульфатным методом.

Методика испытаний анодной стойкости. Вначале анод из сплава железа с кремнием сильно разрушается, так как идет образование достаточно сплошной защитной пленки из SiO_2 . Только после этого процесс коррозии стабилизируется. Поэтому при кратковременных испытаниях на коррозию первый период будет искажать результаты, давая преувеличенные цифры коррозии. Во избежание этого мы подвергали испытуемые сплавы предварительному „пассивированию“ при анодной поляризации до испытания на анодную стойкость. Образцы, подлежащие испытанию в серной кислоте, предварительно

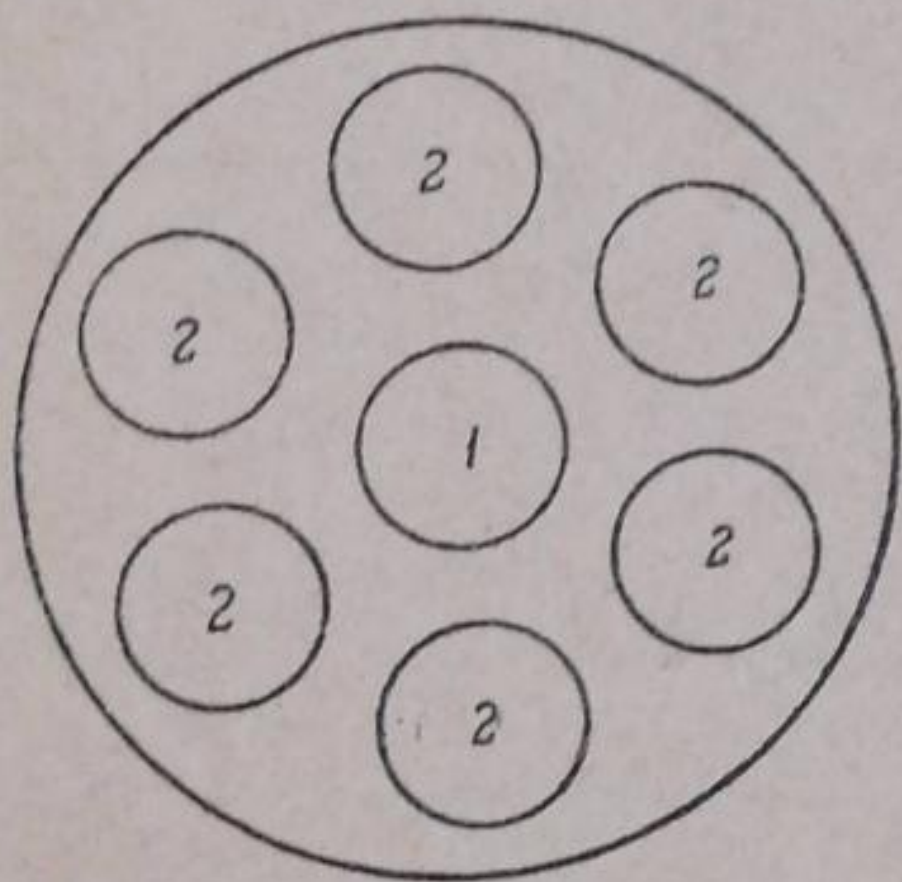


Рис. 1.

1 — литник; 2 — аноды.

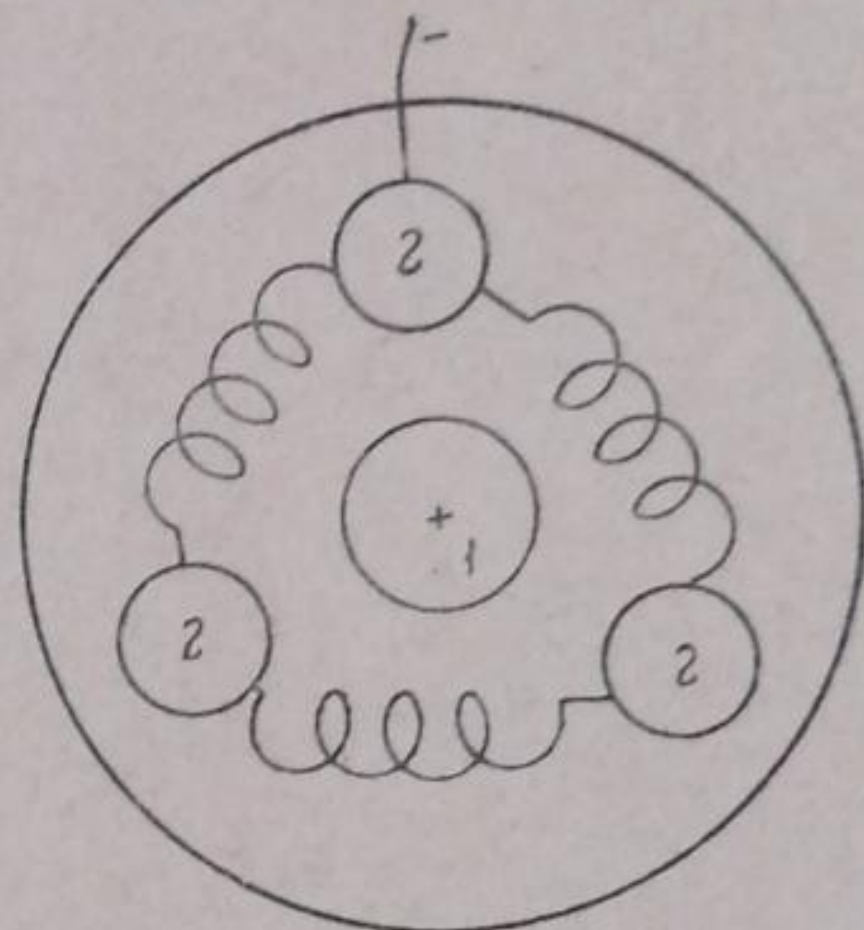


Рис. 2.

1 — анод; 2 — катоды.

„пассивировались“ в 1 н. H_2SO_4 при $D_a = 100 \text{ A/m}^2$ в течение 6—8 час.; образцы, подлежащие испытанию в соляной кислоте, предварительно „пассивировались“ в 0.2 н. HCl при $D_a = 100 \text{ A/m}^2$ в течение 12 час. Продолжительность предварительного пассивирования была определена заранее опытным путем, нахождением начала установившейся во времени скорости анодной коррозии. Более плотная пассивирующая пленка SiO_2 получается при первичной обработке анодов в очень разбавленных растворах при малых плотностях тока в течение долгого времени, что и можно рекомендовать для предварительной обработки анодов из сплавов железа с кремнием в промышленных условиях; в нашей работе мы во избежание удлинения сроков испытания применяли вышеуказанные условия предварительного пассивирования.

Для испытания применялись шлифованные образцы сплавов длиной 40—45 мм, к которым припаивались медные проволочки для подвода тока. Образец вставлялся в среднее отверстие деревянной, пропитанной бакелитовым лаком, крышки (рис. 2); катодами служили 3 графитовых стержня, соединенные параллельно. Расстояние между анодом и катодами 15 мм. Весь испытуемый образец покрывался бакелитовым лаком, кроме боковой поверхности в 8.8 см^2 , которая и подвергалась анодному воздействию. Регулировать плотность тока

ТАБЛИЦА 4

№ сплава и его состав	№ опыта	Кислота	Концентрация, в н.	D _a , в А/м ²	Длительность испытания, в час.	Площадь образца, в см ²	Сила тока, в А	Потери при выходе по току 100%, в г	Потери, в г			Выход по току, сред. в %	Потери, в г/м ² /час.			
									I	II	III		I	II	III	Среднее
									Среднее	Среднее	Среднее		Среднее	Среднее	Среднее	Среднее
I 14.98% Si 0.73% C	9	H ₂ SO ₄	0.2	50	10	8.8	0.044	0.458	0.01064	0.01232	0.01190	2.53	1.21	1.40	1.35	1.32
	10	H ₂ SO ₄	0.2	100	10	8.8	0.088	0.916	0.02200	0.02590	0.02100	2.50	2.50	2.94	2.38	2.61
	11	HCl	0.2	50	10	8.8	0.044	0.458	0.02380	0.02472	0.02133	5.08	2.59	2.80	2.48	2.62
	12	HCl	0.2	100	10	8.8	0.088	0.916	0.06110	0.06180	0.05660	6.54	6.93	7.02	6.43	6.80
	13	H ₂ SO ₄	1.0	50	10	8.8	0.044	0.458	0.01915	0.01995	0.01998	4.30	2.17	2.26	2.27	2.23
	14	H ₂ SO ₄	1.0	100	10	8.8	0.088	0.916	0.02830	0.02870	0.02980	3.15	3.21	3.26	3.38	3.28
	15	HCl	1.0	50	10	8.8	0.044	0.458	0.07035	0.05792	0.06650	14.17	7.99	6.58	7.55	7.37
	16	HCl	1.0	100	10	8.8	0.088	0.916	0.1100	0.1084	0.1058	11.79	12.50	12.32	12.02	12.28
	17	H ₂ SO ₄	0.03	50	30	8.8	0.044	1.374	0.02016	0.02023	0.01960	1.45	0.77	0.77	0.74	0.76
	18	HCl	0.03	50	35	8.8	0.044	1.603	0.02134	0.02081	0.02196	1.33	6.69	0.68	0.72	0.70

глубиной погружения нельзя, так как уровень электролита вследствие газообразования всегда был колеблющимся; кроме того брызги электролита могли разрушать образец выше уровня электролита.

Электролизером служил стеклянный стакан емкостью 450 мл; значительный объем электролита обеспечивал постоянство его концентрации за время испытания. Все испытания велись при температуре 25°.

Коррозия электрода определялась не прямым его взвешиванием до и после испытания, что не могло дать точных цифр в виду возможных изменений и повреждений бакелитовой изоляции при испытаниях; коррозия определялась по количеству железа, перешедшего в раствор за время испытания. Железо в растворе определялось весовым способом, осаждением его аммиаком; титрование перманганатом давало повышенные результаты, так как кроме железа окислению подвергались органические составляющие бакелитового лака.

Абсолютные потери железа пересчитывались на потери в г/м²/час. и на выход по току по анодному раствору железа из сплава; количество протекшего электричества определялось по показаниям миллиамперметра и продолжительности испытаний. Для каждого сплава испытывались 3 образца.

Для большинства сплавов произведены микроснимки шлифов при увеличении 210. Они показали, что почти везде строение сплава отвечало составу: кремнистый феррит α+карбид или свободный углерод+графитная или карбидная эвтектика.

Результаты испытаний на анодную стойкость. В табл. 4 и 5 приводим результаты испытаний; для сплава № 1 они даны в табл. 4 в полном виде для характеристики колебаний данных отдельных опытов; для остальных сплавов в табл. 5 приводятся только средние цифры.

Обсуждение результатов испытаний

а) Влияние рода и концентрации кислоты на анодное разрушение сплавов. Почти во

ТАБЛИЦА 5

№ сплава и его состав	№ опыта	Кислота	Конц., в н.	D_a , в А/м ²	Длительность испытания, в час.	Средние абсолютн. потери, в г	Средний выход по току, в %	Средние потери, в г/м ² /час.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2 16.3 % Si 0.67% C	19	H ₂ SO ₄	0.2	50	10	0.0117	2.55	1.32
	20	H ₂ SO ₄	0.2	100	10	0.0234	2.50	2.65
	23	H ₂ SO ₄	1	50	10	0.0165	3.78	1.97
	24	H ₂ SO ₄	1	100	10	0.0313	3.41	3.55
	21	HCl	0.2	50	10	0.0170	3.72	1.93
	22	HCl	0.2	100	10	0.0235	2.56	2.67
	25	HCl	1	50	10	0.0272	5.92	3.08
	26	HCl	1	100	10	0.1255	13.70	14.26
3 17.52% Si 0.52% C	27	H ₂ SO ₄	0.2	50	10	0.0157	3.35	1.77
	28	H ₂ SO ₄	0.2	100	10	0.0247	2.69	2.79
	31	H ₂ SO ₄	1	50	10	0.0215	4.68	2.43
	32	H ₂ SO ₄	1	100	10	0.0432	4.71	4.90
	29	HCl	0.2	50	10	0.0156	3.40	1.77
	30	HCl	0.2	100	10	0.0446	4.86	5.07
	33	HCl	1	50	10	0.0546	11.90	6.20
	34	HCl	1	100	10	0.1758	19.19	20.15
4 17.97% Si 0.58% C	51	H ₂ SO ₄	0.03	50	20	0.0138	1.51	0.79
	35	H ₂ SO ₄	0.2	50	10	0.0091	1.98	1.03
	36	H ₂ SO ₄	0.2	100	10	0.0173	1.88	1.96
	37	H ₂ SO ₄	0.2	250	10	0.0388	2.18	5.50
	38	H ₂ SO ₄	0.2	500	10	0.0893	2.43	12.67
	43	H ₂ SO ₄	1	50	10 ч. 40 м.	0.0149	2.95	1.54
	44	H ₂ SO ₄	1	100	10	0.0236	2.58	2.68
	45	H ₂ SO ₄	1	250	10	0.0351	1.60	4.09
	50	HCl	0.03	50	20	0.0097	1.05	0.55
	39	HCl	0.2	50	10	0.0056	1.22	0.63
	40	HCl	0.2	100	10	0.0134	4.73	4.93
	41	HCl	0.2	250	10	0.1753	7.65	19.90
	42	HCl	0.2	500	10	0.5458	11.91	62.02
	47	HCl	1	50	10	0.0214	4.67	2.42
	48	HCl	1	100	10	0.1461	15.94	16.59
	49	HCl	1	250	10	0.4687	20.47	53.26
5 18.16% Si 0.35% C	68	H ₂ SO ₄	0.03	50	20	0.0072	0.79	0.41
	52	H ₂ SO ₄	0.2	50	10	0.0087	1.89	0.99
	53	H ₂ SO ₄	0.2	100	9.5	0.0150	1.72	1.79
	54	H ₂ SO ₄	0.2	250	8	0.0348	1.90	4.94
	55	H ₂ SO ₄	0.2	500	8	0.0509	1.38	7.23
	60	H ₂ SO ₄	1	50	10	0.0082	1.78	0.93
	61	H ₂ SO ₄	1	100	9.5	0.0107	1.33	1.28
	62	H ₂ SO ₄	1	250	8	0.0274	1.49	3.89
	63	H ₂ SO ₄	1	500	8	0.0519	1.41	7.39
	69	HCl	0.03	50	20	0.0078	0.82	0.43
	56	HCl	0.2	50	10	0.0109	1.08	1.23
	57	HCl	0.2	100	9.5	0.0213	2.51	2.54
	58	HCl	0.2	250	8	0.1321	21.08	18.76
	59	HCl	0.2	500	8	0.2681	36.22	38.05
	64	HCl	1	50	10	0.0193	4.20	2.19
	65	HCl	1	100	9.5	0.0546	6.28	6.49
	66	HCl	1	250	8	0.2283	12.44	32.42
67	HCl	1	500	8	0.4959	13.53	70.44	

(Продолжение)

№ сплава и его состав	№ опыта	Кислота	Конц., в н.	D_a , в А/м ²	Длительность испытания, в час.	Средние абсолютн. потери, в г	Средний выход по току, в %	Средние потери, в г/м ² /час.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
6 21.62% Si 0.58% C	86	H ₂ SO ₄	0.03	50	20	0.0089	0.97	0.51
	70	H ₂ SO ₄	0.2	50	10	0.0084	1.84	0.96
	71	H ₂ SO ₄	0.2	100	10	0.0149	1.63	1.69
	72	H ₂ SO ₄	0.2	250	10	0.0331	1.44	3.86
	73	H ₂ SO ₄	0.2	500	10	0.0692	1.51	7.86
	78	H ₂ SO ₄	1	50	10	0.0183	4.00	2.08
	79	H ₂ SO ₄	1	100	10	0.0207	2.27	2.36
	80	H ₂ SO ₄	1	250	9.4	0.0377	1.75	4.55
	81	H ₂ SO ₄	1	500	8	0.0599	1.63	8.49
	87	HCl	0.03	50	20	0.0116	0.62	0.65
	74	HCl	0.2	50	10	0.0074	1.62	0.83
	75	HCl	0.2	100	10	0.0352	3.84	4.00
	76	HCl	0.2	250	10	0.1414	6.17	16.07
	77	HCl	0.2	500	10	0.3369	6.69	38.29
	82	HCl	1	50	10	0.0148	1.04	0.54
	83	HCl	1	100	10	0.0542	5.92	6.16
	84	HCl	1	250	9.4	0.2477	11.50	29.28
	85	HCl	1	500	8	0.6004	16.37	85.28
	7 19.40% Si 0.56% C 2.65% Cr	116	H ₂ SO ₄	0.03	50	10	0	0
117		H ₂ SO ₄	0.2	50	10	0.0087	1.90	0.99
118		H ₂ SO ₄	0.2	100	10	0.0141	1.53	1.59
119		H ₂ SO ₄	0.2	250	8	0.0262	1.42	3.71
120		H ₂ SO ₄	0.2	500	8	0.0516	1.41	7.32
121		H ₂ SO ₄	1	50	10	0.0156	3.41	1.78
122		H ₂ SO ₄	1	100	10	0.0201	2.19	2.28
8 19.28% Si 0.49% C 1.76% Cr	123	H ₂ SO ₄	0.03	50	10	0.0032	0.69	0.36
	124	H ₂ SO ₄	0.2	50	10	0.0077	0.66	0.87
	125	H ₂ SO ₄	0.2	100	10	0.0100	1.09	1.13
	126	H ₂ SO ₄	1	50	10	0.0103	2.25	1.17
	127	H ₂ SO ₄	1	100	10	0.0125	1.36	1.41
	128	HCl	0.2	50	10	0.0231	2.94	2.58
	129	HCl	0.2	100	10	0.0800	5.79	6.58
	130	HCl	0.2	250	8	0.1476	23.84	20.96
	131	HCl	0.03	50	10	0.0055	1.19	0.62
	132	HCl	1	50	10	0.0260	2.95	2.95
	133	HCl	1	100	10	0.0738	8.50	8.38
	134	HCl	1	250	8	0.5199	69.50	73.81
	9a 15.18% Si 0.37% C 6.15% Cr	112	H ₂ SO ₄	1	50	10	0.0269	5.86
113		H ₂ SO ₄	1	100	10	0.0446	4.86	5.06
114		H ₂ SO ₄	1	250	8	0.0855	4.37	11.43
115		H ₂ SO ₄	1	500	8.5	0.1576	4.30	22.39
96 19.19% Si 9.5% Cr	101	H ₂ SO ₄	0.03	50	10	0	0	0
	102	H ₂ SO ₄	0.2	50	10	0.0101	2.2	1.14
	103	H ₂ SO ₄	0.2	100	10	0.0168	1.83	1.90
	104	H ₂ SO ₄	0.2	250	8	0.0369	1.89	4.94
	105	H ₂ SO ₄	0.2	500	8	0.0635	1.73	9.02
	106	H ₂ SO ₄	1	50	10 ⁵	0.0094	2.04	1.06
	107	H ₂ SO ₄	1	100	10	0.0176	1.92	2.35
	108	H ₂ SO ₄	1	250	8	0.0393	2.02	4.45
	109	H ₂ SO ₄	1	500	8	0.0749	2.04	10.63
	110	HCl	1	50	10 ⁵	0.0522	12.12	6.31
	111	HCl	1	100	10	0.1645	17.70	18.39

(Продолжение)

№ сплава и его состав	№ опыта	Кислота	Конц., в н.	D_a , в А/м ²	Длительность испытания, в час.	Средние абсолютн. потери, в г	Средний выход по току, в %	Средние потери, в г/м ² /час.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10 19.45% Si 0.41% C 0.50% Mo	152	HCl	1	50	10	0.0195	4.25	2.21
	154	HCl	1					
	165	HCl	1	100	10	0.0183	3.99	2.08
	166	HCl	1					
11 19.30% Si 0.73% C 1.01% Mo	155	HCl	1	50	2	0.0039	4.27	2.21
	156	HCl	1	50	3	0.0043	3.13	1.63
	168	HCl	1	100	10	0.0700	7.65	7.93
	169	HCl	1	100	10	0.1101	9.01	12.51
	178	HCl	1	250	10 ч. 30 м.	0.4944	21.58	53.39
12 19.15% Si 0.80% C 2.20% Mo	160	HCl	1	50	9 ч. 20 м.	0.0167	3.67	2.04
	161	HCl	1	50	10	0.0170	3.72	1.93
	162	HCl	1	100	10	0.0596	6.49	6.77
	163	HCl	1	100	10	0.0596	6.49	6.77

После предварительного длительного „пассивирования“ сплавов в течение 116 час. в 15% HCl без анодной поляризации

10	178	HCl	1	100	10	0.0308	3.36	3.50
11	179	HCl	1	100	10	0.0083	0.90	0.94
12	180	HCl	1	250	9.40	0.0797	3.60	9.63

всех опытах (кроме очень малых концентраций) скорость разрушения, т. е. выход по току на растворение сплава, в растворах соляной кислоты больше, чем в растворах серной кислоты (например, опыты 9 и 11, 13 и 15, 19 и 21, 23 и 25, 31 и 33, 36 и 40, 43 и 47, 52 и 56, 60 и 64 и мн. др.); это различие возрастает с увеличением плотности тока и концентрации раствора. Увеличение выхода по току с увеличением концентрации соляной кислоты особенно заметно для сплава № 1, для сплавов же с большим содержанием кремния различие в концентрации соляной кислоты сказывается несколько меньше. Для сплавов № 4 и 5 (напр., опыты 36—38 и 44—45, 52—55 и 60—63) в растворах серной кислоты концентрация последней почти не сказывается на увеличении выхода по току.

б) Влияние плотности тока изучалось на сплавах с большим содержанием кремния (сплавы № 4, 5 и 6). В растворах серной кислоты, как правило, выход по току падает при увеличении плотности тока с 50 до 100 А/м² (опыты 35 и 36, 43 и 44, 52 и 53, 60 и 61, 70 и 71, 78 и 79); тенденция к падению, однако, менее ясно выраженная, сохраняется для ряда образцов и при дальнейшем повышении плотности тока до 500 А/м².

Для образования стабильной пленки необходимо создать высокую плотность тока в порах. Очевидно, при плотности тока ниже 100 А/м² плотность тока в порах недостаточна, вследствие чего не образуется стабильной пленки и имеет место усиленная коррозия.

В растворах соляной кислоты во всех случаях наблюдается заметный рост разрушения анода с увеличением плотности тока (опыты 39 и 42, 47 и 49, 56 и 59, 64 и 67, 74 и 77, 82 и 85); этот рост более интенсивен для более концентрированных растворов; как известно, с увеличением концентрации ионов хлора в растворе и с увеличением плотности тока, доля участия ионов хлора в процессе разряда на аноде усиливается^[15]; выделяющийся хлор видимо разрушает защитную пленку и таким образом способствует растворению железа.

в) Влияние содержания кремния в сплаве между 15 и 17.5% (сплавы № 1, 2 и 3) мало сказывается на анодной стойкости сплавов как в растворах серной, так и в растворах соляной кислоты (опыты 9, 10, 19, 20 и 27, 28; 13 и 14; 23, 24 и 31, 32; 11, 12, 21, 22 и 29, 30; 15 и 16; 25, 26 и 33, 39). Несколько пониженную стойкость сплава № 3 можно объяснить наличием в нем микропор, получившихся при отливке.

Сплавы с большим содержанием кремния от 18 до 21.6% (№ 4, 5 и 6) более устойчивы как в растворах серной, так и в растворах соляной кислоты; изменение содержания кремния от 18 до 21.6% практически не изменяет стойкости сплава.

г) Влияние содержания углерода в сплаве может быть обнаружено при сравнении стойкости сплавов № 4 и 5, которые различаются по содержанию кремния всего на 0.19%, а по содержанию углерода на 0.23%, т. е. примерно на 50% от общего содержания углерода. Сплав № 5, содержащий меньше углерода, отличается большей стойкостью.

д) Влияние содержания хрома в сплаве, видимо, не сказывается на анодной стойкости в растворах серной кислоты (ср. данные для сплавов № 7, 8 и 9 с таковыми для сплавов № 4, 5 и 6 с аналогичным содержанием кремния); различные количества хрома дают одинаковую картину. В растворах соляной кислоты сплавы № 7, 8 и 9, содержащие хром, являются даже менее стойкими, чем сплавы № 4, 5 и 6 без хрома.

е) Влияние содержания молибдена в сплаве на его стойкость при анодной поляризации изучено только в 1 н. растворах соляной кислоты, так как для такого случая они и готовились. Сравнение выходов по току для сплавов № 10, 11 и 12 с таковыми для сплавов № 4, 5 и 6 (ср., например, опыты 152, 154, 155, 156, 160 и 161 с опытами 47, 64 и 82, а также опыты 165, 166, 168, 169, 162, 163 с опытами 48, 65 и 83) показывает, что при малых плотностях тока добавка молибдена, видимо, не только не дает повышения стойкости, но даже ведет к обратному результату; при плотностях же тока в 100 и больше А/м² наличие 0.5% Мо в сплаве как будто несколько повышает стойкость сплавов. Сплав № 12 с 1% Мо при плотностях тока 250 А/м² снова имеет плохую стойкость. Опыты длительного предварительного „пассивирования“ в течение 116 час. в 15% HCl без анодной поляризации показали, что таким путем стойкость сплава временно может быть повышена, но при длительном процессе снова наступает картина быстрого разрушения.

Выводы

1. Сплавы железа с кремнием при содержании последнего 18% и выше могут служить анодами в следующих условиях (считая, что анод достаточно стоек, если выход по току на растворение сплава не выше 2—2.5%):

Кислота	Концентрация	D_a , в А/м ²	№ сплава
H ₂ SO ₄	0.03 н.	50	4, 5, 6
	0.2 н.	50—500	4, 5, 6
	1.0 н.	100—500	4, 5, 6
HCl	0.2 н.	100	5
	0.2 н.	50	4, 5, 6
	0.03 н.	50	4, 5, 6
	1.0 н.	50	6

2. Сплавы с более низким содержанием кремния могут служить анодным материалом в следующих условиях:

Содержание Si	Кислота	Концентрация	D_a , в А/м ²
15%	HCl	0.03 н.	50
16.3%	HCl H ₂ SO ₄	0.03 н.	50
17.5%	HCl, H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	0.03 н.	50

3. Повышение содержания углерода в сплаве снижает его стойкость при анодной поляризации.

4. Оптимальным по стойкости составом сплава из числа испытанных следует считать сплав с содержанием 18% Si и около 0.35% С (приблизительно сплав № 5). Повышение содержания кремния свыше 18% не дает заметного повышения стойкости, зато ведет к значительному ухудшению механических свойств (хрупкость) и к трудностям получения здоровой отливки без пузырей и микропор.

5. Легирование сплавов хромом и молибденом не дает повышения анодной стойкости последних, а иногда ведет даже к ухудшению стойкости.

6. Периодическое предварительное „пассивирование“ сплавов, особенно содержащих молибден, возможно, позволит применять их в качестве анодов в довольно концентрированных растворах соляной кислоты. Для этого требуется изучить условия предварительного „пассивирования“.

ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Стендер. Электролитическое производство хлора и щелочей, стр. 141 (1935); В. Энгельгардт. Электрометаллургия водных растворов, стр. 66, 81 (1937). — [2] Волин и Каганов. Ж. Хим. Пр., 16, 37—40 (1939). — [3] С. W. Eichrodt. Trans. Am. Electrochem. Soc., 45, 390 (1924). — [4] Ю. В. Баймаков. Электролиз в металлургии, ч. I, стр. 229 (1939); Б. В. Дроздов. Гидроэлектрометаллургия цветных металлов, стр. 135 (1938). — [5] В. В. Стендер, И. Я. Сирак и А. И. Евстиухин. Электрохимическая очистка воды. Отчет Лабор. электрохимии Ленингр. хим.-технол. инст. за 1935—1937 г. — [6] Грайнер, Марш и Стаутон. Сплавы железа с кремнием, стр. 28 и сл. (1936). — [7] Малашенко. Вестн. Металлопром., № 3 (1935); Esrenhahn. Die Giesserei, 1137 (1928); Meierling u. Denke. Die Giesserei, 1117 (1927). — [8] Thermisilid. Kruppsche Monatshefte, 119 (1927). — [9] Петров. Химстрой, № 1, стр. 22 (1935). — [10] Шултин и Тамаркина. Коррозия и борьба с ней. № 2, 117 (1936). — [11] Ващенко. Химическое машиностроение, 24, 1 (1938). — [12] F. R. Morrall a. J. L. Вгеу. Trans. Am. Electrochem. Soc., 75, 427 (1939). — [13] Вер, Романов, Скорчелетти, Шултин. Вопросы химической стойкости сплавов, стр. 18 (1933). — [14] Лендель, Гофман и Брайт. Анализ черных металлов. — [15] Стендер. Электролитическое производство хлора и щелочей, стр. 160, 472 (1935).

Поступило в Редакцию
19 февраля 1941 г.

ANODES D'ALLIAGES DE FER AVEC SILICIUM

L. Lipkovič, V. Stender et A. Šultin

On a élaboré les conditions (concentration d'acide, densité de courant), dans lesquelles des alliages de fer avec silicium (à partir de 15% de teneur en Si et davantage) peuvent servir d'anodes dans l'épuration électrochimique de l'eau, considérant que l'anode est suffisamment stable si le rendement d'après le courant pour la solution de l'alliage ne dépasse pas 2—2.5%.

L'accroissement de la teneur en carbone de l'alliage en fait baisser la stabilité à la polarisation anodique. La composition de l'alliage, présentant l'optimum de stabilité parmi toutes celles qui ont pu être examinées, est l'alliage à teneur de 18% en Si et de près de 0.35% en C.

Des additions de chrome et de molybdène aux alliages considérés ne donnent pas d'accroissement de la stabilité anodique; bien au contraire, elles tendent dans certains cas à affaiblir la stabilité.

РАЗДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ КАЛИЯ И РУБИДИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

В. Д. Поляков, М. А. Шашкин и С. И. Беруль

Институт общей и неорганической химии Академии Наук СССР

В работе излагаются результаты опытов разделения солей калия и рубидия электролизом. Поддерживая определенную разность потенциалов на электродах, удалось полностью отделить калий от рубидия. Результаты работы показывают, что данный метод может быть рекомендован не только для аналитических контрольных определений, но и для промышленного разделения соликамских рубидиевых концентратов, полученных водной перекристаллизацией.

В литературе известно два типа приборов, применяемых для разделения щелочных металлов: один, рекомендуемый Гильдебрандом, второй — Дроссбахом [1].

В первом приборе электролитическим сосудом (рис. 1) служит кристаллизатор, высотой в 5 см и диаметром 10 см, на дне которого положен треугольник, согнутый из стеклянной палочки.

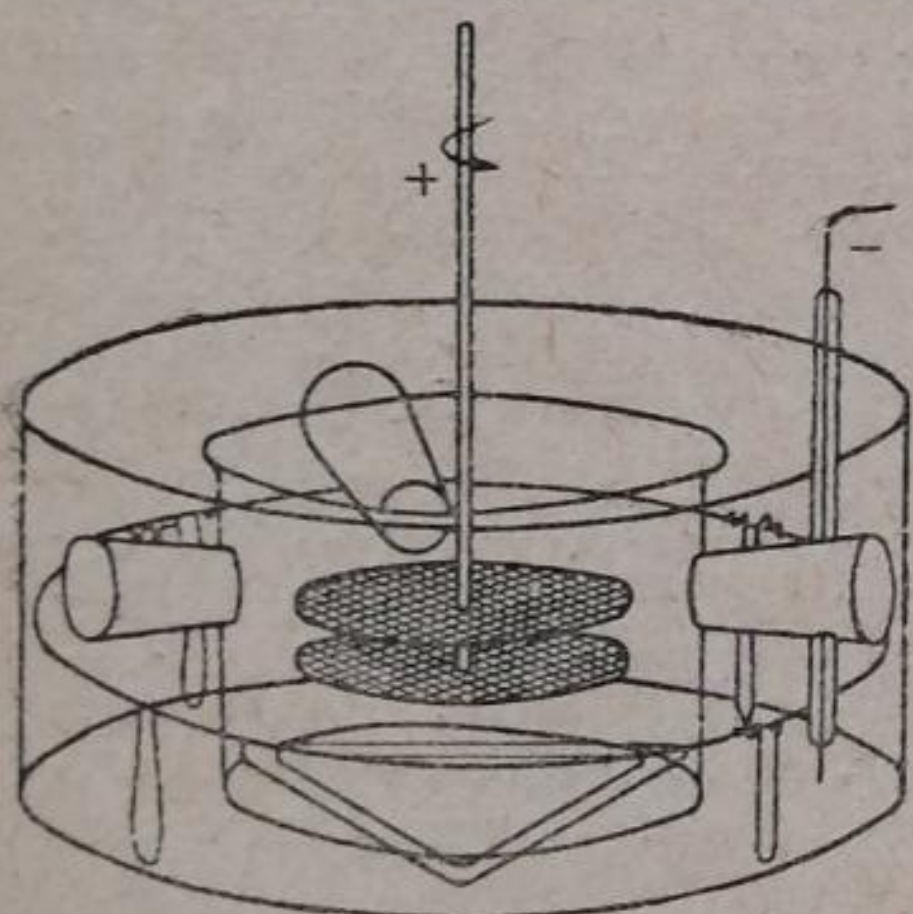


Рис. 1. Электролитический сосуд в приборе Гильдебранда.

На треугольник поставлен стаканчик высотой 6 см с отрезанным дном; он закрепляется неподвижно посредством пробок, плотно вставленных между ним и стенками кристаллизатора. В кристаллизатор наливается ртуть на 3 мм выше нижнего края стакана; благодаря тому, что стаканчик стоит на треугольнике, между ним и кристаллизатором устанавливается для ртути сообщение. Когда ртуть налита, стаканчик разделяет кристаллизатор на 2 части (ячейки): внутреннюю цилиндрическую — анолит и наружную кольцеобразную — католит; во внутреннюю часть наливают раствор анализируемой соли и погружают анод. К ртути, как показано на рис. 1, подводится отрицательный полюс аккумуляторной батареи. Наружная ячейка заливается водой с добавкой 1 мл насыщенного раствора поваренной соли. Если после этого включить ток, то выделяющийся щелочной металл образует с ртутью внутренней ячейки амальгаму. Амальгама распределяется по всей массе ртути и в наружной ячейке она приходит в соприкосновение с водой и разлагается с образованием едкой щелочи. По мере разложения амальгамы, образующейся во внутренней части сосуда, свежие порции ее диффундируют в наружное кольцо. Для ускорения разложения амальгамы вокруг стаканчика укладывается на четырех никелевых подставках никелевая проволока на высоте 1 см над поверхностью ртути. Это ускоренное разложение амальгамы обусловлено гальваническим элементом с короткозамкнутой цепью: щелочная амальгама | раствор поваренной соли | Ni. При наличии этой цепи амальгама в католите быстро разлагается, и во внутреннюю часть прибора (анолит) поступает почти чистая ртуть. Таким образом, после окончания электролиза весь металл в виде едкой щелочи оказывается в наружной части сосуда (католите). Во внутренней части (анолите) остается вода или кислота и соль другого металла, от которой мы производим отделение. Анод был изготовлен из платиновой сетки 1200 отверстий на см². Анод состоял из двух дисков, расположенных на платиновом стержне 5 мм диаметром на расстоянии 5 мм друг от друга.

Дроссбах в 1927 г. предложил несколько видоизмененный прибор Гильдебранда.

Мы остановились на приборе, предложенном Гильдебрандом, как на более удобном. Для проведения опытов на этом приборе необходимо провести ряд подготовительных работ.

1. Серебрение платинового электрода. Серебрение производилось по способу, предложенному Luskow. 4 г AgNO₃ растворялось в 200 мл воды, содержащей 8 г кристаллического KCN. Электролиз велся при силе тока 0.3—0.5 А. Катод платиновый, сетчатый, анод — серебряная пластинка.

2. Очистка ртути. Ртуть для данной работы должна быть необычайной чистоты обладать зеркальной поверхностью. Для этого ртуть вначале перегоняли под вакуумом, затем, чтобы удалить электроотрицательные металлы Zn, Pb и др., ртуть многократно пропускалась через слой 5% раствора HgNO_3 (высотой в 160 см [2], подкисленного несколькими миллилитрами крепкой азотной кислоты), чтобы воспрепятствовать выпадению основной азотнокислой соли закиси ртути и др.

3. Восстановление анода. После проведения опыта на аноде получался хлорид серебра, который затем восстанавливался водородом. Водород из аппарата Киппа очищался, а затем пропускался в тигельную электропечь, куда помещался анод. Печь вначале в течение 15 мин. промывалась водородом, а затем нагревалась до $500-600^\circ$, после чего выключалась, спустя 15—20 мин. прекращался и доступ водорода. Процесс восстановления занимает час — полтора, после этого электрод готов к последующему опыту.

4. Установка титра. Титр соляной кислоты устанавливался по тщательно перекристаллизованной десятиводной буре; найденная величина (титр $\text{HCl} - 0.00400$) проверялась каждую пятидневку.

Нами была проведена серия опытов электролиза по схеме, указанной на рис. 2. Вращение анода производилось мотором, помещенным на штативе Фишера. Мотор позволял регулировать вращение от 100 до 20 000 циклов. В табл. 1

ТАБЛИЦА 1

Опыты по разделению калия от рубидия электролизом

№№ п/п.	Напряжение, в V	Время	Количество взятого KCl, в мл 0,1 н. раствора	Количество взятого RbCl, в мл 0,1 н. раствора	Количество калия, взятого в пересчете на KOH, в г	Количество огтитрованной щелочи, в г	Данные спектрального анализа			
							Анолит		Католит	
							Rb	K	Rb	K
1	1.0	0 ч. 30'	1		0.0056	0.0051				
2	1.0	0 ч. 40'	1		0.0056	0.0053				
3	1.0	0 ч. 00'	1		0.0056	0.0056				
4	1.0	4 ч. 30'	4	1	0.0224	0.0210				
5	1.0	2 ч. 40'	4	1	0.0224	0.0210				
6	1.0	1 ч. 10'	4	4	0.0224	0.0217				
7	0.9	4 ч. 10'	4	4	0.0224	0.0236				
8	0.75	4 ч. 00'	4	1	0.0224	0.0210				
9	1.1	3 ч. 00'	4	4	0.0224	0.0325				
10	1.5	2 ч. 40'	4	4	0.0224	0.0301				
11	2.0	2 ч. 00'	4	4	0.0224	0.0289				
12	2.5	1 ч. 30'	4	4	0.0224	0.0437				
13	1.0	4 ч. 20'	4	4	0.0224	0.0217	+	==	—	Следы
14	1.3	3 ч. 90'	4	4	0.0224	0.0224	+	==	—	Следы
15	1.5	2 ч. 30'	4	4	0.0224	0.0236	+	==	—	Очень слабые линии
16	2.0	2 ч. 30'	4	4	0.0224	0.0272	+	==	—	Следы
17	1.4	5 ч. 50'	4	4	0.0224	0.0383	+	==	Следы 10%	Слабые линии
18	1.0	1 ч. 20'	1	4	0.0056	0.0104				
19	1.1	1 ч. 50'	1	4	0.0056	0.0104				
20	1.2	2 ч. 30'	1	10	0.0056	0.0116				
21	1.0	3 ч. 00'	1	10	0.0056	0.0155				

Условные обозначения: + — основная составная часть; — отсутствие линий; == — сильные линии.

Сведены результаты опытов по разделению калия от рубидия. Первые три опыта показывают почти полное разложение KCl при напряжении на клеммах в 1V и времени электролиза от 30 до 1 часа. Выход по току был равен 85%. Опыты 4 и 5 велись при напряжении в 1V при смешении 4 мл KCl с 1 мл RbCl; при различном времени электролиза пошло на титрование одно и то же количество HCl. Опыты 6 и 7 электролиза были поставлены со смесью 4 мл KCl и 4 мл RbCl при напряжении в опыте 6 — 1V и в опыте 7 — 0.9V. Как видно,

опыт 7 велся почти в четыре раза дольше, чем опыт 6, в то время как HCl затрачено лишь на 0.4 мл больше. Общее количество оттитрованной щелочи почти не превышает полученной из KCl после электролиза. На основании этих опытов можно уже сделать предположение, что при данных условиях электролиза происходит разложение одной из взятых для электролиза солей, а другая, видимо, остается без изменения. Далее, опыт 8 проведен при еще меньшем напряжении на электродах, а выделяется щелочи не больше и не меньше, чем в предыдущих опытах. Опыты 9, 10, 11 и 12 были поставлены с постепенным увеличением напряжения на клеммах электролизера от 1.1V в опыте 9, до 2.5V в опыте 12. Здесь мы уже наблюдаем, что оттитровываются все возрастающие количества щелочи и данные напряжения уже достаточны для выделения и другой соли, находящейся в анолите. Опыты 13, 14, 15, 16 и 17 были поставлены почти в тех же условиях, что и предыдущие четыре. Здесь мы также наблюдаем постепенное увеличение щелочности католита. Для проверки нашего предположения о раздельном выделении и разложении смешанных солей были отобраны образцы растворов как католита, так и анолита для спектрального анализа.* Образцы взяты из пяти опытов. Приведенные в табл. 1 результаты спектрального анализа показали, что происходит разделение калия от рубидия путем электролиза, так как основная составная часть анолита содержит рубидий, в католите же он почти полностью отсутствует (за исключением опыта 17). Опыты 18, 19, 20 и 21 были поставлены с увеличением

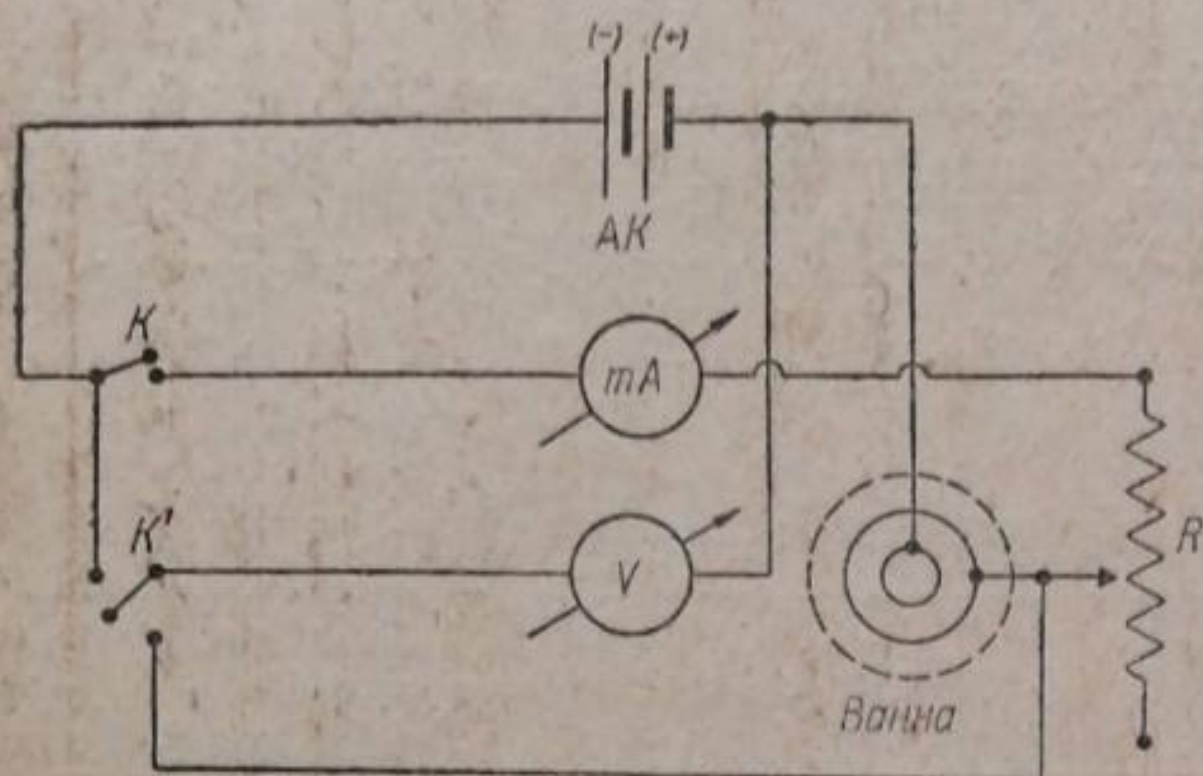


Рис. 2. Схема электролиза.

Ак — аккумулятор на 4V; K, K' — ключи; R — реостат 1300 Ω ; Ванна — электролитический сосуд; mA — миллиамперметр фирмы Сименс и Гальске; V — вольтметр фирмы Сименс и Гальске.

объемных соотношений в сторону RbCl . Если предыдущие опыты имели соотношение объемов KCl к RbCl как 4:1 и 4:4, то в опытах 18 и 19 это соотношение равно 1:4, а в опытах 20 и 21 равно 1:10. В этих опытах мы видим, что при длительном электролизе начинает разлагаться и RbCl .

Опыты, результаты которых приведены в табл. 2, проводились при другом расстоянии между электродами, оптимальное напряжение разделения было найдено другим, а именно: в первом случае расстояние электродов поддерживалось в 13 мм, а во втором случае 17 мм. Оптимальное напряжение для разделения в первой серии опытов было от 0.9 до 1V, а во второй 1.2—1.24V.

Табл. 2 содержит еще более показательный экспериментальный материал. В таблице приведены анализы концентрата RbCl , полученного Соликамским химическим комбинатом. Время электролиза для выделения того количества калия, которое помещено в 9 столбце, превышает в 2—3 раза время, необходимое для получения того выхода по току, который мы приводим (85%). Однако, Rb выделяется очень немного по отношению к общему количеству взятой смеси. Еще более разительный пример дает анализ хлористого рубидия фирмы Кальбаум. Взято для анализа 0.5126 г, электролиз длился 5 час., а выдилось калия всего лишь 9 мг. Здесь мы имеем весьма неблагоприятный случай количественных соотношений калия к рубидию, но эксперимент показал, что напряжение на клеммах было выбрано настолько удачно, что разлагается только KCl , а RbCl остается без изменения.

В заключение авторы считают, что данный метод разделения солей калия от рубидия найдет себе широкое применение как в аналитическом контроле заводских фракций при получении рубидия из соликамских карналлитов, так и лепидолитовых руд. И еще более вероятно, что этот метод окажется пригодным при получении чистого RbCl из соликамских карналлитов. Подвергая

* Спектральный анализ был проведен в Ломоносовском институте Академии Наук СССР, в лаборатории проф. С. А. Боровика.

ТАБЛИЦА 2

Опыты по разделению калия от рубидия электролизом

№№ п/п.	Напряжение, в В	Сила тока I_k , в мА, в начале опыта,	Сила тока I_k , в мА, в конце опыта,	Время электролиза	Количество выд. того К, в г	Количество выд. того КСl, в мА, 0.1 н. раствора	Количество выд. того RbCl, в мА, 0.1 н. раствора	Количество К, полученное в результате электролиза	Количество выд. антимония Сl на аноде, в г	Количество пошедшего HCl, в мА, 0.00400	Количество KCl, в %	Примечание
1	2	9.6	8.9	3 ч. 00 м.	0.0156	4	4	0.0209	—	4.9	—	Выделился рубидий
2	1.7	16.6	11.6	2 " 00 "	0.0156	4	4	0.0179	—	4.2	—	"
3	1.6	7.9	7.2	2 " 00 "	0.0156	4	4	0.0110	—	2.59	—	Время электролиза недостаточно
4	1.7	7.1	6.6	2 " 00 "	0.0156	4	4	0.0109	—	2.55	—	"
5	1.8	8.1	11.1	2 " 00 "	0.0156	4	4	0.0124	—	2.9	—	Время электролиза, рассчитанное теоретически
6	1.1	5	2.5	4 " 05 "	0.0156	4	4	0.0118	0.0062	2.6	—	Время электролиза недостаточно
7	1.2—1.24	5.6	2.2	4 " 30 "	0.0156	4	4	0.0141	0.014	3.3	—	Хорошо
8	1.8—1.24	6.9	3.5	4 " 46 "	0.0156	4	4	0.0154	0.0134	13.6	—	"
9	1.2—1.22	9.8	4.4	7 " 00 "	0.0156	4	4	0.045	0.0462	11.85	—	Время электролиза меньше теоретического
10	1.3	7.8	3.4	7 " 20 "	0.0782	2	4	0.0552	0.0522	2.9	—	"
11	1.2	7.6	1.4	8 " 00 "	0.0391	1	4	0.0111	0.0098	2.6	—	"
12	1.2	8.6	1.7	4 " 00 "	0.0019	5	4	0.0068	0.0052	1.6	—	Выделилось К больше, чем внесли щелочи

Исследование соли RbCl Соликамского химкомбината на содержание количества взятого Rb, в г

a	1.2	11.8	2.3	4 ч. 20 м.	0.1210	—	2	0.0095	—	2.5	15.0	
б	1.2	10.8	2.2	4 " 00 "	0.1210	—	2	0.0085	0.006	1.95	14.0	
в	1.2	5.4	2.2	4 " 00 "	0.1210	—	2	0.0068	0.003	1.6	10.10	
13	1.3	6.9	1.6	6 " 15 "	0.0130	4	4	0.0058	0.0062	1.5		
14	1.4	12.4	1.6	3 " 30 "	0.0130	4	4	0.0084	0.0094	2.2		
15	1.5	11.5	3.3	4 " 30 "	0.0130	4	4	0.0141	0.0162	3.65		

Исследование RbCl фирмы "Кальбаум" на чистоту

a	1.2	6.0	1.4	5 ч. 00 м.	0.5126	—	6	0.0090	0.0084	2.1	3.38	
---	-----	-----	-----	------------	--------	---	---	--------	--------	-----	------	--

электролизу концентраты RbCl , можно получить чистейший хлористый рубидий или RbOH . Необходимо провести опыты в больших масштабах с производственными электролизерами и электродами.

Выводы

1. Прделано около 40 опытов электролиза смеси хлористого калия с хлористым рубидием. Эти опыты показали, что, поддерживая определенный потенциал на электродах, можно полностью отделить хлористый калий от хлористого рубидия. Подтверждением этому служат данные спектрального анализа.

2. Опыты по анализу рубидиевого концентрата, полученного на Соликамском химическом комбинате, и хлористого рубидия фирмы Кальбаум показывают, что метод может быть рекомендован заводским и научно-исследовательским контрольным лабораториям.

3. Учитывая сложность химического отделения небольших количеств KCl , почти всегда примешанных к RbCl , считаем метод электролиза весьма удобным и в промышленном масштабе. Метод не требует реактивов и сложной аппаратуры, тем более, что можно использовать существующую аппаратуру для получения хлора и щелочей. Требуется лишь более тщательное наблюдение за режимом электролизера.

ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Drossbach. Z. anorg. Ch., 165, 149 (1927). — [2] Оствальд-Лютер-Друкер. Физико-химические измерения, ч. II, стр. 149 (1935).

Поступило в Редакцию
10 февраля 1941 г.

DIE TRENNUNG DER KALIUM- UND RUBIDIUMSALZE DURCH ELEKTROLYSE

V. Poljakov, M. Šaškin, und S. Berul

In der Abhandlung werden die Ergebnisse der Trennungsversuche der Kalium- und Rubidiumsalze durch Elektrolyse angeführt. Unter Einhaltung eines bestimmten Unterschiedes der Potentiale an den Elektroden gelingt eine völlige Trennung des Kaliums von Rubidium. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass diese Methode nicht nur für analytische Kontrollbestimmungen, sondern auch für die industrielle Trennung der durch Umkristallisierung erzielten Rubidiumkonzentrate von Solikamsk zu empfehlen ist.