

ДТА характеризуют сгорание органической части молекулы с образованием оксидов, что согласуется с литературными данными по термическому разложению безводных карбоксилатов меди и цинка [9].

1. Харитонова Р. И., Михеева Е. Д. Комплексные соединения солей цинка с диэтаноламином.— Журн. неорган. химии, 1969, 14, № 10, с. 2693—2696.
2. Харитонов Ю. Я. Взаимодействие кристаллических карбоксилатов ряда C_1 — C_8 цинка с пиперидином.— Координац. химия, 1975, 1, № 2, с. 276—280.
3. Крячко Э. Н., Харитонова Р. И., Харитонов Г. В. Синтез и свойства арлатов $Co(II)$ и их смешанные комплексы с этилендиамином.— Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1979, 22, № 2, с. 146—151.
4. Харитонова Р. И., Харитонов Г. В., Крячко Э. Н. О комплексообразовании дикарбоксилатов меди с этилендиамином.— Координац. химия, 1980, 6, № 3, с. 355—357.
5. Синтез и термическое поведение комплекса формиата диоксиурана (VI) с мочевиной / В. В. Колесник, А. И. Жиров, Г. Н. Мазо и др.— Журн. неорган. химии, 1980, 25, № 8, с. 2219.
6. Синтез и исследование комплексных соединений карбоксилатов диоксиурана (VI) с аммиаком / В. И. Спицын, Г. Н. Мазо, К. М. Дунаева, Н. А. Санталова.— Докл. АН СССР, 1980, 253, № 5, с. 1143.
7. О термическом разложении оксалатов марганца, железа, кобальта, никеля, цинка, и их комплексов с гидразином в атмосфере аргона и воздуха / А. В. Шаров, В. А. Жилиев, Е. А. Никоненко, Т. М. Ждановских.— Координац. химия, 1980, 6, № 3, с. 431.
8. Сахарова Ю. Г., Богодухова Т. И., Логинов В. И. О термическом разложении карбамидных соединений ацетатов элементов цериевой группы.— Журн. неорган. химии, 1979, 24, № 11, с. 2969.
9. Masłowska G., Baranowska A. Thermal decomposition of $Cu(II)$ and $Zn(II)$ complex salts with carboxylic acids.— In: Proc. 8th Conf. Coord. Chem Smolenice—Bratislava, 1980. Bratislava, 1980, p. 269—273.
10. Шарло Г. Методы аналитической химии.— М.: Химия, 1965.— 712 с.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование.— М.: Химия, 1970.— 256 с.
12. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.— М.: Химия, 1967.— 106 с.
13. Эмели Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения.— М.: Мир, 1968.— 300 с.
14. Ким Г. П., Иманакунов Б. И., Казыбаев С. А. Комплексные соединения диметилформамида с двухзарядным ионом кобальта.— Журн. неорган. химии, 1982, 27, № 12, с. 3190—3193.
15. Вдовенко В. И. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений.— М.; Л.: Химия, 1964.— 177 с.
16. Асланов Л. А., Ионов В. И., Киекбаев И. Д. О влиянии радикалов R в монокарбоновых кислотах $RCOOH$ на стереохимические функции карбоксильных групп в карбоксилатах редкоземельных элементов.— Координац. химия, 1976, 2, № 12, с. 1674—1680.
17. Bhave N. S., Kharat R. B. Synthesis, spectral and magnetic studies of co-ordination polymers of $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ and $Pd(II)$ with 2,6-dimercapto-4-amino-1,3,5-triazine (DAT).— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, 43, N 2, p. 414—416.

Одесский
государственный университет

Поступила
22.06.82

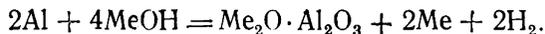
УДК 541.13

КИНЕТИКА КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЯ В ГИДРАТИРОВАННОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСПЛАВЕ

Б. Ф. Дмитрук, О. Г. Зарубицкий, Н. Н. Бабич

Расплавленные щелочи или солевые смеси, содержащие щелочи, используются в качестве реакционной и нагревательной среды для обработки деталей из алюминиевых сплавов: удаления нагара и смазки, очистки литья от керамики, термообработки [1—3]. Однако вопросу коррозионной устойчивости алюминия в гидроксидных расплавах уделяется недостаточно внимания. Сведения о взаимодействии алюминия с расплавленными щелочами относятся преимущественно к температуре, близкой и превышающей его температуру плавления. В частности,

установлено [4, 5], что при 640—650° алюминий энергично реагирует со щелочью по реакции



При более низкой температуре заметного взаимодействия Al с расплавленной щелочью не наблюдается. В работе [4] лишь отмечается, что потери в весе алюминиевого образца при выдержке его в расплаве NaOH в течение 1 ч при 350—600° не превышают 0,4 %. Из результатов волюмометрических опытов также следует, что скорость взаимодействия в системе расплав NaOH—Al несколько выше в случае использования необезвоженной щелочи [4].

В настоящей статье приведены результаты исследования коррозионного поведения алюминия АДО в гидроксидных расплавах, причем основное внимание уделено влиянию его на кинетику коррозии растворенной в щелочном расплаве воды.

В опытах использовали гидроксиды марки «х.ч.». Термическое обезвоживание щелочей осуществляли при температуре 550° в течение 1,5—2,0 ч. Определенную концентрацию H₂O в расплаве создавали путем внесения ее с необезвоженным КОН. Содержание воды в расплаве контролировали термогравиметрическим методом с использованием дериватографа. Учитывая частичное испарение воды в течение эксперимента, погрешность поддержания заданной концентрации H₂O в эвтектическом расплаве NaOH—KOH при 200° составляла ±10 %, в расплаве KOH при 400° максимальные отклонения достигали ±20 %. Обработке в расплавах подвергали плоские прямоугольные образцы из алюминия марки АДО площадью около 16 см². До погружения в расплав поверхность образца доводили до чистоты, соответствующей $\Delta > 8$.

Величины средней скорости коррозии алюминия в обезвоженных гидроксидных расплавах при температуре 500° и длительности опытов 1—4 ч следующие: NaOH — 0,05, NaOH (42 мас. %) — KOH (58 мас. %) — 0,13, KOH — 0,31 г/м²·ч. Как следует из приведенных данных, коррозионное воздействие расплава на алюминий усиливается в ряду NaOH, NaOH — KOH, KOH, то есть при переходе от гидроксида натрия к гидроксиду калия. Более интенсивная коррозия алюминия в расплавах KOH и NaOH — KOH связана, по-видимому, с большей склонностью расплавленного KOH к удерживанию некоторого остаточного количества влаги [6].

Опыты по коррозионному поведению алюминия в гидратированном щелочном расплаве подтверждают, что скорость коррозии металла определяется содержанием в расплаве H₂O. Из рис. 1, на котором приведены результаты опытов по растворению образцов алюминия в расплавленном гидроксиде калия, содержащем 1,5 мас. % H₂O, при 400°, следует, что скорость коррозии алюминия растет с увеличением времени выдержки образца в расплаве. Это связано, вероятнее всего, с повышением температуры в зоне реакции, которое тем больше, чем продолжительнее опыт. Действительно, в опытах продолжительностью несколько минут наблюдалось существенное повышение температуры и в объеме расплава. Однако даже при малых временах выдержки образца указанное количество влаги в расплаве ускоряет коррозию алюминия на четыре порядка.

Для получения количественной зависимости скорости коррозии Al — содержание H₂O мы, из-за трудностей осуществления экспериментов со щелочными расплавами, содержащими H₂O в термодинамически неравновесном состоянии при высоких температурах, использовали низкотемпературную эвтектическую смесь щелочей NaOH—KOH. При температурах, лишь немного превышающих температуру плавления указанной смеси, скорость обезвоживания расплава низка, что позволяет увеличить продолжительность опытов, уменьшить их погрешность.

Коррозию алюминия в гидратированном щелочном расплаве NaOH — KOH изучали при 200° и содержании H₂O 1—8,5 мас. %. Изотермы коррозии, представляющие удельную убыль веса образца во

времени, при низких и высоких концентрациях H_2O в расплаве существенно отличаются (рис. 2). Так, при содержании H_2O 1 и 2 мас. % скорость коррозии в течение первых минут быстро уменьшается до небольшого стационарного значения. В расплавах с концентрацией H_2O 4 — 8,5 мас. % алюминий растворяется с большой постоянной скоростью, величина которой растет с повышением концентрации H_2O . При обработке экспериментальных данных (см. рис. 2, кривые 3—5) в ко-

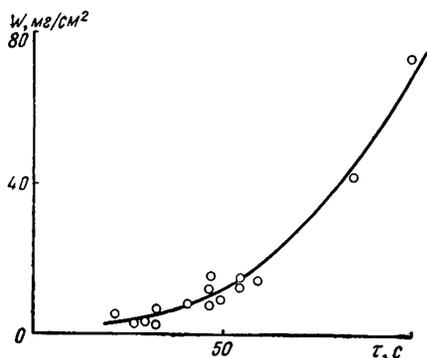


Рис. 1. Коррозия алюминия в расплаве KOH , содержащем 1,5 мас. % H_2O .

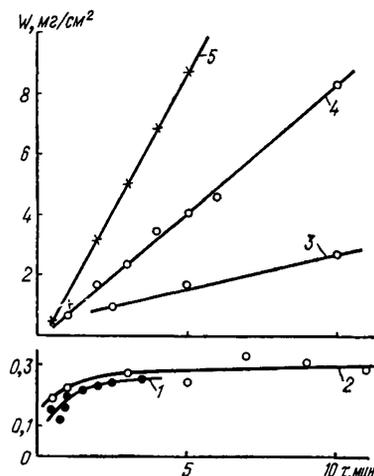


Рис. 2. Коррозия алюминия в эвтектическом расплаве $NaOH-KOH$, содержащем различные количества воды, мас. %: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 8,5.

ординатах скорость растворения Al — концентрация H_2O результаты опытов хорошо описываются уравнением прямой

$$v = K C_{H_2O} - b, \quad (1)$$

где v — стационарная скорость растворения алюминия, моль/ $cm^2 \cdot c$, а $b = 7,35 \cdot 10^{-7}$.

Найденное отсюда значение константы K равно $2,1 \cdot 10^{-7}$ л/ $cm^2 \cdot c$. Как следует из уравнения (1), формальный порядок реакции по H_2O равен 1. Для пересчета массового содержания H_2O в объемную концентрацию использовали данные по плотности эвтектической смеси $NaOH-KOH$, полученные в работе [7].

При графическом отображении уравнения (1) прямая пересекает ось концентраций при $C_{H_2O} = 3,5$ моль/л. Это означает, что коррозия алюминия в зависимости от степени гидратации щелочного расплава протекает по-разному: процесс ингибируется при содержании воды менее 3,5 моль/л; с превышением указанной концентрации H_2O происходит интенсивное растворение алюминия. Взаимодействие алюминия с концентрированным щелочным раствором или расплавом $NaOH$ обычно описывают реакциями получения гидроксо- или безводного алюмината [8]:



В связи с этим, полученные нами результаты могут быть интерпретированы следующим образом. При небольших концентрациях H_2O коррозия алюминия протекает преимущественно по реакции (3). Образующееся покрытие из метаалюмината натрия быстро ингибирует процесс коррозии. При концентрациях воды в щелочном расплаве выше 3,5 моль/л алюминий корродирует с получением растворимых гидроксокомплексов, аналогично реакции (2).

1. Козлов Ю. С. Очистка автомобилей при ремонте.— М.: Транспорт, 1975.—216 с.
2. Очистка алюминиевых отливок от остатков оболочки в расплаве щелочи/В. К. Доценко, В. А. Марченко, Ю. В. Польгуев и др.—Литейное производство, 1979, № 4, с. 25—27.
3. Tyler E. S. Salt versus atmosphere annealing.—Wire and wire products. 1953, 28, N 2, p. 36—50.
4. Кузнецов С. И., Щербаков В. К., Фокин В. В. Взаимодействие алюминия с расплавленным едким натром.—Журн. прикл. химии, 1967, 40, № 8, с. 1820—1824.
5. Щербаков В. К., Кузнецов С. И. Самопроизвольное диспергирование металлов в расплавленных щелочах.—В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наук. думка, 1968, с. 441—445.
6. Le polymorphisme de la potasse. Incidence du monohydrate/C. Bec, J.-J. Coupioux, G. Papin, A. Sebaoun.—С. r. Acad. sci., 1974, C278, N 19, p. 1193—1196.
7. Dauby C., Glibert J. and Claes P. Electrical conductivity and specific mass of the molten NaOH—KOH eutectic mixture.—Electrochim. acta, 1979, 24, N 1, p. 35—39.
8. Рипан Р., Чегяну И. Неорганическая химия: В 2-х т.—М.: Мир, 1971.—Т. 1. 560 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила
5.08.82

УДК 541.083

ПОДВИЖНОСТЬ ОБМЕННЫХ ИОНОВ МАРГАНЦА НА ПОВЕРХНОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

В. В. Манк

С помощью ЯМР протонов воды и ядер ${}^7\text{Li}$, а также ЭПР обменных ионов меди нами было показано, что в результате адсорбции воды на поверхности слоистых минералов и других ионообменников происходит гидратация обменных ионов [1]. Обнаружена их высокая подвижность вдоль поверхности дисперсных частиц совместно с молекулами воды. На основании этих исследований предложена модель анизотропной подвижности, согласно которой движение обменных ионов со связанными с ними молекулами воды представляется в виде активированных скачков. Учитывая то, что форма спектров ЭПР ионов Mn^{2+} очень чувствительна к локальным искажениям симметрии окружения этих ионов, возникающим в процессе движения, в данной работе метод ЭПР Mn^{2+} использован для подтверждения развиваемых представлений об анизотропной подвижности адсорбированной фазы.

Исследования проведены на пыжевском монтмориллоните и глуховском каолините, предварительно очищенных, отмученных, переведенных в Mn -форму и многократно отмытых дистиллированной водой по методикам, описанным в работе [2]. Для получения заданной влажности, которую контролировали термовесовым способом, оводненные дисперсии минералов (пасты) постепенно высушивали при разных температурах. Спектры ЭПР снимали в X-диапазоне в интервале температур от комнатной до -150° . Истинную ширину линии компонент сверхтонкой структуры (СТС) определяли с помощью номограмм [3] из расчета соотношения интенсивностей первой и последующих компонент СТС или отношения расстояния между максимумами первой и шестой компонент к постоянной СТС для слабо разрешенных спектров. Точность разделенных спектров по первому способу составляет $\sim 2\%$, а по второму — $\sim 10\%$. Величину межслоевого расширения решетки монтмориллонита контролировали с помощью анализа рентгеновских дифрактограмм на установке УРС-50ИМ.

В спектрах ЭПР увлажненных образцов монтмориллонита и каолинита ($W > 30\%$) регистрируется хорошо разрешенный секстет (рис. 1), характерный для ионов Mn^{2+} , с $g = 2,003$ и постоянной СТС, равной $96,4\mu\text{A}/1000\text{A}/\text{m}$. При сравнении спектров этих силикатов с различным замещением Na^+ на Mn^{2+} существенных различий в форме и положении спектров не обнаруживается. Наблюдается лишь незначи-