研究簡報與報導

鋁綫阳极氧化

要实现电气化，必須大量的銅，而銅可以設法以鋁代替。現在，虽然部分的高压裸電綫已經用鋁綫代替，但是电动机和变压器等仍用銅綫制造。用鋁綫代替銅綫制造电机設備，必須要解决的重要問題是在鋁綫表面上制备絕緣层。在銅綫上是用絕緣漆来制备絕緣层的，也即所謂漆包綫。在鋁上可以用适当的溶液用阳极氧化的方法制备一层具有良好絕緣性能的氧化膜。用氧化膜作为鋁綫上的電絕緣层，具有下列优点：1. 絕緣层同金属之間的附着力强，耐磨性良好。2. 不和有机溶剂作用，并可耐很高的温度。3. 由于鋁的氧化膜是无机物质，因此有助于解决在热带气候中电机发霉的問題。4. 鋁綫制的电机設備質量輕，体积小，而且散热快。

鋁綫上絕緣性氧化膜的制备，其主要困难在于：不能使膜同时具有良好的絕緣性能和机械性能。如果膜太薄，膜的击穿电压就很低；如果膜較厚，击穿电压虽提高了，但膜不能弯曲变形。苏联方面是在鋁綫上制成极薄的氧化膜，然后塗上絕緣漆；击穿电压可耐1000伏以上，但是不能耐120℃以上的高温。法国^[1]利用很大的电流密度(大于100安培/分米²)、較短的时间(約一二分钟)在鋁綫上生成厚度約为6微米的氧化膜，但击穿电压仅达160—180伏。英国^[2]所制的絕緣氧化膜，击穿电压达250—280伏。加拿大^[3]在最近已制备出击穿电压达310—340伏的絕緣氧化膜。他們所用电解槽液的配方都未公开。

我們从选择和配制槽液着手，进行了大量的試探性工作。研究了十多种槽液的組成，最后确定了一种混合槽液，并针对这一槽液研究了各种因素对生成氧化膜的性质的影响。

試驗首先在0.5毫米厚的工业純鋁片上进行。研究了电流密度、温度和电量对于所生成氧化膜性质的影响。在阳极氧化过程中，电解液都进行攪拌。在測定击穿电压前，先将样品環繞5毫米直径的銅棒弯曲90°，然后測定弯曲处膜的击穿电压。試驗的結果得出，比較合适的操作范围为：温度为30—35℃，电流密度为18—22安培/分米²，电量为120—180安培·分钟/分米²。在这样范围内所获得的氧化膜，其击穿电

压都在500伏左右。

为了做好推广到工厂生产的准备，还进行了鋁綫連續氧化的試驗。在連續氧化时，鋁綫表面氧化膜的生成过程同實驗室中单个样品氧化时有显著的不同。在单个样品氧化时，样品表面各部分的电流密度是相同的，氧化膜均匀地在样品表面各部分成长起来；电极电压从开始阳极氧化时的17—19伏逐渐增大到33—36伏。但在鋁綫連續氧化时，槽液中鋁綫各个部分上氧化膜的厚度不同，因此鋁綫上各个部分的电流密度也不相同。換言之，鋁綫的連續氧化过程，相当于恒电压的电解过程。

我們所用鋁綫的直径为1毫米，电解槽长75厘米。从鋁綫的去油、氧化、洗滌、干燥一直到繞在輪子上，完全連續操作。在連續氧化的試驗中，遭遇到的主要困难是由于电流分布不均匀，集中在鋁綫的某一点，往往是进入溶液的那一点上。在这些点上发生剧烈的鋁的阳极溶解，最后发生烧断現象。鋁綫烧断現象或所謂“边角效应”，我們认为是在电流集中、电流密度过大时发生的。由于鋁的氧化是一个放热过程，当电流密度过大时，局部发热过多，温度急剧上升，因而氧化膜的化学溶解速度急剧上升，以至不能生成氧化膜而完全进行鋁的阳极溶解过程，发生鋁綫烧断現象。为了防止烧断，将阴极尽可能装在远离鋁綫进入溶液的地方；同时采取了加强鋁綫进入溶液处的攪拌措施。通过試驗証明，最有效的办法是利用攪拌器使鋁綫快速振动。

在上述的操作条件下，电解槽的电压为22—24伏。我們成功地連續氧化了200多米的鋁綫，并用來制成了变压器和馬达。鋁綫上氧化膜的击穿电压为450—500伏，机械性能良好。所制成的变压器在超負荷后温度升到240℃，仍正常工作。馬达在超負荷后温度升高到140℃，也仍正常工作。由于潤滑油不能适应更高温度，未繼續作升温的試驗。

为了检查鋁綫上絕緣层对温度和湿度的影响，将制备好帶有氧化膜的鋁綫放在管式炉中，分別在温度为200℃、300℃及400℃时各保持两小时，然后測定其击穿电压，发现击穿电压并无变化。复在相对湿度为100%的潮湿箱中，温度为30℃时保持一昼夜，取出后立即測定击穿电压，也并不降低。从上述試驗証明所制得的氧化膜絕緣层，其击穿电压并不受温度及湿度的影响而降低。

在鋁綫上制备絕緣层来代替銅綫，除了可以应用來制造馬达和变压器之外，还可以用来制造发电机、电鋸机、磁选机和压碎机等。

中国科学院应用化学研究所金属腐蚀组

- [1] Electroplating and metal finishing, 10, 327 (1957).
[2] Electroplating and metal finishing, 10, 195 (1957).
[3] Modern metals, Aug. (1958).

苯并-1,4-二氧六环衍生物的研究^[1] II.

dl-苯并-1,4-二氧六环-2-乙酸酯及其衍生物

将 dl-β, γ-溴代丁酸乙酯 (12 克) 滴加至在回流 (沸水浴上) 和搅拌着的磷苯二酚 (5.5 克)、无水碳酸钾 (5 克) 和无水丙酮 (50 毫升) 的混合物中。加完后继续回流和搅拌 20 小时, 冷却后, 滤去溴化钾, 用无水丙酮洗涤滤渣, 合并滤液及洗液。在水浴上蒸去丙酮。冷却, 加入等体积水, 得油状物。用乙醚提取。用冰冷的 5% NaOH 溶液反复洗涤乙醚提取液至呈淡黄色为止。用冰水洗滌醚液两次。用无水硫酸钠干燥后, 蒸去乙醚, 进行减压蒸馏, 收集沸点在 138—140°/4mm. 的馏分, 得 5 克无色油状液体, dl-苯并-1,4-二氧六环-2-乙酸乙酯 (R = -CH₂COOC₂H₅), 产率 46%。皂化当量: C₁₂H₁₄O₄ 计算值, 222.23; 实验值, 213.50。

dl-苯并-1,4-二氧六环-2-乙酸乙酯 (1.5 克)、浓氨水 (12 毫升) 和酒精 (6 毫升) 在玻璃塞锥形瓶中放置约 10 小时 (不断摇动反应混合物)。然后在水浴上蒸去酒精。冰冷后, 得无色结晶, dl-苯并-1,4-二氧六环-2-乙酰胺 (R = -CH₂CONH₂) (0.8 克, 产率 61.5%), 从稀酒精中重结晶后, 熔点 103—4°C。分析: C₁₀H₁₁O₃N 计算值, N 7.25%; 实验值, N 7.17%。

dl-苯并-1,4-二氧六环-2-乙酸乙酯 (1.5 克) 与甲胺的乙醇溶液 (由 1 克甲胺盐酸盐和过量的 50% NaOH 水溶液作用形成的甲胺, 吸收在 10 毫升乙醇中) 混合, 放置过夜, 在水浴上浓缩, 冰冷后, 得无色结晶, dl-N-甲基苯并-1,4-二氧六环-2-乙酰胺 (R = -CH₂CONHCH₃) (0.7 克)。从稀酒精中重结晶后, 熔点 71—72°C。分析: C₁₁H₁₃O₃N 计算值, N 6.76%; 实验值, N 6.60。

同上法由 dl-苯并-1,4-二氧六环-2-乙酸乙酯

(1.5 克) 和乙胺在酒精溶液中作用, 得无色结晶, dl-N-乙基苯并-1,4-二氧六环-2-乙酰胺 (R = -CH₂CONHC₂H₅) (1 克)。从稀酒精中重结晶后, 熔点 86—7°C。分析: C₁₂H₁₅O₃N 计算值, N 6.33%; 实验值, N 6.04%。

高振衡 李廬生

(南开大学化学系)

- [1] 高振衡、章一心、賴城明, 化学学报, 23, 480 (1957).

用狄列宾反应制取 5-硝基呋喃甲胺-(2) 盐酸盐

5-硝基呋喃甲胺盐酸盐在文献上未见报导, 作者从 5-硝基-2-氯代甲基呋喃用狄列宾 (Delepine) 反应制得:

5-硝基-2-氯代甲基呋喃是通过氯化亚硫酸与 5-硝基呋喃甲醇-(2) 在吡啶存在下作用, 除去吡啶盐酸盐, 用乙醚提取, 蒸去乙醚, 减压蒸出。产率 63.3%。较 Gilman 和 Burtner^[1] 所用方法产率要高 (为理论产率的 25%)。

从 5-硝基-2-氯代甲基呋喃制取相应的甲胺, 在硷性溶液中都不成功, 采用狄列宾反应^[2], 先制取 5-硝基-2-氯代甲基呋喃的优洛托品复盐, 产率 68%, 在 95% 乙醇和浓盐酸中, 15—22° 分解, 先析出氯化铵, 反复用绝对酒精提取及重结晶, 获得白色片状结晶, 140° 变黯, 180—182° 分解, 产率 32%, 按分子式 C₅H₇O₃N₂Cl 计算, N% 理论值应为 15.76, 分析结果 N% 为 15.77。

5-硝基呋喃甲胺-(2) 盐酸盐遇硷就分解, 其自由硷尚未制得。

王積濤 張正德 陈偉朱

(南开大学化学系)

- [1] Gilman, Burtner, Iowa State Coll. J. Sci., 6, 389—94 (1932).
[2] Graymore, J. Chem. Soc., 1116 (1947).