

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ

## I. МЕХАНИЗМ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

В. А. Ройтер, В. А. Юза, Е. С. Полуян

Результаты экспериментальных работ, посвященных исследованию поляризации металлических электродов, настолько противоречивы, что ни одна из предложенных до сих пор теорий не может считаться надежно обоснованной. Так, Эрдей-Груц и Фольмер<sup>1</sup>, Гекстра<sup>2</sup> — для ряда металлов, Эрдей-Груц<sup>3</sup> — для серебра в солях с комплексными анионами, Эрдей-Груц и Кардос<sup>4</sup> — для монокристалла серебра в расплавленных солях; Эрдей-Груц и Франкль — для монокристалла меди из водных растворов при малых поляризациях<sup>5</sup> получили прямолинейную зависимость  $I - \Delta\epsilon$ , что говорит в пользу представлений Брандеса<sup>6</sup>.

Гекстра<sup>2</sup> — для металлов группы железа, Эрдей-Груц<sup>3</sup> — для серебра в растворах солей с комплексными катионами, Есин — для цинка в растворах цинкатов<sup>7</sup> и для анодного растворения меди<sup>8</sup> получили линейную зависимость между  $\Delta\epsilon$  и  $\lg I$ , говорящую в пользу представлений теории замедленности разряда<sup>14</sup>.

Для катодного выделения меди (Есин<sup>9</sup>), для серебра в растворах солей с комплексными анионами<sup>3</sup> наблюдалась линейная зависимость между  $1/\Delta\epsilon$  и  $\lg I$ , что соответствует замедленности стадии образования двумерных зародышей.

Изучая анодную поляризацию железа<sup>10</sup>, мы получили кривую  $I - \Delta\epsilon$ , имеющую характер насыщения, укладываемую в уравнение, аналогичное адсорбционному уравнению Лангмюра.

Мы не уверены, однако, в возможности делать какие-либо заключения о механизме процессов поляризации металлических электродов на основании результатов исследования  $I - \Delta\epsilon$  кривых, проводимых обычным методом. При подобных исследованиях электрод долгое время находится под током, и поверхность его может претерпеть значительные изменения при отложении новых слоев металла или при растворении поверхностных слоев. На это обстоятельство указывалось неоднократно многими авторами (Эрдей-Груц и Фольмер<sup>1</sup>, Фольмер<sup>11</sup>, Гекстра<sup>2</sup> и др.). Возможно, что отличие в  $I - \Delta\epsilon$  кривых между газовыми и металлическими электродами зависит не от различия в механизме электрохимического процесса на этих электродах, а от искажений, вызываемых изменениями поверхности металлического электрода во время опыта. На подобную возможность указывал Фольмер в своем докладе на 9-й физико-химической конференции в 1932 г.<sup>11</sup>.

Для экспериментального решения вопроса «необходимо избирать экспериментальные условия таким образом, чтобы элиминировать действие вторичных эффектов и тем самым выдвинуть на первый план первичные электрохимические процессы» (Фольмер<sup>11</sup>).

В настоящей работе мы использовали осциллографический метод изучения поляризации, так как при этом методе время опыта на-

столько мало, что изменениями поверхности можно пренебречь, и, во всяком случае, как это будет показано далее, эти изменения могут быть контролируемыми.

Форма осциллографических кривых при количественной обработке последних, проведенной нами, позволяет судить о механизме электрохимического процесса в такой же мере, как и форма  $I-\Delta$  кривых в случае газовых электродов. Кроме того обработка осциллограмм приводит к ряду заключений о состоянии поверхности электрода и характере процессов на нем, которые не могут быть получены методом поляризационных кривых.

### Аппаратура, методика и объекты измерений

Испытуемый электрод изготовлялся из чистого электролитического железа путем переплавки и отливки его в высоком вакууме ( $p \sim 10^{-4}$  мм Нг), производившейся в приборе, изображенном на рис. 1.

После переплавки в вакууме печь медленно охлаждалась, электрод вынимался (для чего печь  $b$  разбивалась), обрабатывался напильником и наждачной бумагой, чтобы удалить поверхностный слой, загрязненный механическими включениями магнетита, вставлялся на пиццине в стеклянную трубочку и пиццином же заливался торец. Рабочей частью электрода служила боковая поверхность цилиндра площадью  $\sim 0,6$  см<sup>2</sup>.

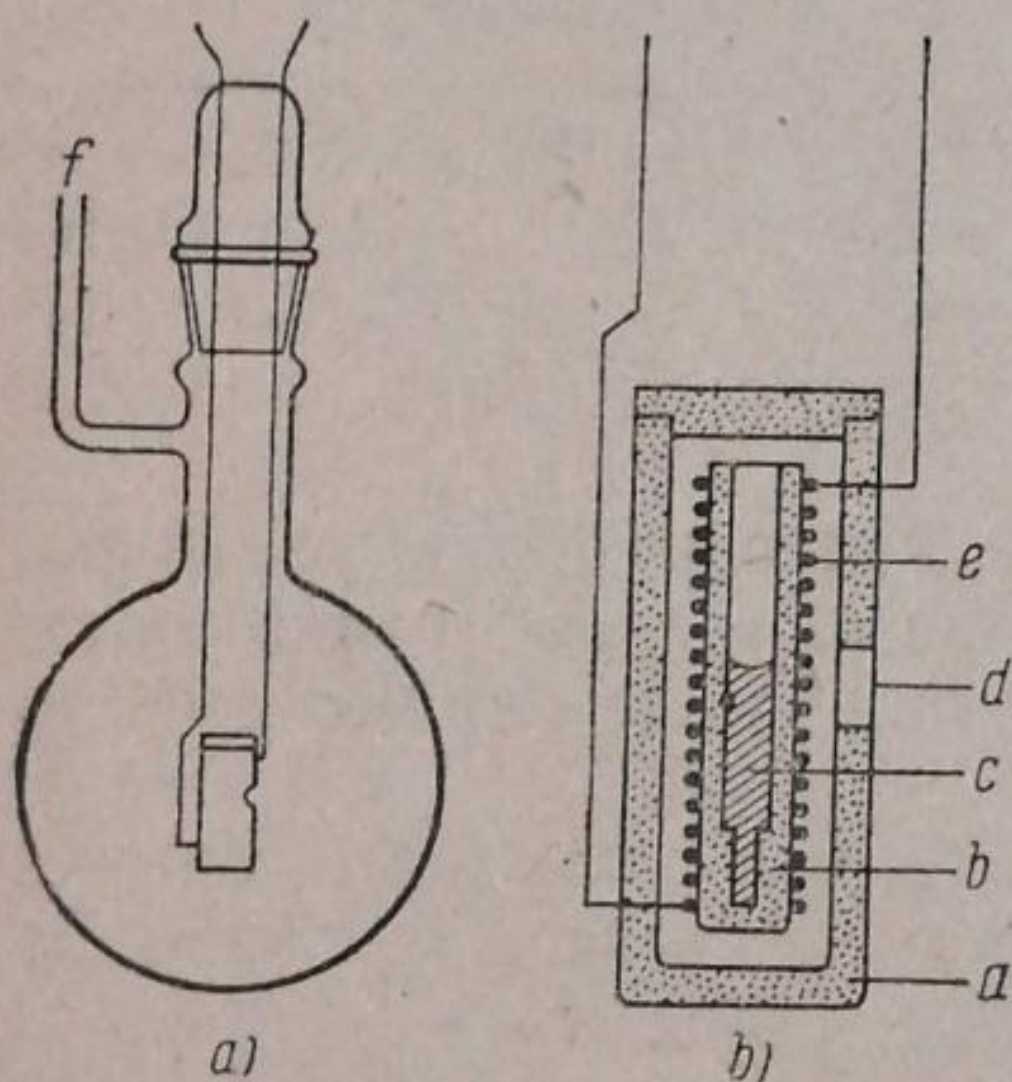


Рис. 1. Печь для переплавки железа в вакууме.  $1a$  — общий вид;  $1b$  — разрез печи;  $a$  — внешняя оболочка;  $d$  — отверстия для измерения температуры;  $b$  — печь;  $e$  — вольфрамовая обмотка печи;  $c$  — отлитый электрод

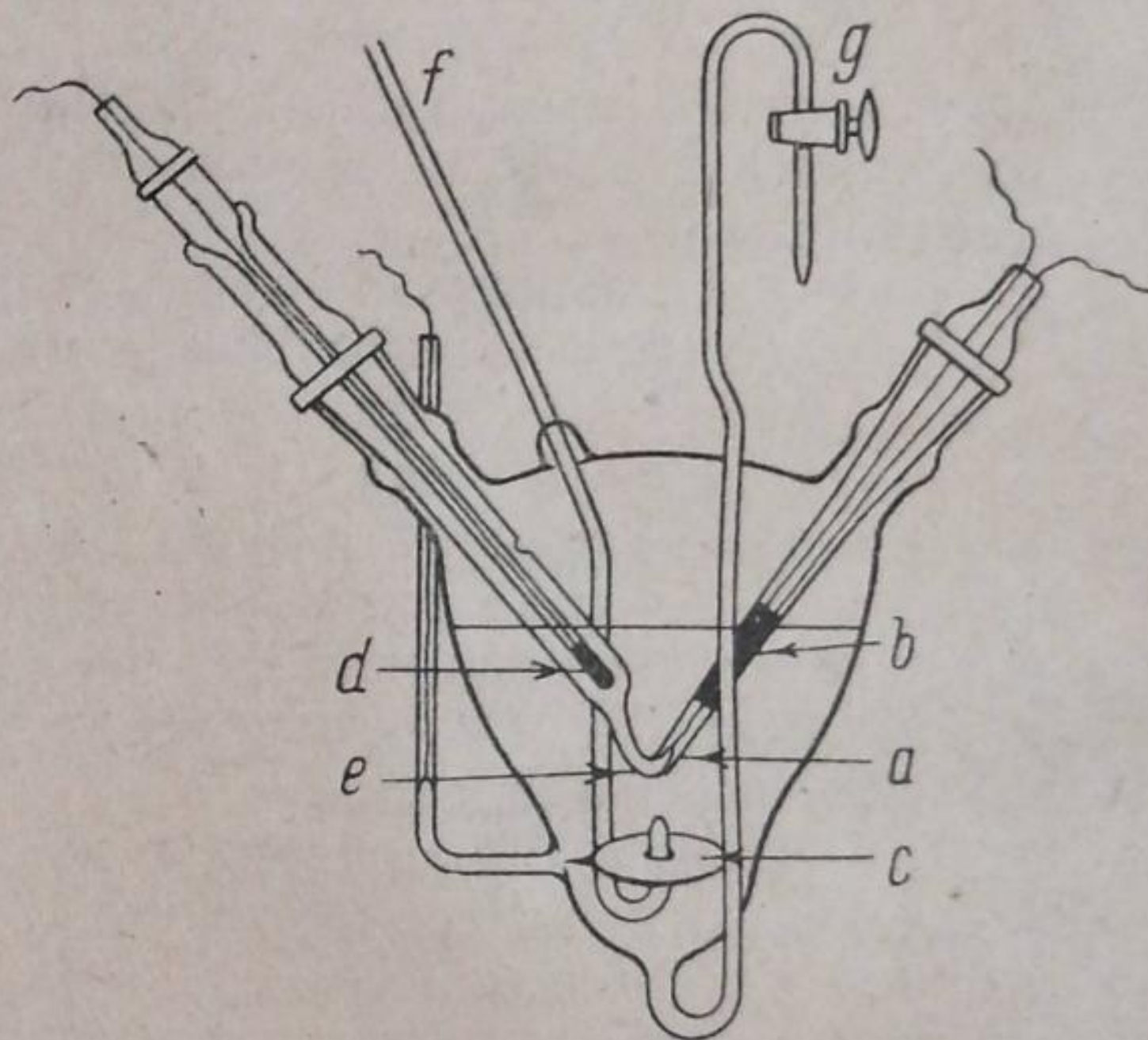


Рис. 2. Электролитическая ячейка.  $a$  — исследуемый железный электрод;  $b$  — платиновый платинированный электрод;  $c$  — поляризующий электрод;  $e$  — прижатый сифон;  $d$  — железный электрод сравнения;  $f$  — трубка для подачи раствора и водорода;  $g$  — сифон для вливания раствора и для присоединения к нормальному полуэлементу

Сравнительным электродом при осциллографических измерениях служил такой же электрод, помещенный в тот же раствор. В ячейке помещался также платиновый черненный электрод, который служил водородным электродом; кроме того, вся ячейка могла быть приключена к нормальному каломельному полуэлементу. Поляризующим электродом служил большой платиновый электрод, электролитически покрытый слоем железа (покрытие производилось в самой ячейке).

Общий вид электролитической ячейки изображен на рис. 2. Электролитом служил раствор сернокислого закисного железа (конц. 1,25 моль/л), приготовляемого растворением при нагревании химически чистого железа (в порошке) в растворе серной кислоты. Приготовление раствора и все дальнейшие операции с ним производились без воздуха, в атмосфере водорода. По условиям приготовления и хранения раствор был свободен от избытка трехвалентных ионов железа против равновесной их концентрации. Водород, получаемый электролитически, очищался растворами  $K_2Cr_2O_7$ , пирогаллола, твердым КОН и, наконец, проходил через печь с палладированным асбестом. Вся установка паяна из стекла; каучуковые соединения отсутствовали.

На рис. 3 изображена схема измерительной аппаратуры. В качестве осциллографа нами был применен струнный гальванометр Эдельмана (малая модель) с фоторегистрирующим приспособлением. Специальное исследование показало, что при достаточном натяжении платиновой нити диаметром в 1  $\mu$  инерция прибора настолько невелика, что не искажает результатов измерений. Измеряемая разность потенциалов подавалась на сетку — нить накала электронной лампы (тетрод СБ-112), осциллограф же помещался в анодном контуре. Расход тока на осциллограф в этих условиях был по крайней мере в  $10^6$  раз менее обычно применявшихся нами токов поляризации. Таким образом, прибор мог считаться электростатическим. Большое внимание было уделено электростатической защите прибора. Регистрация производилась на обычную фотопленку. Время маркировалось метрономом. Скорость перемещения ленты 10—15 см/сек. После съемки изображение на ленте увеличивалось оптически для расшифровки в 8—10 раз. Точность измерений может быть оценена: напряжения — 1 mV, времени —  $10^{-3}$  сек.

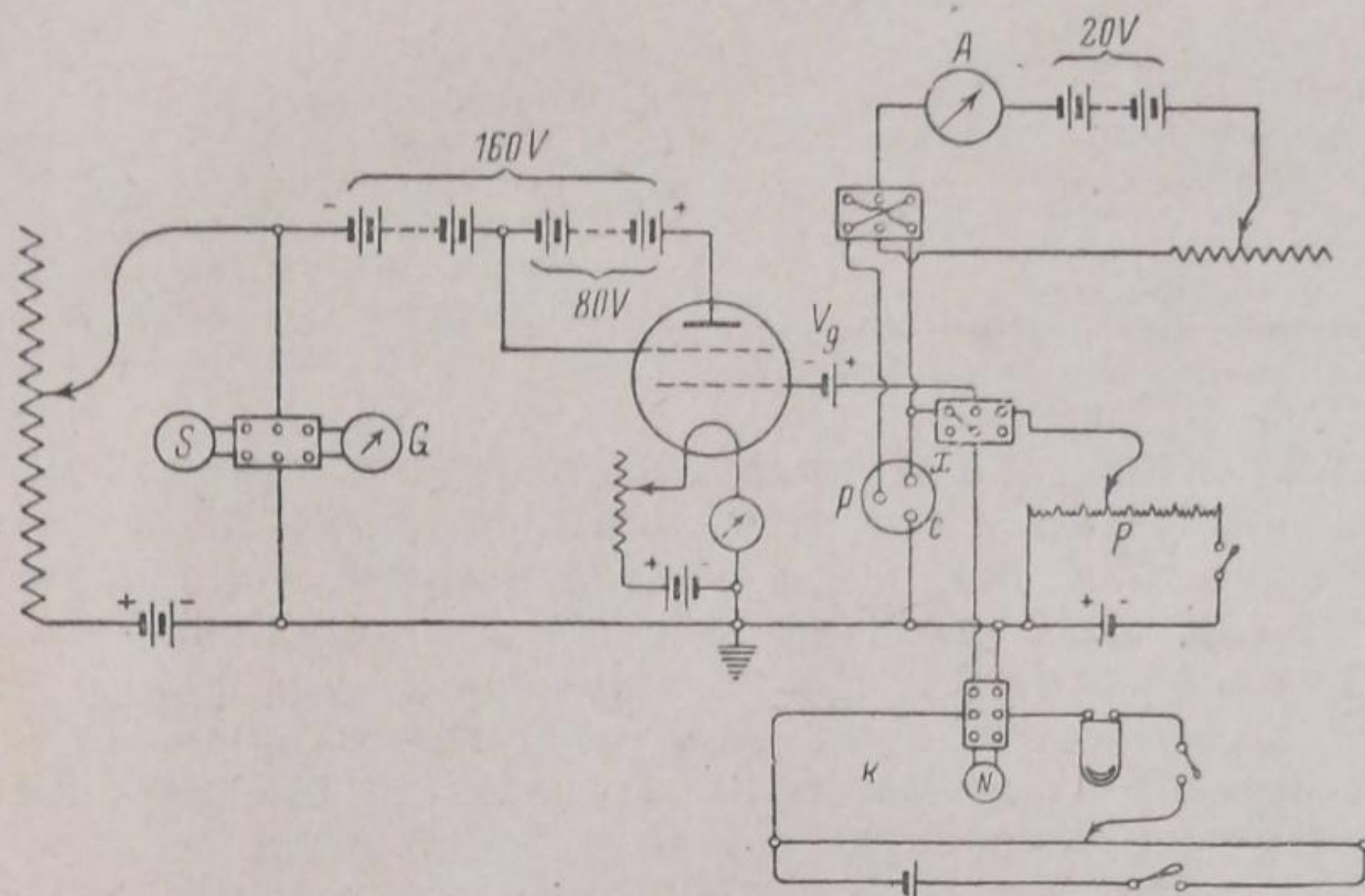


Рис. 3. Схема измерительной части.  $x$  — исследуемый электрод;  $c$  — сравнительный электрод;  $p$  — поляризующий электрод;  $P$  — потенциометр для калибровки;  $K$  — компенсационный контур;  $V_g$  — предсеточное напряжение (элемент Вестона);  $S$  — осциллограф;  $G$  — стрелочный гальванометр;  $A$  — микроамперметр

Калибровка прибора производилась включением на сетку лампы ряда известных потенциалов от потенциометра ежедневно до и после проведения каждой серии опытов. Обычно чувствительность прибора оставалась постоянной. Форма калибровочных кривых при больших напряжениях несколько отклонялась от линейной, что вызывалось нелинейной характеристикой струнного гальванометра. Это обстоятельство не уменьшало точности измерений при достаточно большом количестве точек на калибровочных кривых.

### Результаты эксперимента

Исследования производились с двумя образцами, полученными в одинаковых условиях. На этих образцах было снято свыше 30 осциллограмм нарастания потенциала при включении тока (осциллограммы включения) и падения потенциала после выключения поляризующего тока (осциллограммы выключения) преимущественно в анодной области.

Качественно результаты могут быть описаны следующим образом. Если включить поляризующий ток на электрод, находившийся до этого в течение нескольких часов в покое, наблюдается рост потенциала во времени до известного предела, после которого начинается медленное спадание потенциала и, наконец, устанавливается определенное постоянное значение поляризации, соответствующее данной силе тока. Наблюдается, таким образом, эффект так называемой «сверхполяризации», найденный для катодной поляризации металлов рядом авторов и для анодной поляризации меди Есиным<sup>8</sup>.

Этот эффект тем заметнее, чем выше сила тока поляризации. При предварительной поляризации электрода током той же силы, что и при съемке осциллограммы, явление сверхполяризации исчезает, если перерыв между выключением предварительной поляризации и съемкой осциллограммы продолжался не более 15—30 сек. (рис. 4). При более длительных перерывах максимум на осциллограмме включения вновь появляется (рис. 5). Осциллограммы, приведенные для иллюстрации на рис. 4 и 5, сильно сжаты по оси времени для большей наглядности.

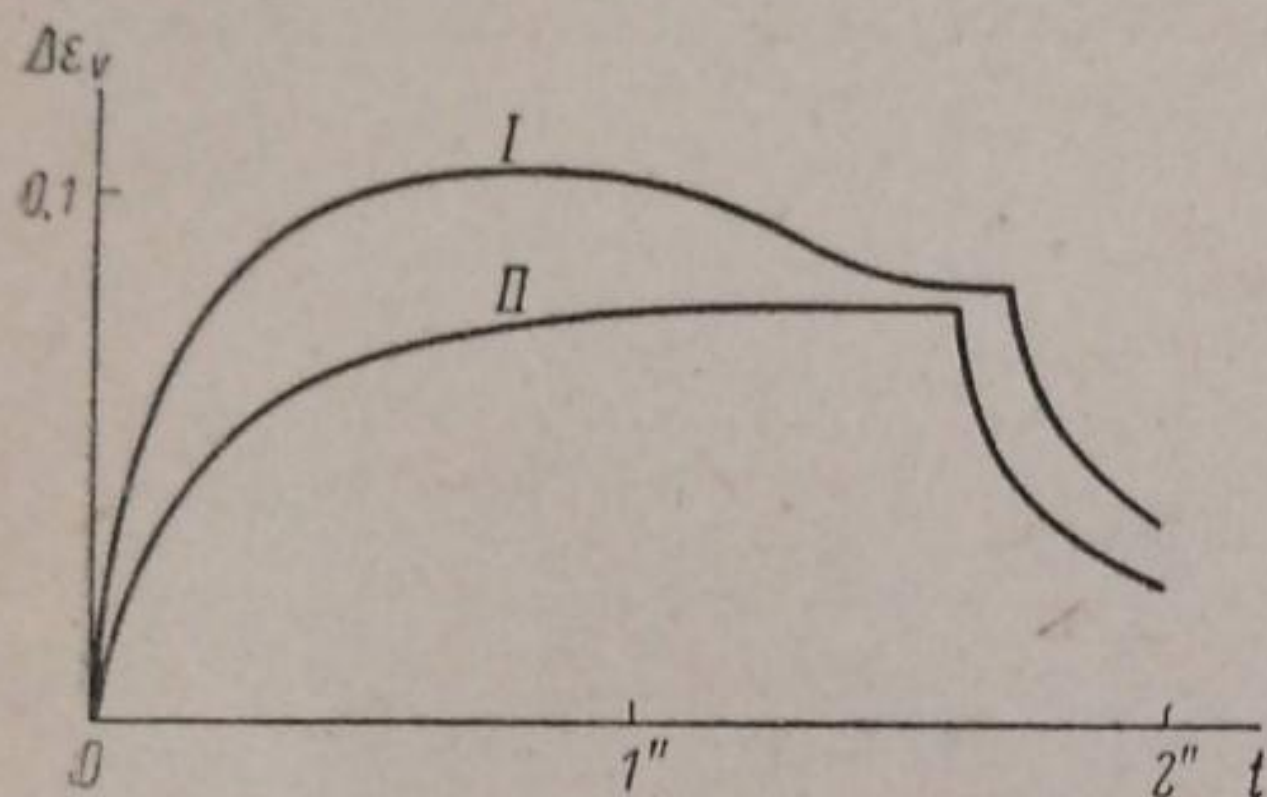


Рис. 4. Осциллограммы анодной поляризации. I — перед съемкой осциллограммы электрод находился в покое 1 час ( $I = 0,32 \cdot 10^{-4}$  А); II — перед съемкой электрод поляризовался той же силой тока мин. Поляризация была включена за 6 15 сек. перед съемкой осциллограммы

После предварительной поляризации электрода током той же силы, что и при съемке осциллограммы, величина потенциала поляризации (как устойчивой, так и общей) обычно заметно уменьшается, электрод как бы активизируется. Эта повышенная активность электрода сохраняется достаточно длительное время.

Электрод, достигший путем более или менее длительной поляризации устойчивого минимального потенциала поляризации, может быть активирован включением более высокой силы тока, т. е. после поляризации током большей силы дает осциллограмму при прежнем токе с более низким потенциалом поляризации.

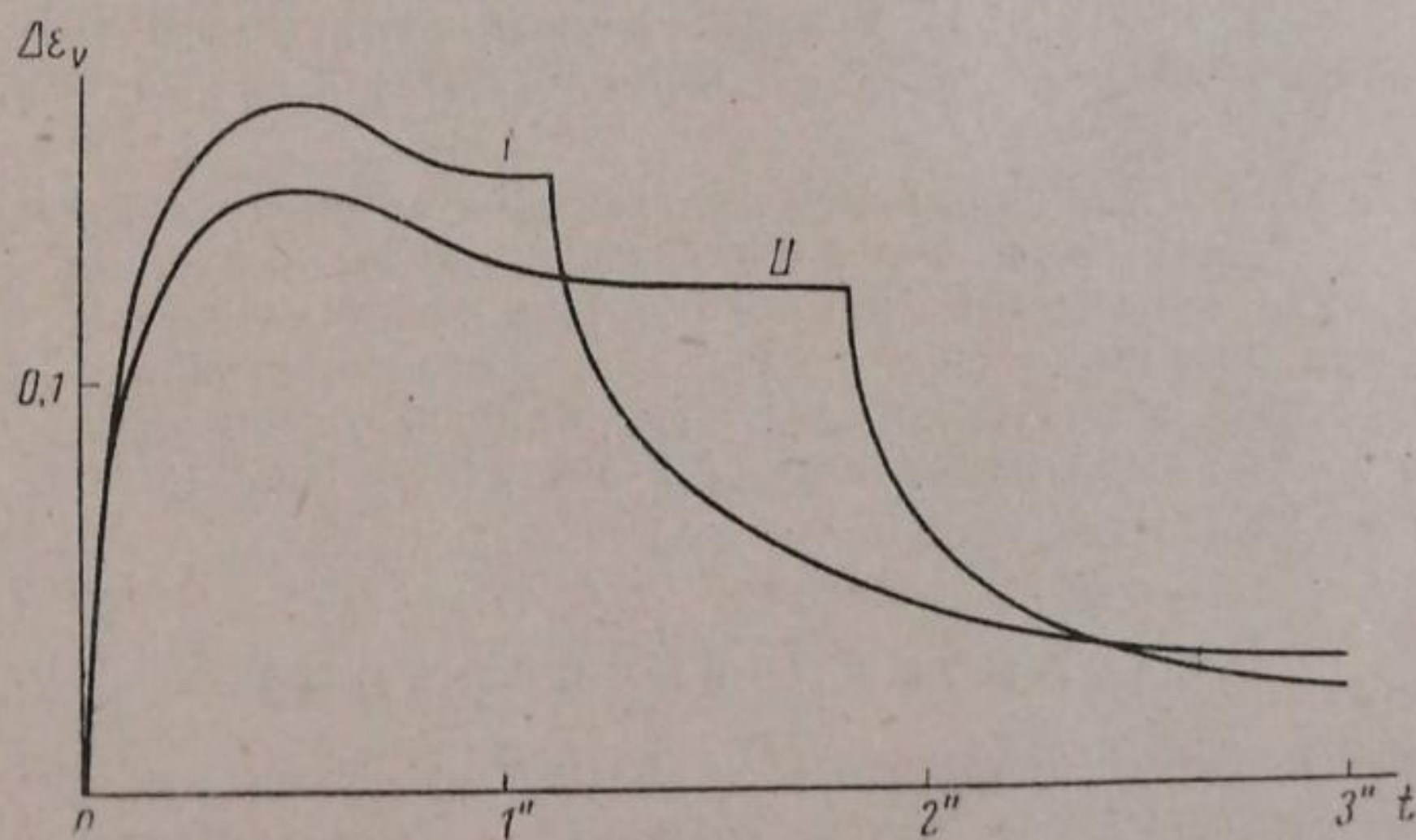


Рис. 5. Осциллограммы анодной поляризации. I — без предварительной поляризации ( $I = 1,2 \cdot 10^{-4}$  А); II — снято после первой через 30 мин. Сила тока та же

Влияние концентрационной поляризации в условиях наших опытов (конц.  $\text{FeSO}_4$ , близкая к конц. насыщения, плотность тока порядка  $10^{-4} - 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>) должно было быть ничтожным и с ним можно было не считаться. Таким образом, весь эффект рассматривался, как химическая поляризация.

Форма осциллографических кривых как для случая включения тока, так и для случая выключения должна зависеть от механизма электрохимических процессов на электроде. Ниже мы приводим

вывод зависимостей между временем и потенциалом поляризации, которые должны иметь место, если и в случае металлических электродов поляризация обуславливается замедленностью процессов разряда — ионизации.

При включении катодной поляризации скорость изменения концентрации ионов в двойном слое можно изобразить ур-нием:

$$\frac{dC_{M^{z+}}}{dt} = k_1 I - v,$$

где  $I$  — сила тока,  $v$  — скорость процессов деполяризации (разряда ионов) на электроде. Последняя величина зависит, согласно теории замедленного разряда, от потенциала поляризации

$$v = v_0 \left( e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} \right),$$

где  $v_0$  — скорость процессов ионизации — разряда при равновесном потенциале  $\Delta\varepsilon$  — потенциал поляризации с соответствующим знаком, а  $b' = \frac{RT}{\alpha zF}$ .

Отсюда

$$\frac{dC_{M^{z+}}}{dt} = k_1 I - v_0 \left( e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} \right)$$

или, обозначив  $\frac{K_1 I}{v_0}$  через  $C$ ,

$$\frac{dC_{M^{z+}}}{dt} = v_0 \left( C - e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} \right) \quad (1)$$

Для не очень разбавленных растворов можно с достаточным приближением принять, что изменение концентрации избыточных ионов в двойном слое пропорционально изменению потенциала поляризации, т. е.

$$\frac{dC_{M^{z+}}}{dt} = \frac{c}{zF} \frac{d\Delta\varepsilon}{dt},$$

где  $c$  — емкость  $1 \text{ см}^2$  двойного слоя в  $F$ .

Ур-ние (1) можно, таким образом, заменить ур-нием:

$$\frac{d\Delta\varepsilon}{dt} = k \left( C - e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} \right), \quad (2)$$

где  $k = \frac{v_0 zF}{C}$ .

Ур-ние (2) и должно являться искомым уравнением для осциллограммы включения катодной поляризации, если поляризация обуславливается замедленностью процессов разряда. Нетрудно убедиться, что для анодной поляризации справедливо такое же выражение лишь с соответствующей переменной знака.

Для осциллограмм выключения значение  $C$  обращается в 0 (т. е.  $I = 0$ ) и соответствующее уравнение для катодного и анодного выключения

$$\frac{d\Delta\varepsilon}{dt} = \pm k \left( e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} \right). \quad (3)$$

В интегрированном виде ур-ния (2) и (3) имеют вид: осциллограммы включения

$$kt = \frac{\pm b'}{\sqrt{C^2 + 4}} \ln \frac{\sqrt{C^2 + 4} + 2e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} + C}{\sqrt{C^2 + 4} - 2e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - C} + \text{const}, \quad (4)$$

осциллограммы выключения

$$kt = \pm \frac{b'}{2} \ln \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - 1}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} + 1} + \text{const}. \quad (5)$$

<sup>1)</sup> При выводе пренебрегаем влиянием изменения концентрации ионов в двойном слое на скорость разряда — ионизации — и диффузной частью двойного слоя, что допустимо для концентрированных растворов, применявшихся в нашей работе.

Ур-ние (5) может быть непосредственно использовано для экспериментальной проверки. Для использования же ур-ния (4) необходимо определить константу  $C$ . Это легко сделать следующим образом. Будем продолжать процесс поляризации при данной силе тока до насыщения, пока наступит постоянство потенциала поляризации. Обозначим это постоянное значение потенциала через  $\Delta\varepsilon_{\infty}$ . Тогда, так как в этом случае  $\frac{d\Delta\varepsilon}{dt} = 0$ , ур-ние (2) дает нам:

$$C = e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{\infty}}{b'}} - e^{+\frac{\Delta\varepsilon_{\infty}}{b'}}.$$

Подставляя это значение  $C$  в (4), получаем:

$$rt = \frac{\mp b'}{\frac{\Delta\varepsilon_{\infty}}{e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{\infty}}{b'}} + e^{\frac{\Delta\varepsilon_{\infty}}{b'}}}} \ln \frac{e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{\infty}}{b'}} + e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}}}{e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{\infty}}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}}} + \text{const.} \quad (6)$$

Для сопоставления ур-ний (5) и (6) с опытными данными нужно задаться определенным значением константы  $b'$ , вернее, величины  $\alpha$ , представляющей единственно недостаточно определенную величину из входящих в выражение для  $b'$ . Мы исходили обычно из значения  $\alpha = 0,5$ , наиболее часто наблюдающегося в процессах на газовых электродах, но иногда, как увидим ниже, экспериментальные данные лучше согласуются с уравнением при несколько отличных значениях  $\alpha$ , но все же удовлетворяющих требованиям теории замедленного разряда ( $0 < \alpha < 1$ ).

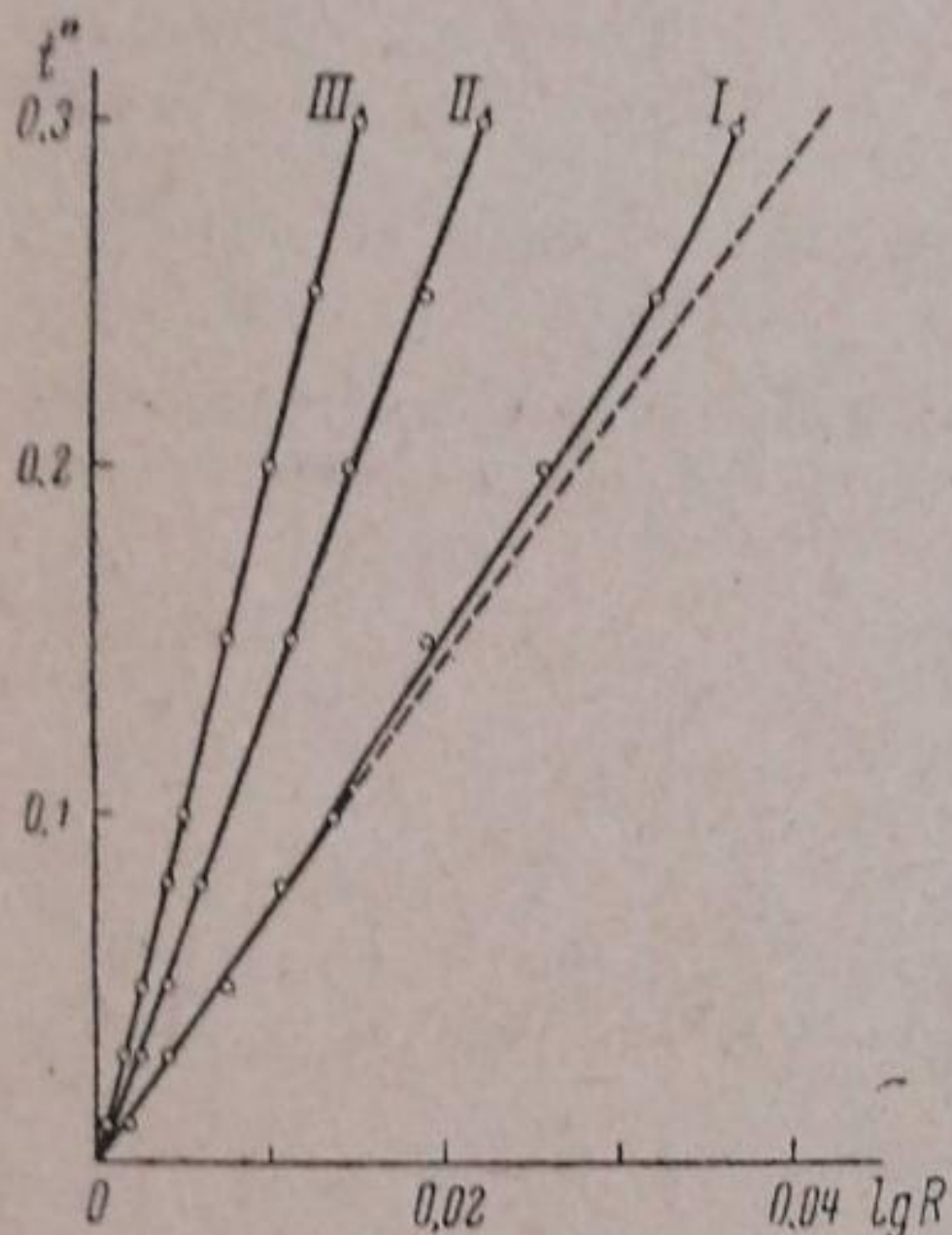


Рис. 6. I — осциллограмма выключения анодной поляризации по ур-нию (5); II — та же осциллограмма по ур-нию (7); III — то же по ур-нию (9)

Попытки уложить наши экспериментальные результаты непосредственно в ур-ния (5) и (6) не привели к положительным результатам. На рис. 6 приведена кривая I в координатах

$$t \text{ и } \lg \frac{(10^{\frac{\Delta\varepsilon}{b}} - 1)(10^{\frac{\Delta\varepsilon_0}{b}} + 1)^1}{(10^{\frac{\Delta\varepsilon}{b}} + 1)(10^{\frac{\Delta\varepsilon_0}{b}} - 1)}$$

построенная по одной из экспериментальных анодных осциллограмм выключения. Видно, что точки недостаточно хорошо укладываются на прямой, как это следовало бы в этих координатах.

Но для железного электрода трудно было и ожидать согласия этих уравнений с опытом. Потенциал покоя железного электрода, от которого производился отсчет потенциалов поляризации, как известно, не соответствует равновесному значению потенциала железа, а является обычно несколько более благородным.

Между тем в выражение для скорости электродного процесса по теории замедленного разряда должна входить величина поляризации, отсчитанная от равновесного потенциала. Следовательно, величины  $\Delta\varepsilon$ , полученные на опыте, необходимо поправить на разность между измеренным потенциалом покоя и равновесным потенциалом в данном растворе (в дальнейшем обозначаем эту поправку  $\Delta\varepsilon_1$ ) и уже поправленные значения подставлять в уравнения. Однако при этом в вышеприведенных уравнениях должны быть введены дополнительные члены, характеризующие процессы, вызывающие отклонения потенциала покоя от равновесного. При предположении независимости величин этих членов от потенциала введение их не представляет никаких затруднений.

<sup>1)</sup>  $\Delta\varepsilon_0$  — исходный потенциал поляризации, от которого начинается расчет осциллограммы выключения;  $\Delta\varepsilon$  — любое низшее значение потенциала;  $b = 2,3 \cdot b' = 0,006$  (при  $T = 303^\circ$ ).

Так, например, при подстановке в ур-ние (3) поправленных значений  $\Delta\varepsilon$  нужно учесть, что  $\frac{d\Delta\varepsilon}{dt}$  должно обращаться в 0 при некоторых конечных значениях  $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_1$ . Следовательно, ур-ние (3) должно иметь вид:

$$\frac{d\Delta\varepsilon}{dt} = \pm k \left( e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - A \right), \quad (7)$$

где  $A$  — дополнительный член. При  $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_1$  значение  $A$  может быть выражено зависимостью:

$$A_1 = e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}}.$$

Сохраняется ли значение  $A = A_1$  и при других потенциалах, или, если изменяется, то по какому закону происходит это изменение, неизвестно.

Поэтому для количественной обработки наших данных мы выбрали такую область измерений, в которой этим поправочным членом можно было бы заведомо пренебречь, а именно, область значительных положительных поляризаций, изучая, главным образом, осциллограммы выключения анодной поляризации. Значения поляризации в этой области, даже при малых плотностях тока, лежат обычно выше 100 mV. При таких значениях  $\Delta\varepsilon$  член  $e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}}$  делается столь большим по сравнению с остальными членами ур-ния (7), что последними можно с достаточным приближением пренебречь. Действительно, что касается члена  $e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{b'}}$ , это очевидно, что же касается члена  $A$ , то хотя мы и не знаем количественно влияния на него изменения потенциала, все же есть основания считать, что его величина уменьшается со сдвигом потенциала в сторону более благородных значений<sup>1)</sup>. Таким образом, значение  $A_1$ , которое очень мало по сравнению с  $e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}}$ , можно считать верхним пределом величины  $A$ .

Принимая это во внимание, ур-ние (3) можно сильно упростить:

$$\frac{d\Delta\varepsilon}{dt} = k e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}}, \quad (8)$$

а после интегрирования в пределах  $\Delta\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon$

$$t = \frac{b'}{k} \left( e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{b'}} \right). \quad (9)$$

Это уравнение мы и подвергли проверке на нашем экспериментальном материале<sup>2)</sup>. Некоторые затруднения возникают при опре-

<sup>1)</sup> Если, например, считать, что причина понижения потенциала покоя железа по отношению к равновесному значению кроется в непрерывно идущих процессах поляризации железного электрода токами микроэлементов, работающих на поверхности железа и вызывающих коррозию металла (Эрих Мюллер<sup>12)</sup>, то при анодной поляризации э. д. с. микроэлементов должна уменьшаться, сила тока автополяризации падать. При приближении потенциала электрода к значению водородного потенциала в данном растворе этот фактор, а следовательно, и член  $A$  в ур-нии (7) должны приближаться к 0.

<sup>2)</sup> Производилась также проверка и применимости ур-ния (7) в его полном виде, принимая значение  $A$  величиной постоянной, равной  $A_1$ . В интегрированном виде ур-ние (7) тогда принимает вид:

$$kt = \pm \frac{b'}{e^{\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} + e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}}} \ln \frac{\left( e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} \right) \left( e^{\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon_0}{b'}} \right)}{\left( e^{\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} - e^{\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} \right) \left( e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} + e^{\frac{\Delta\varepsilon_0}{b'}} \right)}. \quad (7a)$$

Как и следовало ожидать, применение этого уравнения дает результаты, совершенно тождественные полученным при применении упрощенного ур-ния (9).

делении величины поправки  $\Delta\varepsilon_1$ . Потенциал покоя нашего железного электрода по отношению к нормальному водородному электроду, измеренный нами, колебался в пределах 0,410—0,422 V. Наиболее вероятное значение нормального потенциала железа (Рэнделл и Фрэндсен<sup>13</sup>)—0,440 V. Концентрация нашего раствора 1,23 моль/л. Точный расчет равновесного потенциала железа в таком растворе произвести нельзя, так как неизвестна активность иона железа в концентрированных растворах  $\text{FeSO}_4$ . Однако, сопоставляя имеющиеся данные для активности раствора  $\text{FeCl}_2$ , хлоридов и сульфатов других металлов, можно прийти к выводу, что активность ферриона в нашем растворе близка к единице. Так как в области высоких положительных значений поляризации ур-ние (9) мало чувствительно к небольшим изменениям в величине вводимой поправки  $\Delta\varepsilon_1$ , мы приняли за равновесное значение потенциала железа в данном растворе величину его нормального потенциала, т. е. —0,440 V, и исходили из этой величины при определении  $\Delta\varepsilon_1$ .

При обработке результатов опытов поступали следующим образом.

По осциллограммам выключения находился ряд значений  $\Delta\varepsilon - t$ , выписанные значения поляризаций поправлялись прибавлением к ним разницы между измеренным на опыте потенциалом покоя и значением —0,440 V. В табл. 1 приведен ряд примеров обработанных таким образом осциллограмм. Поправленные значения  $\Delta$  подставлялись в ур-ние (9), значения  $b'$  вычислялись по Фольмеру и Эрдей-Груц<sup>1</sup>

$b' = \frac{RT}{\alpha z F}$ . Вычисленные по этим величинам значения  $\left( e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{b'}} - e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{b'}} \right)$  наносились на график против соответствующих значений времени  $t$ .

Таблица 1

Опыт № 1			Опыт № 2			Опыт № 3			Опыт № 4		
$t$	$\Delta\varepsilon$		$t$	$\Delta\varepsilon$		$t$	$\Delta\varepsilon$		$t$	$\Delta\varepsilon$	
0,000	0,164	$I=0,95 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,149	$I=0,55 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,145	$I=0,82 \cdot 10^{-4}$	0,000	0,162	$I=1,2 \cdot 10^{-4}$
0,012	0,159	$\alpha=0,5$	0,010	0,144	$\alpha=0,5$	0,016	0,138	$\alpha=0,5$	0,012	0,151	$\alpha=0,5$
0,020	0,156	$E_H=0,412$	0,030	0,136	$E_H=0,421$	0,032	0,130	$E_H=0,422$	0,026	0,142	$E_H=0,422$
0,028	0,153	$k=0,0011$	0,050	0,129	$k=0,0018$	0,049	0,124	$k=0,0025$	0,041	0,133	$k=0,0027$
0,061	0,143	—	0,080	0,123	—	0,065	0,120	—	0,056	0,128	—
0,077	0,139	$C_s=0,86 \cdot 10^{-4}$	0,100	0,119	$C_s=0,94 \cdot 10^{-4}$	0,097	0,113	$C_s=1,1 \cdot 10^{-4}$	0,070	0,122	$C_s=0,87 \cdot 10^{-4}$
0,094	0,135	—	0,150	0,112	—	0,129	0,108	—	0,085	0,119	—
0,126	0,130	—	0,200	0,106	—	0,162	0,103	—	0,114	0,112	—
0,158	0,125	—	0,250	0,101	—	0,226	0,096	—	0,143	0,107	—
0,191	0,121	—	0,300	0,097	—	0,291	0,090	—	0,202	0,098	—
0,223	0,117	—	—	—	—	0,340	0,086	—	0,231	0,096	—
0,256	0,114	—	—	—	—	0,388	0,084	—	0,260	0,092	—
0,289	0,111	—	—	—	—	—	—	—	0,290	0,080	—
0,321	0,109	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Значения  $\Delta\varepsilon$  даны поправленные (отсчет от  $E_H=0,440$  V).

Все опыты производились в один день. Перед опытом № 1 электрод находился в покое около 1 суток. Перед каждым последующим опытом электрод находился в покое после предшествующего опыта 15—20 мин. На рис. 10 представлены результаты обработки данных этой таблицы по ур-нию (9).

Во всех случаях точки достаточно хорошо укладываются на прямые, проходящие через начало координат (рис. 8 и 9). Значения  $\alpha$  при этом принимались равными 0,5. Только в некоторых случаях, обычно когда осциллограмма снималась сейчас же после предварительной поляризации или после поляризации током большой силы, точки лучше укладывались на прямую при  $\alpha=0,4$ .

Из угла наклона прямых определялись значения  $K$ , величины, пропорциональной, согласно выводу,  $v_0$ — скорости процессов ионизации—разряда на электроде при отсутствии поляризации.

На рис. 6 нанесены для сравнения точки, полученные обработкой одной и той же осциллограммы по ур-ниям (5), (7) и прибли-



женному (9). Кривые, полученные по уравнениям (7) и (9), представляют собой прямые линии, причем значения  $k$ , вычисленные из наклона как кривой II, так и III, равны 0,0015. При сравнении значений  $k$ , полученных для разных опытов (табл. 1), наблюдаются следующие закономерности:

1) 1-й опыт, проведенный после долгого (сутки) нахождения электрода в покое, дает значения  $k$  существенно меньшие, чем последующие опыты с той же силой тока.

2) При переходе от меньших сил тока к большим значения  $k$  возрастают, электрод делается активнее.

Осциллограммы в опытах № 2, 3, 4 (табл. 1) снимались таким образом, что в каждом опыте на одной ленте воспроизводился ряд быстро следующих одно за другим включений и выключений тока одной и той же силы. Пример такой осциллограммы показан на рис. 7. В табл. 1 и на рис. 8 приведены только данные первых



Рис. 7. Фотография анодной осциллограммы

Таблица 2

Результаты обработки повторных кривых выключения осциллограммы опыта № 4 (табл. 1)

№ выкл.	$\Delta \Sigma_0$	$\alpha$	$k$
1	0,162	0,5	0,0027
2	0,158	0,4	0,0091
3	0,151	0,4	0,0107
4	0,145	0,4	0,0137
5	0,141	0,4	0,0137

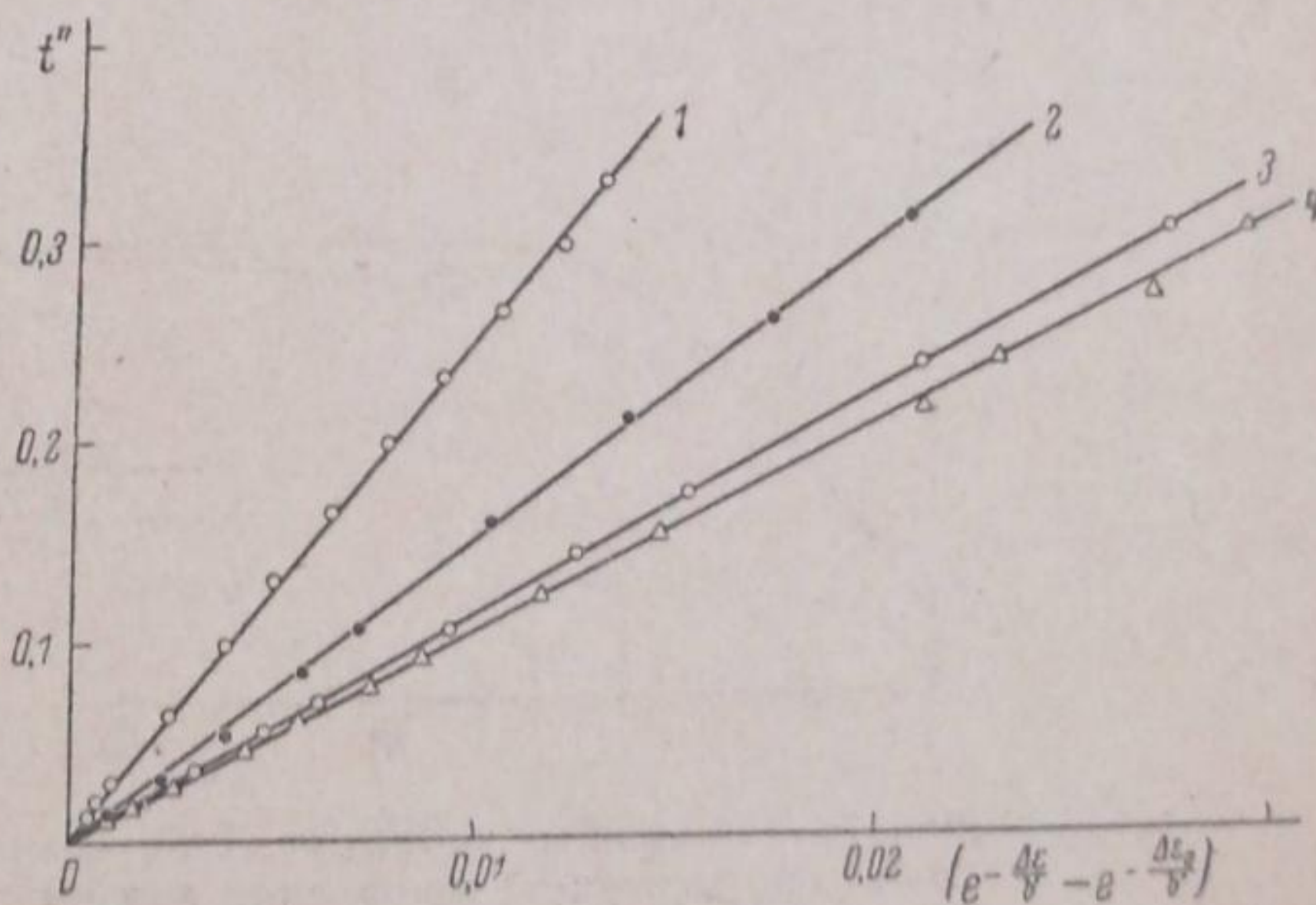


Рис. 8. Обработка осциллограмм из табл. 1.

выключений каждого опыта. Если подвергнуть обработке ряд следующих друг за другом кривых выключения из одной и той же осциллограммы, замечаются следующие особенности:

1. Предельная поляризация (которая, правда, не всегда достигалась за время включения) падает от одного включения к другому.

2. Константа скорости сильно возрастает в том же порядке.

Электрод, таким образом, активизируется по мере работы его в качестве анода, пока не доходит до какой-то постоянной активности. На табл. 2 можно проследить количественно расчлененный на части тот эффект «сверхполяризации» электрода, который демонстрировался на рис. 4 и 5.

3. По мере повышения активности электрода повторные кривые выключения (для больших сил токов) начинают хуже укладываться в ур-ние (9) при  $\alpha = 0,5$ . Лучшие результаты получаются при  $\alpha = 0,4$  (табл. 2 и рис. 9).

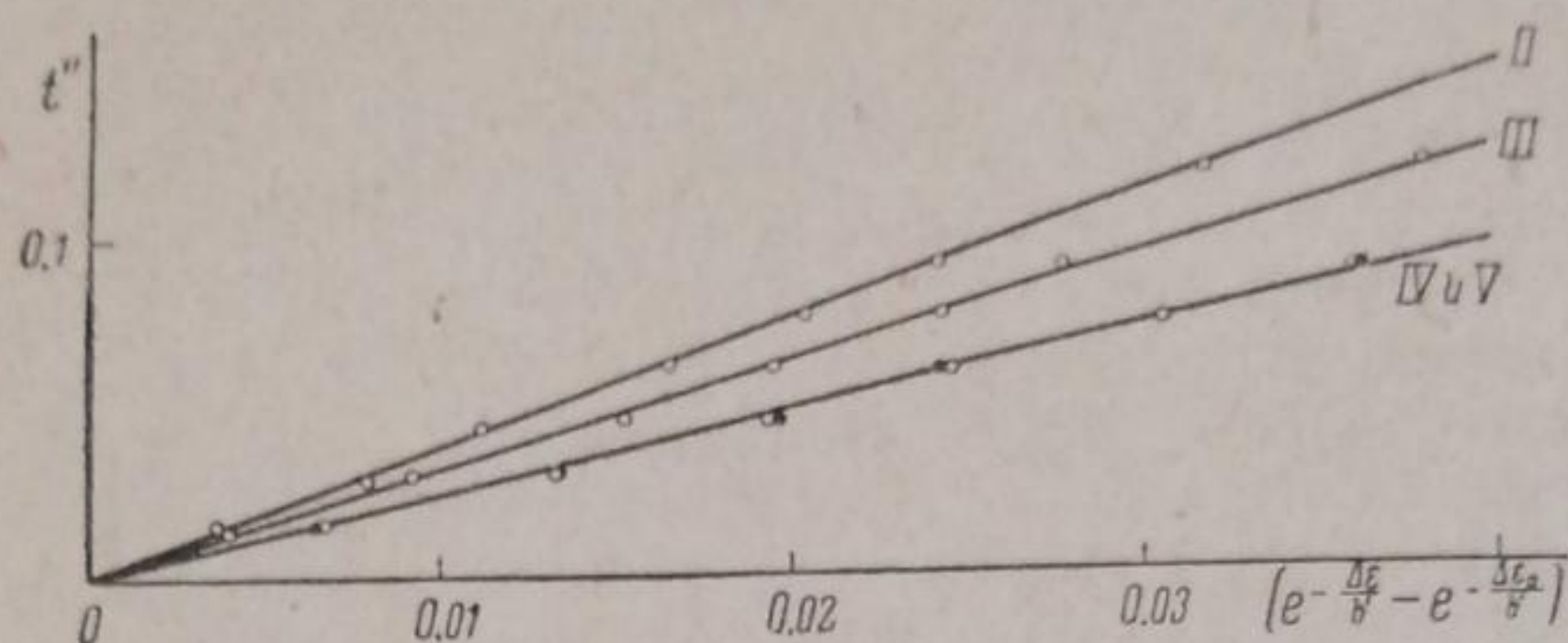


Рис. 9. Обработка кривых повторных выключений (опыт № 4, табл. 1); II — второе выключение; III — третье и т. д.

Кроме осциллограммы выключения, мы подвергли также обработке и анодные осциллограммы включения. Для последних следовало бы ожидать применимости ур-ния (2), так как поправочный член  $A$ , который нужно здесь ввести аналогично (7), очень мал по сравнению со значением константы  $C$  и потому не может заметно искажать результаты. Однако в действительности кривые включения значительно отклоняются от этой зависимости. На рис. 10 нанесена экспериментальная и теоретическая кривые для опыта № 1 (включение, предшествовавшее кривой выключения I, приведенной в табл. 1).

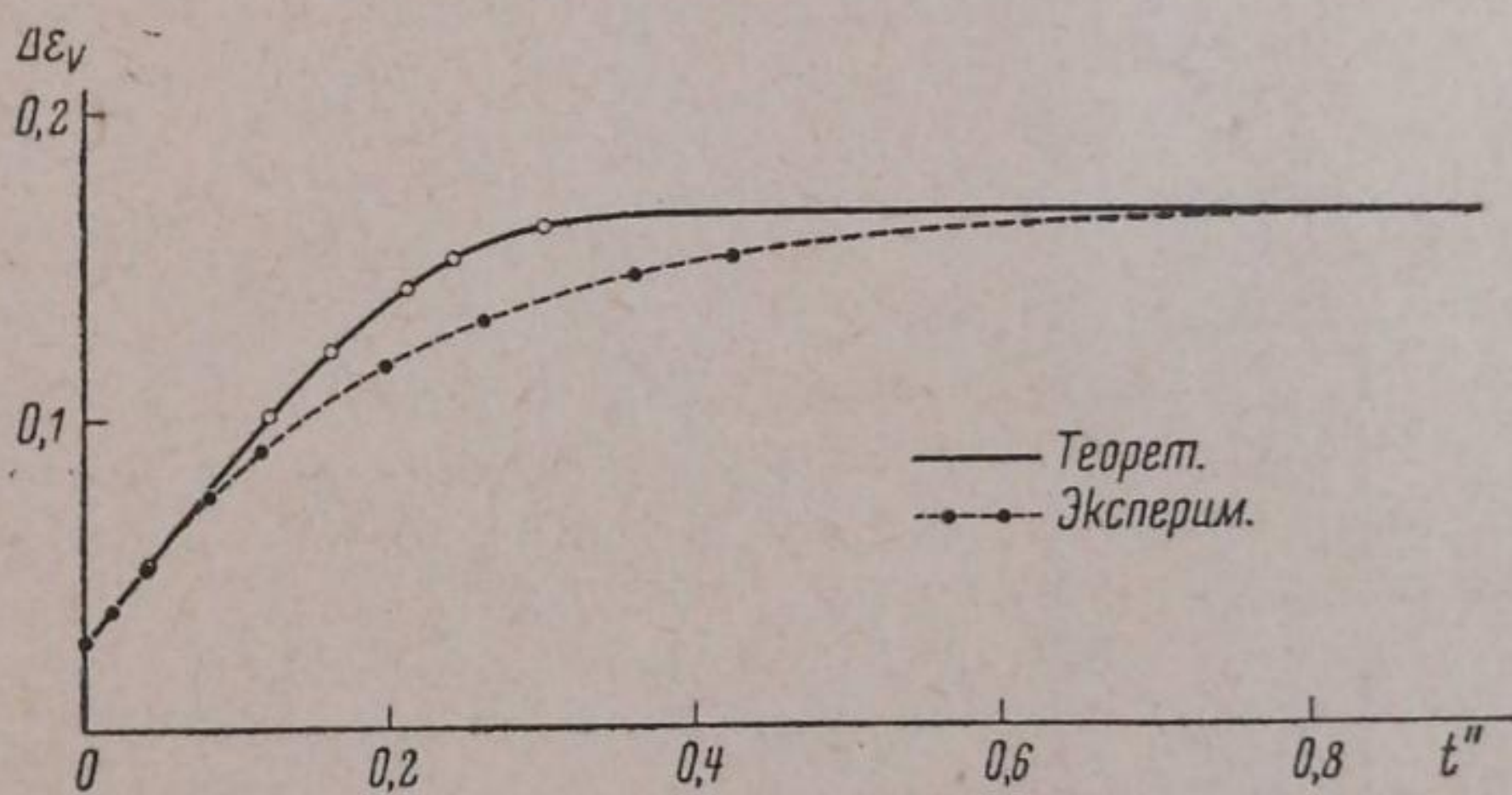


Рис. 10. Сравнение теоретической и экспериментальной осциллограмм включения анодной поляризации

Видно, что, совпадая в начале и конце с теоретической кривой, экспериментальная кривая идет, начиная от  $\Delta E = 60-70$  mV более полого, чем теоретическая. Мы склонны объяснять это отклонение не наличием иного механизма процесса, но влиянием побочных обстоятельств, например, ионизации адсорбированного водорода (см. дальше). Став на такую позицию, мы попытались получить ряд количественных закономерностей и из кривых включения и сравнить их с таковыми для кривых выключения.

Прежде всего, построив касательную к осциллограмме в начальной ее точке и определив наклон этой касательной, можно, учтя силу тока поляризации, установить общую емкость электрода  $C_s$ , пропорциональную величине истинной поверхности электрода.

Сопоставляя величины  $C_s$  (выраженные в  $F$ ), для электродов в опытах № 1-4 (табл. 1), мы видим, что величины истинной поверхности колеблются от опыта к опыту относительно мало. Если принять за величину емкости квадратного сантиметра двойного слоя  $6 \mu F^1$ , то величина истинной поверхности нашего электрода вычисляется  $15 \text{ см}^2$ , т. е. раз в 25 больше геометрической поверхности электрода, что вполне правдоподобно.

Из осциллограммы включения можно также определить величину  $k$ , даже если осциллограмма не на всем своем протяжении следует ур-нию (2).

Как мы видели выше, осциллограмма включения в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d\Delta\varepsilon}{dt} = k \left( C - e^{\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} + e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} \right).$$

Определив  $\frac{d\Delta\varepsilon}{dt}$  в начале осциллограммы ( $\text{tg}$  угла наклона касательной) при  $t = 0$ , мы получаем уравнение:

$$\left( \frac{d\Delta\varepsilon}{dt} \right)_{t=0} = k \left( C - e^{\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} + e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}} \right).$$

Величина  $\Delta\varepsilon_1$  известна, поэтому можно легко вычислить величины  $e^{\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}}$  и  $e^{-\frac{\Delta\varepsilon_1}{b'}}$ , хотя величина  $C$  обычно столь велика, что этими членами можно пренебречь. Таким образом, неизвестными являются лишь величины  $k$  и  $C$ .

Второе уравнение составляется из предельного условия для насыщения

$$\left( \frac{d\Delta\varepsilon}{dt} \right)_{t=\infty} = 0,$$

откуда  $C = e^{\frac{\Delta\varepsilon_\infty}{b'}} - e^{-\frac{\Delta\varepsilon_\infty}{b'}}$ , или, так как значения  $\Delta\varepsilon_\infty$  обычно весьма велики и членом  $e^{-\frac{\Delta\varepsilon_\infty}{b'}}$  можно пренебречь,  $C = e^{\frac{\Delta\varepsilon_\infty}{b'}}$ .

Величина  $\Delta\varepsilon_\infty$  берется из осциллограммы как максимальное значение поляризации, достигнутое во время опыта. Решая совместно оба полученные уравнения, находим величину  $k$ .

Произведенные расчеты показывают, что если после включения тока кривую довели только до максимума поляризации и затем выключили ток, не дав перейти кривой включения через максимум, т. е. в случае, когда  $\Delta\varepsilon_\infty$  для осциллограммы включения равно  $\Delta\varepsilon_0$  для осциллограммы выключения, величина  $k$ , вычисленная из кривой включения, равна величине  $k$ , вычисленной из последующей кривой выключения (при малых плотностях тока).

Такой пример имеем в приведенной на графиках и в таблице осциллограмме опыта № 1, где  $k$  включения вычисляется равной 0,0011, т. е. той же величине, что и для выключения (табл. 1).

Если после включения дать поляризующему току возможность протекать так долго, что осциллограмма перейдет через максимум «сверхполяризации», и лишь затем разомкнуть ток (как, например, в осциллограммах на рис. 5), то значение  $k$  для кривой включения всегда значительно меньше значения этой величины для кривой выключения. Так, например, для кривой I рис. 5  $k$  включения равно 0,0010, в то время как  $k$  выключения — 0,0022.

Кроме электролитического плавного железа, были исследованы анодные осциллограммы также на электролитическом не переплавленном и на техническом железе. Результаты, полученные на этих объектах, в общем аналогичны описанным для электролитического железа. Ориентировочное сравнение констант для разных сортов

<sup>1)</sup> Величина  $6 \mu F$  нам кажется в данном случае более правильной, так как величина  $20 \mu F^{15}$  наблюдается только в таких идеально чистых условиях (отсутствие замазок, смазки и т. п.), которые, конечно, не могли быть соблюдены в наших опытах.

железа указывает на несколько большие (в 2—3 раза) величины  $k$  для технического железа по сравнению с сортами электролитического, для которых значения  $k$  колеблются в одних и тех же пределах. Сравнение емкостей электродов говорит за значительно больший (в 4—5 раз) «коэффициент рельефа» неплавленого электролитического железа по сравнению с переплавленным в вакууме.

Исследование катодной поляризации, произведенное нами в порядке ориентировочных опытов на одном из образцов плавленого электролитического железа, дало результаты, требующие дальнейшего уточнения и объяснения. Катодные осциллограммы выключения характеризуются относительно медленным, по сравнению с анодными, нарастанием потенциала и вместе с тем весьма высокими значениями предельной поляризации. На осциллограммах выключения падение поляризации идет настолько медленно, что на ленте осциллограммы удается снять только небольшой ее участок.

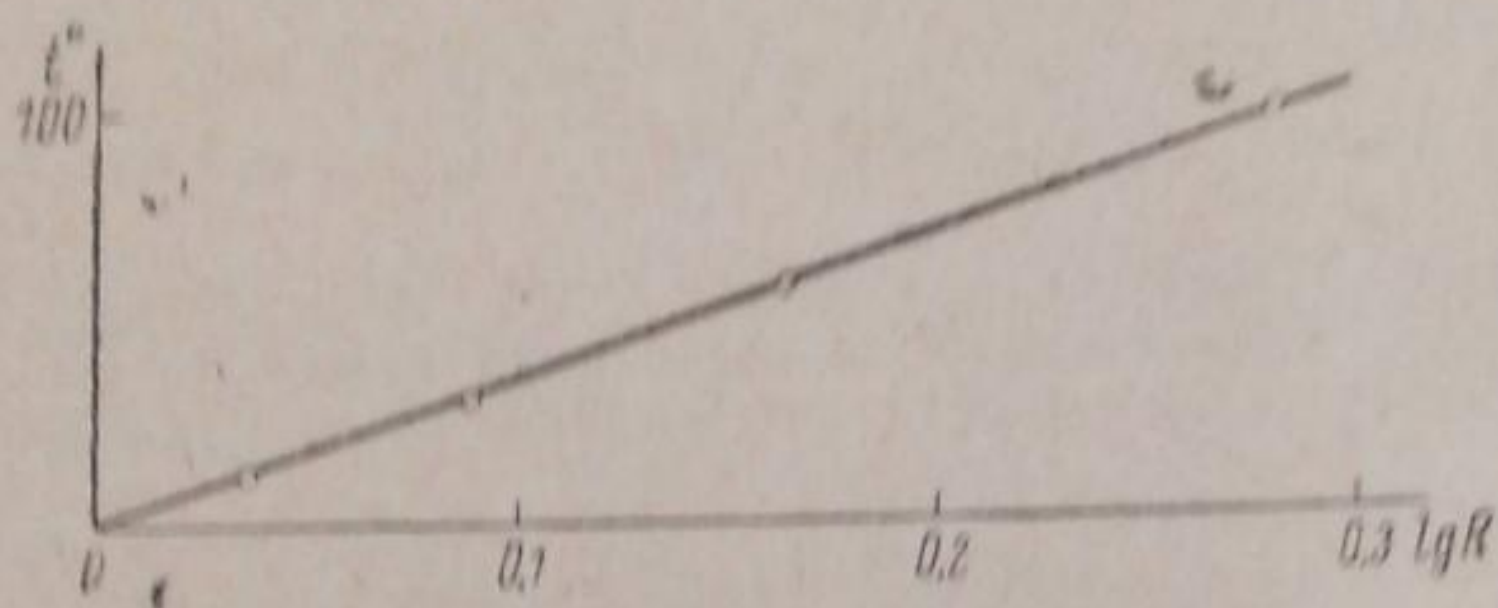


Рис. 11. Пример обработки осциллограммы выключения катодной поляризации

Кривые выключения, снятые визуально, укладываются достаточно хорошо в уравнение для катодной осциллограммы выключения, выведенное выше, как это показано, например, на рис. 11, но значения  $k$ , вычисляемые для этих кривых, обычно в несколько десятков раз меньше, чем для случая анодных кривых<sup>1)</sup>.

### Обсуждение результатов

Из изложенного видно, что осциллограммы выключения анодной поляризации железа так же, как, повидимому, и подобные кривые для катодной поляризации, достаточно хорошо удовлетворяют зависимости, выведенной на основании теории замедленности разряда — ионизации.

Обсуждению должен быть подвергнут вопрос, не является ли отмеченное отступление кривых включения от выведенной закономерности фактом, заставляющим усомниться в справедливости заключения о применимости вышеупомянутой теории для случая железного электрода. Требуется также объяснения факт резкого различия в величине констант для катодного и анодного процессов.

На первый вопрос, нам кажется, нужно дать отрицательный ответ. Мы уже упоминали выше, что в наиболее чистом виде явление может быть изучено на кривых выключения, где исключаются искажения, которые могут быть внесены протекающим током, где поверхность электрода более чиста и постоянна. На кривых включения тока как анодной, так и катодной поляризации на железе неизбежны искажения. В катодной области эти искажения могут быть вызваны прежде всего тем, что поляризация начинается от

<sup>1)</sup> При обработке результатов из экспериментальных значений  $\Delta\epsilon$  вычитается разность между потенциалом покоя и равновесным потенциалом и в уравнение вводится поправленная таким образом величина  $\Delta\epsilon$ .

потенциалов покоя, лежащих ниже равновесного потенциала, переходит через это значение и затем идет выше. Естественно, что в широкой области потенциалов процесс поляризации будет в значительной мере искажен теми побочными процессами, которые вызывают отклонение потенциала покоя от равновесного. Какую-то роль, вероятно, играет также и возможность разряда водородных ионов. Для анодной области при включении поляризации возможна деполаризация не только путем ионизации железа, но и путем ионизации адсорбированного или растворенного в железе водорода. Этот процесс не может происходить заметно при малых поляризациях (потенциал железа отрицательнее водородного в данном растворе обычно на 50—60 мВ) так же, как и при больших (предельная плотность тока для водородного электрода, расходование адсорбированных количеств водорода). Вероятно этими обстоятельствами можно объяснить получение правильных значений констант, когда мы исходим из начального и предельного состояния анодной осциллограммы выключения, и некоторую растянутость средней ее части по сравнению с теоретической (рис. 10).

Что касается вопроса о несовпадении в порядке величин констант для анодного и катодного процессов, количество опытного материала еще недостаточно, чтобы дать надежное объяснение факта.

Возможно, что причину этого явления следует искать в неточности принятой величины равновесного потенциала железа. Большинство авторов, исследовавших потенциал железа, было отмечено, что свежая поверхность железа имеет значительно больший потенциал, чем тот, который устанавливается после некоторого стояния в растворе.

Эрих Мюллер<sup>12</sup>, например, получил для потенциала свежей поверхности железа величину  $E_n = -0,512$  V и считает именно эту величину соответствующей равновесному потенциалу. Принятие для равновесного потенциала значения более отрицательного, чем  $-0,440$ , принятого нами, не может отразиться на характере зависимостей для достаточно высоких поляризаций, где уже можно пользоваться приближенным уравнением. В самом деле анализ ур-ния (9) показывает, что поправки на постоянное слагаемое, внесенные в величины  $\Delta\epsilon$  и  $\Delta\epsilon_0$ , не нарушают линейности ур-ния (9) в принятых нами координатах. Однако изменение величины внесенной поправки  $\Delta\epsilon_1$  очень сильно будет отражаться на вычисляемой из наклона прямых величине  $k$ . С увеличением  $\Delta\epsilon_1$  величина  $k$  для анодного процесса будет быстро падать, для катодного быстро расти, и, следовательно, при каком-то значении  $\Delta\epsilon_1$  можно ожидать, что константы обоих процессов сделаются равными друг другу. Равновесный потенциал, который для этого нужно приписать железу, лежит в пределах потенциалов, найденных Эрихом Мюллером, и не является, следовательно, невероятной величиной. Возможны, конечно, и другие объяснения, связанные с наличием каких-то побочных процессов. Для окончательного решения этого вопроса требуется значительно большее количество экспериментального материала по катодной поляризации железа и по определению его равновесного потенциала, чем это входило в рамки настоящей работы, поэтому мы воздерживаемся пока от определенного толкования этого вопроса. Все же мы считаем, что наблюдаемое расхождение в величине констант не может служить серьезным возражением против трактовки наблюдаемого согласия кривых выключения анодной поляризации с теоретическим уравнением, как подтверждения механизма для процесса разряда — ионизации железа, соответствующего теории замедленного разряда.

Сопоставление величин  $k$ , вычисленных из осциллограмм, снятых в разных условиях, указывает, что электрод при поляризации его делается более активным. Активирование это протекает во времени. Так, например, для того чтобы достигнуть максимума активности при силе тока  $10^{-4}$  А, нужно пропускать ток около 2 сек. За время от начала включения тока до момента достижения максимального значения поляризации константа  $k$  изменяется мало. При дальнейшем пропускании тока  $k$  постепенно возрастает, что приводит к понижению величины потенциала поляризации, пока не устанавливается какое-то стационарное, устойчивое состояние с постоянным значением  $k$ . Таким образом, появление максимумов на осциллограммах включения, явление «сверхполяризации», объясняется не наличием какой-то дополнительной поляризации, имеющей другое происхождение, чем обычная устойчивая поляризация, но изменением активности поверхности самого электрода под влиянием протекающего тока.

Изменения величины  $k$  сказываются тем резче, чем больше плотность поляризующего тока. Этим объясняются, с нашей точки зрения, те отклонения от полулогарифмической зависимости, которые характерны для  $I-\Delta\epsilon$  кривых на металлических электродах. В самом деле, снимая  $I-\Delta\epsilon$  кривую, мы могли бы ожидать зависимость, соответствующую теории замедленности разряда только в том случае, если свойства поверхности электрода не изменяются при изменении силы тока. В действительности, как это легко видеть из приведенных данных, с повышением силы тока растут значения  $k$ , что делает электрод менее поляризующимся. Возникает фактор, препятствующий нормальному росту потенциала с увеличением силы тока, кривая отклоняется от полулогарифмической в сторону меньших поляризаций и имеет характер насыщения, что было найдено в ряде работ, в том числе для железа в прежней нашей работе.

После выключения тока или при переходе от более высоких сил тока к меньшим, повышенное значение  $k$  постепенно уменьшается. Процесс этот идет значительно медленнее, чем процесс возрастания  $k$  при поляризации, и требует для своего завершения от нескольких минут до часа. Все же при обычно принятой методике съемки  $I-\Delta\epsilon$  кривых устойчивые для данной силы тока значения  $k$  могут быть достигнуты как при переходе от низких сил тока к высоким, так и обратно. В действительности в работах по анодной поляризации железа такая обратимость и наблюдается, что отнюдь не может свидетельствовать, как мы это показали, о том, что поверхность электрода остается неизменной на всем протяжении кривой.

Результаты данной работы, указывая совершенно однозначно на имеющее место активирование электрода поляризующим током, не дают пока возможности объяснить механизм этого активирования. Ясно только, что это активирование не обязано увеличению истинной поверхности электрода, как это могло бы с первого взгляда казаться. Во-первых, в нашем выводе величина поверхности вовсе не фигурировала, и значение  $k$  не зависит от нее. Во-вторых, как видно из приведенных данных, истинная величина поверхности меняется от опыта к опыту незначительно, причем при увеличении силы поляризующего тока наблюдается часто даже уменьшение поверхности, вообще эти изменения не носят закономерный характер. Очевидно, увеличение  $k$  связано с увеличением числа активных мест на  $1 \text{ см}^2$  истинной поверхности. Связано ли это явление с появлением неоднородностей в структуре поверхностного слоя или с освобождением поверхности от покрывающей ее оксидной пленки, решить пока трудно.

Представляет интерес использовать знание величины  $k$  для расчета из нее порядка абсолютных скоростей процессов ионизации — разряда, которые протекают с равными скоростями, когда железо погружено в раствор и находится с ним в равновесии (при равновесном потенциале).

Согласно выводу скорость таких процессов выражается  $v_0 = \frac{k \cdot C}{z \cdot F}$ , где  $C$  — емкость 1 см<sup>2</sup> двойного слоя.

Принимая порядок величины  $C$  равным 10<sup>-5</sup> F (6—20 μF) и учитывая найденный порядок величины  $k = 10^{-3}$ , получаем порядок для

$$v_0 \sim 10^{-13} \frac{z \cdot \text{ион}}{\text{сек/см}^2}$$

Величина эта может считаться достаточно достоверной, если считать надежным принятое для равновесного потенциала железа значение — 0,440 V.

Если для последнего будет установлено более отрицательное значение, значение величины  $v_0$  соответственно нужно принять еще меньшее. Таким образом, полученное значение следует рассматривать пока, как верхний предел для скорости этих процессов.

Сравнивая эту величину с вычисленной таким же образом для цинка<sup>1)</sup>, для которого  $v_0 \sim 10^{-10} \frac{z \cdot \text{ион}}{\text{сек/см}^2}$ , мы видим, что электродные процессы на железе идут по крайней мере в тысячу раз медленнее, чем на цинке, чем, повидимому, и объясняется как легкая поляризуемость железа, так и невоспроизводимость его равновесного потенциала.

### Выводы

1. Дан вывод уравнения осциллограмм анодной и катодной поляризации металлических электродов, исходя из механизма замедленности разряда — ионизации.
2. Изучены осциллограммы анодной и частично катодной поляризации на электролитическом переплавленном в вакууме железе, а также на электролитическом неплавленном и на техническом в растворе FeSO<sub>4</sub>.
3. Показано, что при учете отступления потенциала покоя железа от равновесного потенциала опытные осциллограммы удовлетворяют уравнениям, выведенным из предположения о процессе разряда — ионизации, как наиболее медленной стадии процессов электроосаждения — растворения.
4. Установлено, что при прохождении поляризующего тока поверхность электрода активизируется, причем тем сильнее, чем выше плотность тока.
5. Объяснена причина явления «сверхполяризации» и обычно наблюдаемого несоответствия кривых сила тока — потенциал уравнениям теории замедленности разряда.
6. Показана возможность вычисления из осциллографических данных величины абсолютной скорости процессов ионизации — разряда на металле в состоянии равновесия его с раствором.

Вычислен порядок этой величины для железа  $10^{-13} \frac{z \cdot \text{ион}}{\text{сек/см}^2}$  (при условии принятия величины нормального потенциала железа — 0,440 V).

<sup>1)</sup> Работа нашей лаборатории (готовится к печати).

7. Дано объяснение особенностям электрохимических свойств железного электрода как следствие малых скоростей процессов ионизации — разряда по сравнению с металлами типа цинка.

Днепропетровск  
Академия Наук УССР  
Институт физической химии им.  
акад. Л. В. Писаржевского

Поступило в редакцию  
13 сентября 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., A **157**, 165, 1931.
2. Hoekstra, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., **50**, 339, 1931.
3. Erdey-Gruz, Z. physik. Chem., A **172**, 157, 1935.
4. Erdey-Gruz, u. Kardos, Z. physik. Chem., A **178**, 255, 1937.
5. Erdey-Gruz u. Frankl., Z. physik. Chem., A **178**, 266, 1937.
6. Brandes, Z. physik. Chem., **142**, 97, 1929.
7. Есин и Беклемешева, Журнал физич. химии, **10**, 145, 1937.
8. Есин и Антронов, Журнал общей химии, **7**, 2719, 1937.
9. Есин и Левин, Журнал общей химии, **5**, 1302, 1935.
10. Ройтер и Юза, Журнал физич. химии, **6**, 1252, 1935.
11. Фольмер, Журнал физич. химии, **5**, 317, 1934.
12. Erich Müller u. Janitzki, Z. physik. Chem., A **160**, 245, 1932.
13. Randall a. Frandsen, J. Am. Chem. Soc., **54**, 47, 1932.
14. Erdey-Gruz. u. Volmer, Z. physik. Chem., **150**, 203, 1930.
15. Проскурнин и Фрумкин, Trans. Farad. Soc., **31**, № 164, 1935.



ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВЛЕННОГО  
КАРНАЛЛИТА

А. А. Щербаков и Б. Ф. Марков

При сравнении экспериментальных результатов по электропроводности расплавленных солей и их смесей обращает на себя внимание величина расхождения между данными авторов, относящихся к одному и тому же объекту, но применявших различные методы измерения. Это расхождение достигает в некоторых случаях 6—10%. Причина расхождения неясна, и ее следует искать в особенностях применяющихся методов измерения электропроводности расплавов.

В настоящей работе, наряду с изучением электропроводности двойных и тройных сплавов  $MgCl_2$ ,  $KCl$  и  $NaCl$ , произведена критическая оценка методики, основанной на применении электролитических ячеек с значением «емкости сопротивления» порядка 100—300.

## Аппаратура

Измерения производились при помощи моста Кольрауша, питаемого переменным током от тонального генератора. Для того чтобы форма электрических колебаний была близка к синусоидальной, в колебательном контуре были применены катушки самоиндукции, не содержащие железа, и созданы условия для нормального возбуждения генератора, определявшиеся расчетным путем по методу Львовича<sup>1</sup>.

Нуль-инструментом служил телефон, включенный в схему моста через ламповый усилитель. Входной трансформатор усилителя имел секционированную первичную обмотку с отводами. Обмотки входного трансформатора были разделены заземленным металлическим экраном, исключавшим емкостное влияние усилительной аппаратуры и тела экспериментатора. В качестве соединительных проводов был применен телефонный кабель, свинцовая оболочка которого заземлялась. При испытании схемы оказалось, что безиндукционные проволочные сопротивления можно измерять с такой же точностью, как и на мостике Уитстона, питаемом постоянным током. При измерении сопротивления электролитических ячеек минимум звука отчетливо определялся на 1 мм шкалы (при общей длине в 1 000 мм), что соответствовало измерению электропроводности с точностью  $\pm (0,3-0,4)\%$ .

При выборе типа электролитической ячейки предусматривалось следующее:

1. Достаточная стойкость материала ячейки против разрушающего действия электролита. Этот вопрос подробно разобран ранее<sup>2</sup>.

2. Постоянство электролитической емкости ячейки со временем и оптимальная величина последней, что существенно в отношении точности измерений.

Последнее условие может быть легко выполнено в случае применения электролитических ячеек с капилляром<sup>3,4</sup>, так как их емкость зависит от диаметра капилляра и может изменяться по желанию экспериментатора в широких пределах. В этом отношении тип ячейки, разработанный Егером<sup>5</sup>, далек от совершенства. Действительно, малая величина константы ячейки (емкости сопротивления порядка 0,2—0,3) не позволяет произвести измерения с большой точностью, так как приходится измерять сопротивления порядка нескольких десятых ома<sup>1</sup>), из которых до 20% могут составлять поправки на сопротивление соединительных проводов и токоне-сущих частей ячейки, переходные же сопротивления в контактах вообще затруднительно учесть с требуемой точностью.

В связи с этим становится непонятной причина выбора Баташовым<sup>6</sup> этого типа ячейки для измерения электропроводности тройной системы  $KCl-NaCl-MgCl_2$ .

<sup>1</sup>) Как известно, для измерения сопротивления меньше  $1 \Omega$  применяются специальные типы мостов, например, мост Томсона (см. соответствующую литературу), так как сопротивления соединительных проводников и переходное сопротивление контактов в случае применения моста Уитстона создают при измерениях большие погрешности.

Применение ячейки типа Егера следует считать целесообразным только в том случае, когда платина является единственным стойким материалом по отношению к изучаемому расплаву.

Исходя из этого, в наших опытах были применены ячейки с капиллярами как U-образного<sup>3</sup>, так и вертикального типа<sup>1</sup>; при этом длина и просвет капилляра выбирались такими, чтобы постоянная ячейки лежала в пределах от 200 до 400 (рис. 1 и 2). Постоянная ячейки определялась по раствору серной кислоты с максимальной электропроводностью. Указанная величина постоянной ячейки получалась с капиллярами диаметром 1—1,5 мм и длиной 40—45 мм.

Как видно из рис. 1 и 2, капилляр впаивался с таким расчетом, чтобы часть его, примерно в 5—7 мм, возвышалась над дном пробирки. Такое устройство ячейки (при цилиндрических электродах) позволяло добиться устойчивости константы ячейки<sup>1</sup>).

Практически цилиндрические электроды высотой в 20 мм обеспечивают достаточное постоянство константы. При изменении относительного положения электродов на 2—3 мм по высоте изменения константы не наблюдалось. Произведенный подсчет

расширения и удлинения капилляра и связанного с этим изменения постоянной ячейки показал, что это изменение незначительно и его можно не учитывать при определении электропроводности.

Для определения проводимости стенок капилляра его конец запаивался. Ячейка наполнялась расплавленной смесью хлоридов калия и натрия, после чего определялась проводимость ячейки при определенном уровне расплава. Вносимая поправка для максимальных температур, при которых проводились опыты, составляли, примерно, 0,5—1% от измеряемой величины электропроводности.

Поправка на изменение сопротивления платиновых проволок (подводящих ток к электродам) при переходе к высоким температурам не принималась в расчет вследствие ее очень малой величины по сравнению с измеряемым сопротивлением ячейки (примерно, 0,02—0,06  $\Omega$  к 200—300  $\Omega$ ). В опытах с электролитом, богатым хлористым магнием, наблюдалось незначительное уменьшение константы ячейки, что следует отнести за счет взаимодействия кварцевых стенок с электролитом.

В качестве термостата употреблялась вертикальная цилиндрическая печь сопротивления с нихромовым нагревателем.

Равномерность распределения температуры в зоне расположения электродов обеспечивалась теплоизоляцией дна и крышки печи слоем асбестового волокна толщиной 60 мм, что позволило уменьшить температурный перепад на участках 7 см до 3°.

Температурный перепад по диаметру печи измерить не удалось вследствие его малой величины (меньше 0,5°). Температура в печи-термостате поддерживалась при помощи терморегулятора, состоящего из фотореле, катодного реле, моста Уитстона, платинового термометра сопротивления и обычного ртутного реле. Описание такого типа реле дано Стрелковым<sup>7</sup>.

Температурные колебания при применении такого типа терморегулятора не превышали  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  при температуре печи до 800°.

Измерение температуры производилось Pt/PtRh термопарой, армированной в чехле из прозрачного кварца диаметром 3 мм.

Измерение э. д. с. термопары производилось потенциометром типа Рапса.

### Методика измерений

Хлористые соли калия и натрия, химически чистые для анализа, перекристаллизовывались 2 раза и прокаливались при  $t^\circ = 500^\circ$  в течение 1—2 час.

Безводный хлористый магний готовился обычным путем — обезвоживанием шестиводной соли в присутствии хлористого аммония<sup>9</sup>.

<sup>1</sup>) Этот тип ячейки был предложен и испытан А. А. Щербаковым еще в 1935 г. при разработке методики измерения электропроводности расплавов.

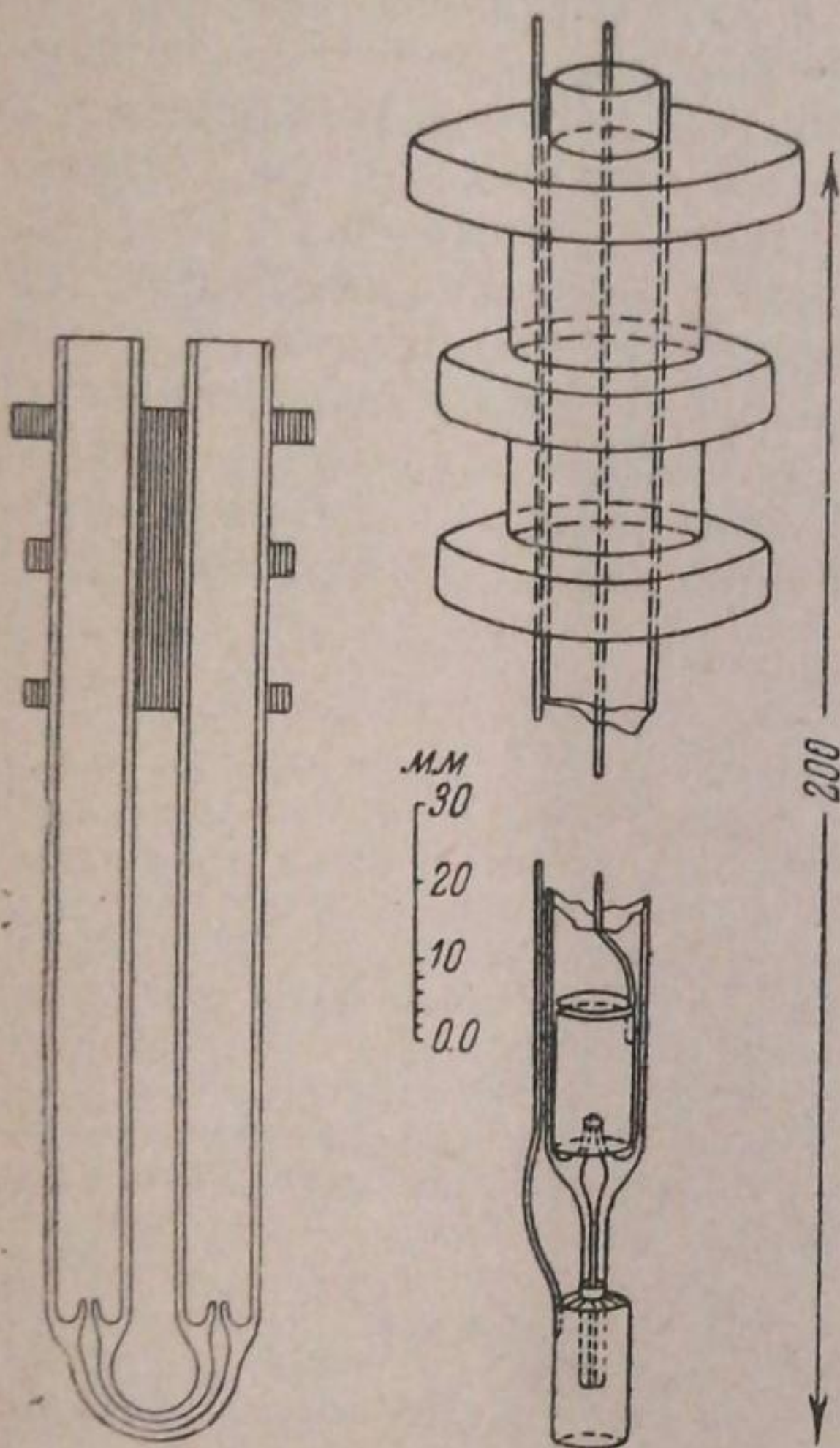


Рис. 1

Рис. 2

Двойные системы, содержащие хлористый магний, готовились следующим образом: отвешивались соответствующие количества компонентов, перемешивались и плавилась в фарфоровом стакане. При расплавлении, примерно, в течение 1 часа при температуре  $700^{\circ}$  пропускался через расплав ток хлористого водорода, при этом образовавшаяся при плавлении и ранее окись магния почти полностью регенерировалась в хлористый магний. Расплав становился прозрачным, без осадка на дне. Расплавы тройных систем готовились аналогично, лишь смеси щелочных хлоридов составлялись заранее.

Готовым расплавом наполнялась кварцевая пробирка, в которую погружалась ячейка. Затем устанавливалась и выдерживалась нужное время постоянная температура ( $\sim 0,5$  час.), и проводилось измерение. С целью контроля постоянства состава электролита, после серии измерений при разных температурах повторно производились те же измерения, которые во всех случаях давали полное совпадение с ранее полученными значениями в пределах указанной выше точности.

По окончании измерений электролит выливался в платиновую чашку и подвергался анализу на  $MgCl_2$ . Ячейка и электроды вымачивались в воде и серной кислоте. Анализ на содержание хлористого магния в электролите проводился по Шмитцу<sup>10</sup>.

Содержание окиси магния не учитывалось, так как произведенные анализы на окись магния показали, что в наших опытах, даже в наиболее богатых хлористым магнием электролитах, содержание последней не достигало  $0,2\%$ .

### РЕЗУЛЬТАТ ИЗМЕРЕНИЯ

#### Хлористый калий и натрий

Полученные значения электропроводности хлоридов калия и натрия, а также данные других авторов помещены в табл. 1<sup>1)</sup>.

Таблица 1

NaCl электропровод. при $850^{\circ}$	KCl электропровод. при $800^{\circ}$	Данные
3,80	2,20	} Наши Бильтц и Клемм <sup>11</sup> Ардт и Гесслер <sup>12</sup> Карпачев и сотрудники <sup>13</sup> Ришкевич <sup>14</sup> Егер и Кампа <sup>5</sup> Баташов <sup>6</sup>
—	2,21	
3,66	2,19	
—	2,19	
—	2,21	
3,76	—	
—	2,34	
—	2,33	

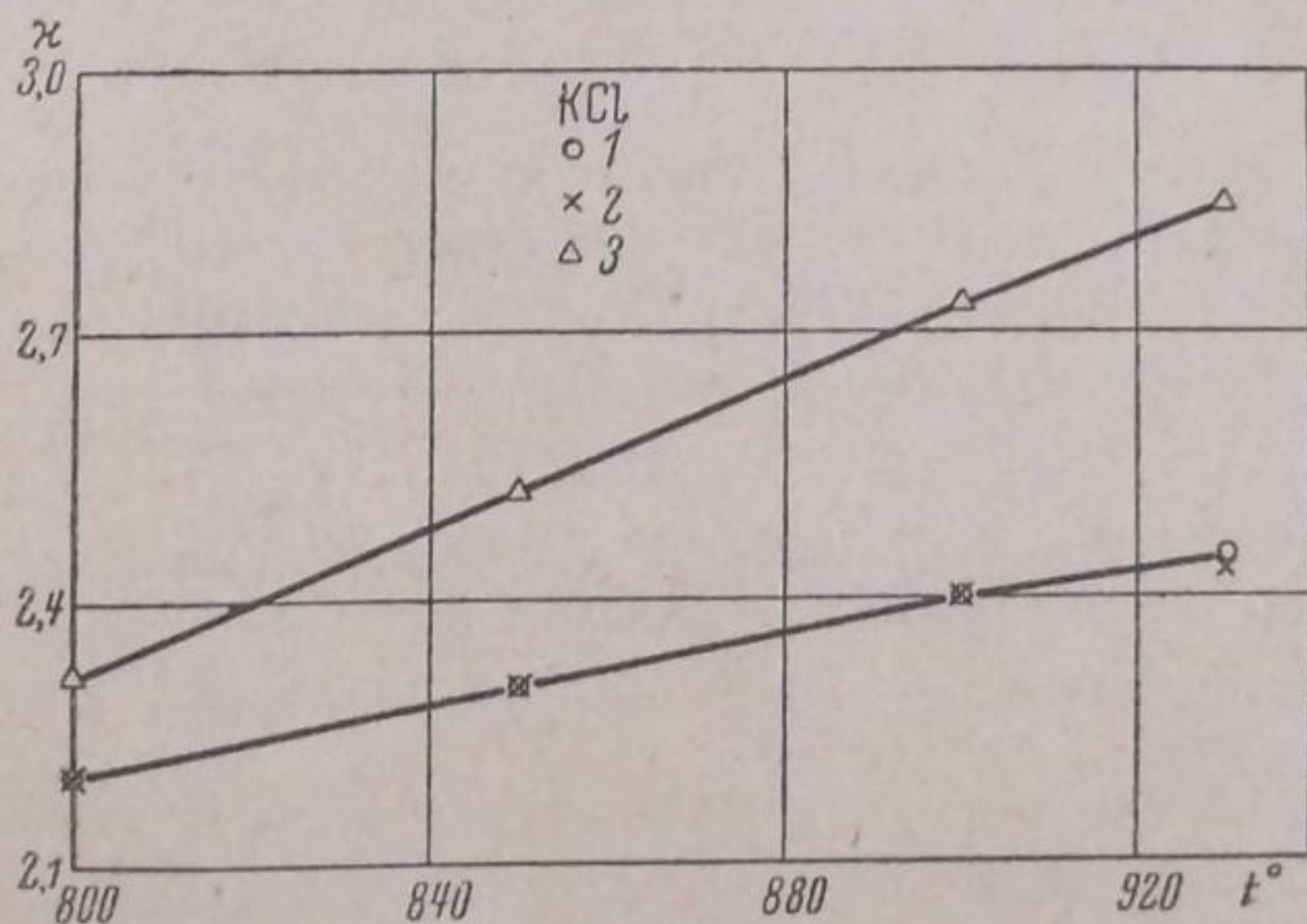


Рис. 2а. 1 — Бильтц; 2 — Ардт; 3 — Егер

Из таблицы видно, что значения электропроводности для хлористого калия, измеренные при помощи ячеек с капилляром, близко

<sup>1)</sup> Во всех рисунках и таблицах величина удельной электропроводности ( $\kappa$ ) дана в  $\omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ , а температура в градусах Цельсия.

сходятся между собой и резко отличаются от данных, полученных по методу Егера, не только по абсолютной величине, но и по температурному коэффициенту (рис. 2а). Измерения в ячейках U-образного и вертикального типа, проведенные на сплаве KCl·NaCl, показали удовлетворительную сходимость. Ошибка измерения, как видно из табл. 1а, не превышает 0,4%.

Таблица 1а

t°С	κ		
	U-образная ячейка	Вертикальная ячейка	
		без поправок на электропро- водн. стенок капилляра	исправленные значения
800	2,645	2,678	2,655
750	2,510	2,529	2,514
700	2,358	2,359	2,358
670	2,248	2,248	2,248

Электропроводность чистого хлористого магния нами не определялась<sup>1)</sup>.

## Система KCl — NaCl

Эта система изучалась многими исследователями: Аридт и Гесслер<sup>12</sup>, Ришкевич<sup>14</sup>, Сандонини<sup>15</sup> и др.

Полученный нами экспериментальный материал представлен графически на рис. 3 и 4 и в табл. 2. Ход электропроводности указывает на отсутствие каких-либо химических соединений между компонентами.

Система NaCl — MgCl<sub>2</sub>

Электропроводность этой системы изучалась ранее Баташовым<sup>6</sup>. Ход ее в зависимости от состава аналогичен полученному нами. Данные наших измерений электропроводности этой системы в зависимости от температуры и состава представлены на рис. 5 и 6 и в табл. 3.

Отсутствие экстремальных точек на кривой электропроводности как будто указывает на простоту строения электролита, что находится в противоречии с выводами, сделанными исходя из других физико-химических свойств этой системы.

Система KCl — MgCl<sub>2</sub>

Впервые электропроводность этой системы в пределах от 35 до 50 мол. % MgCl<sub>2</sub> изучалась Аридтом и Кунце<sup>16</sup>, затем Карпачевым с сотрудниками<sup>13</sup> — во всей области концентрации и, наконец, Баташовым<sup>6</sup>.

Для сравнения полученных разными авторами данных последние представлены графически на рис. 7.

Как видно из рис. 7, имеется удовлетворительное совпадение значений электропроводности, полученных Кунце, Карпачевым и нами. Преувеличенные значения электропроводности, полученные Баташовым, и совсем особый ее ход, позволяют сделать заключение о недостоверности данных, очевидно, в силу допущенных при экспериментировании ошибок.

<sup>1)</sup> В графиках использованы данные Бильца и Клемма<sup>11</sup>.

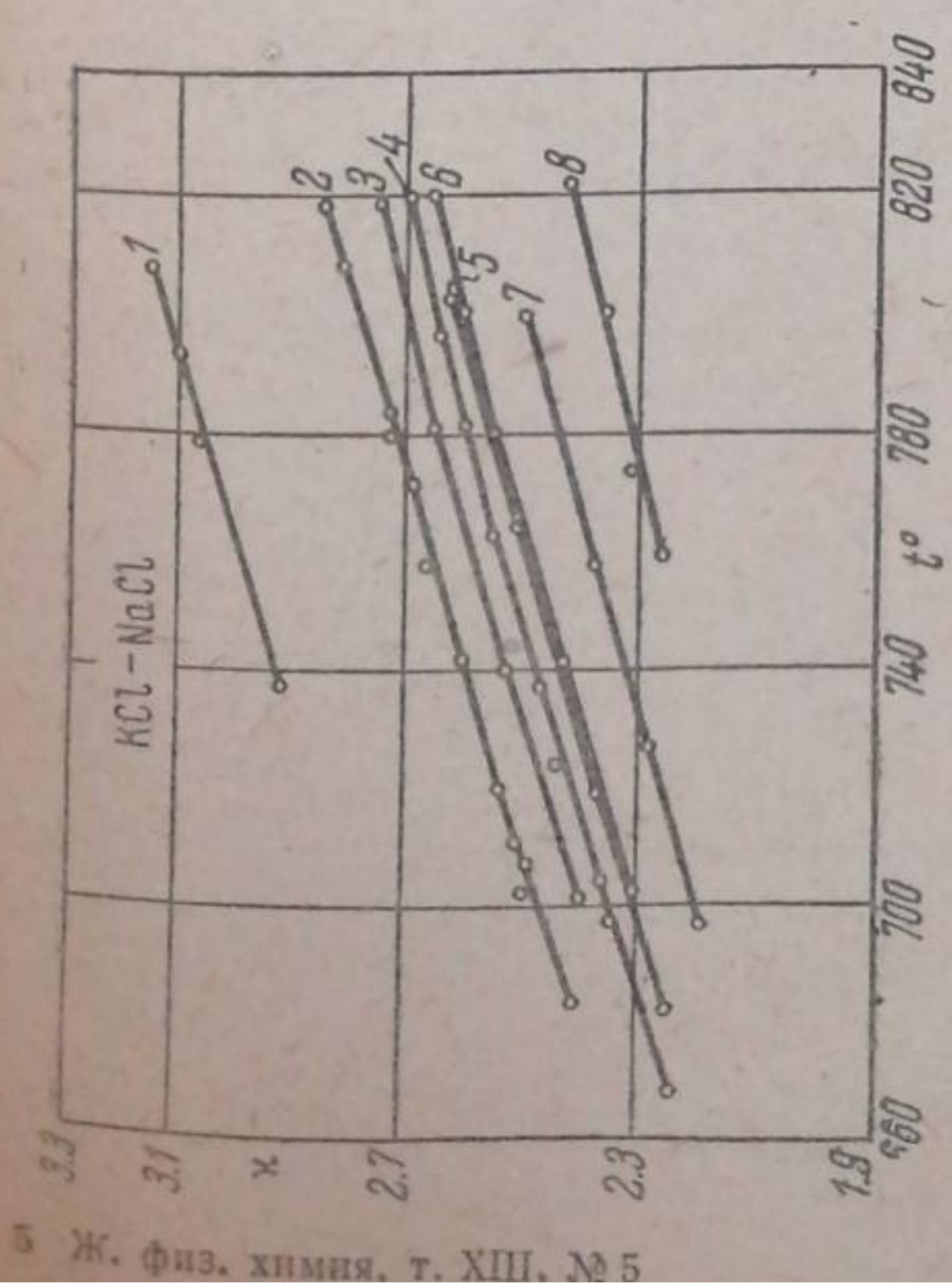


Рис. 3

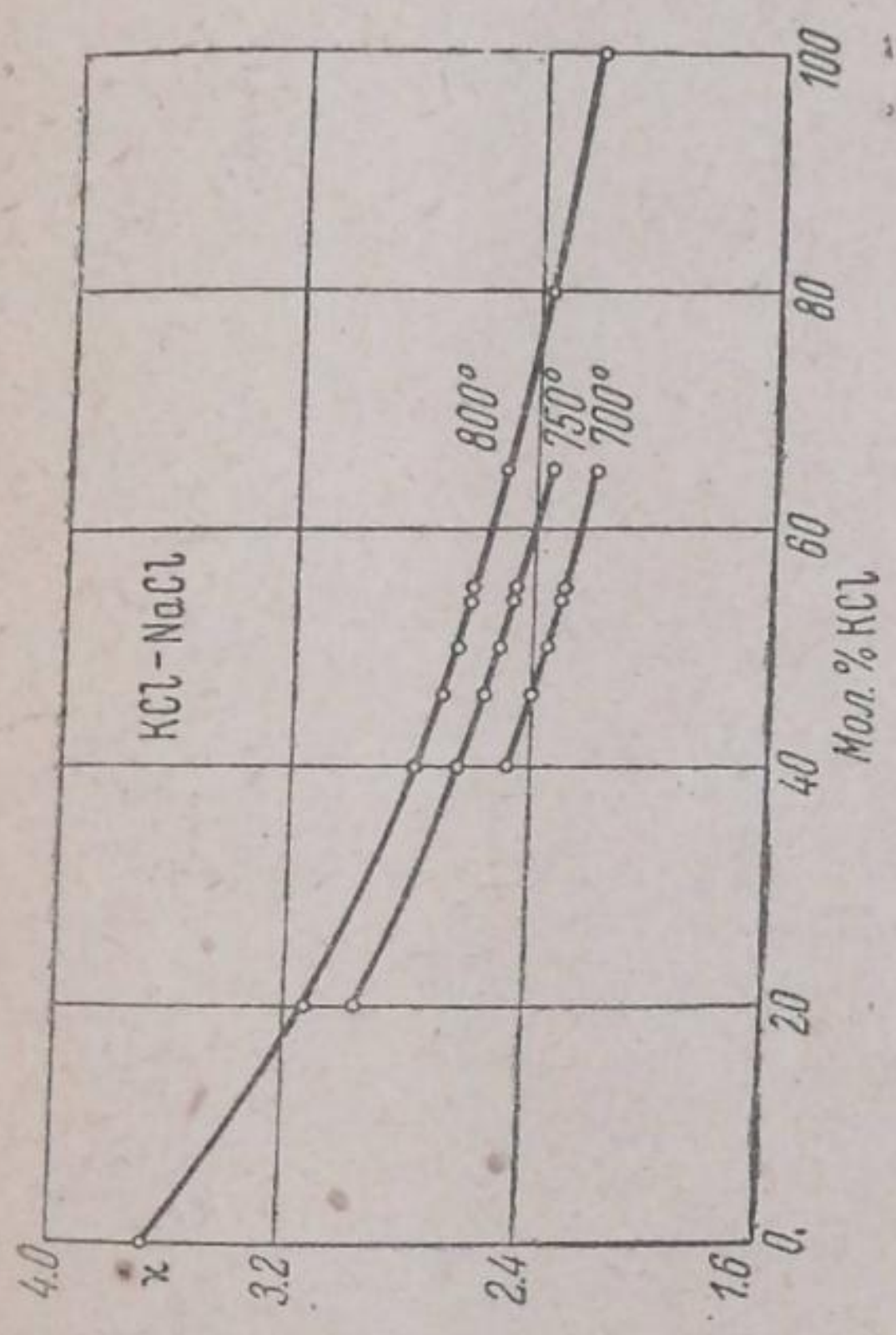


Рис. 4

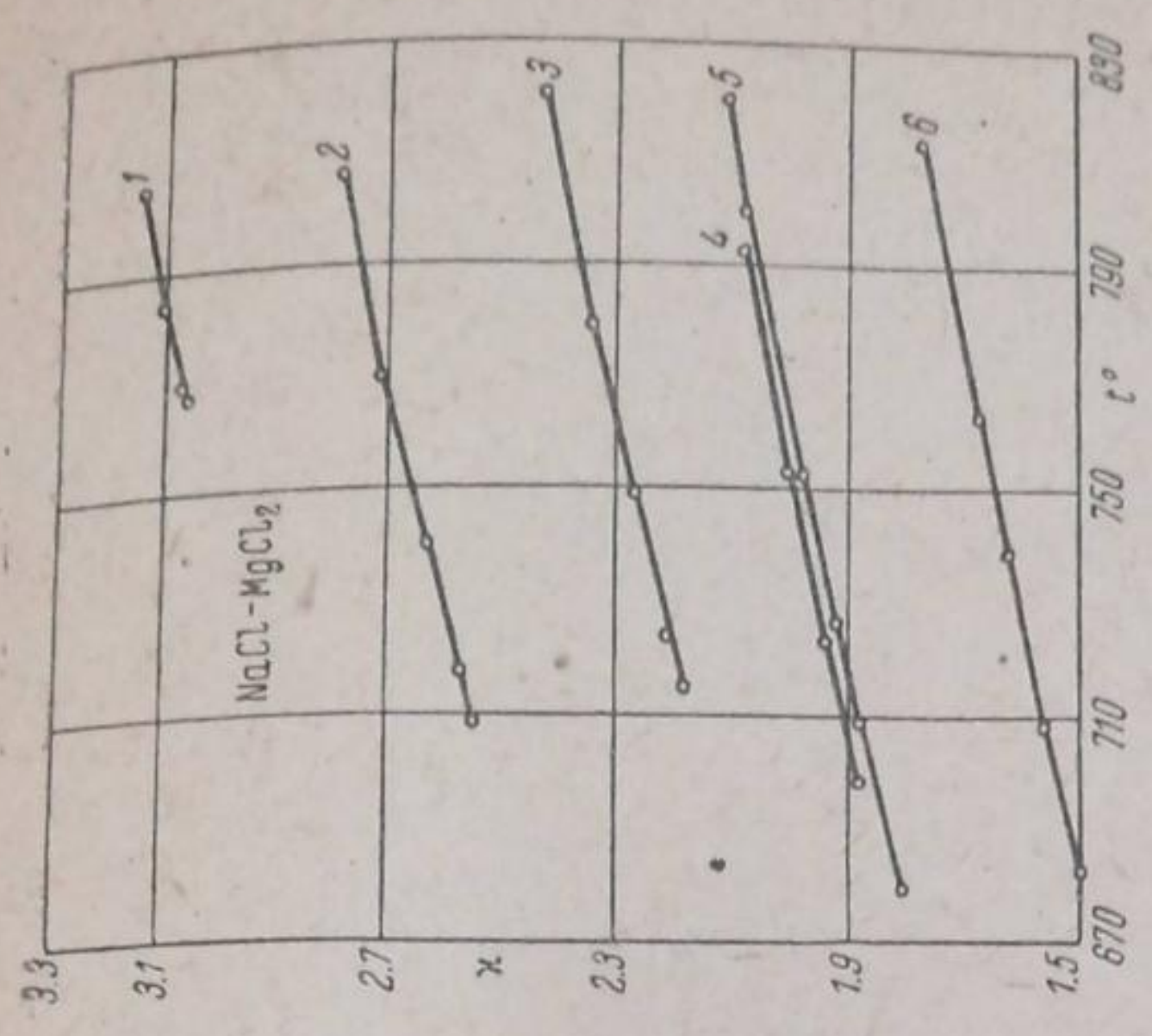


Рис. 5. Мол. % MgCl<sub>2</sub>: 1 — 29,74; 2 — 19,31; 3 — 31,25; 4 — 40,75; 5 — 42,63; 6 — 57,88

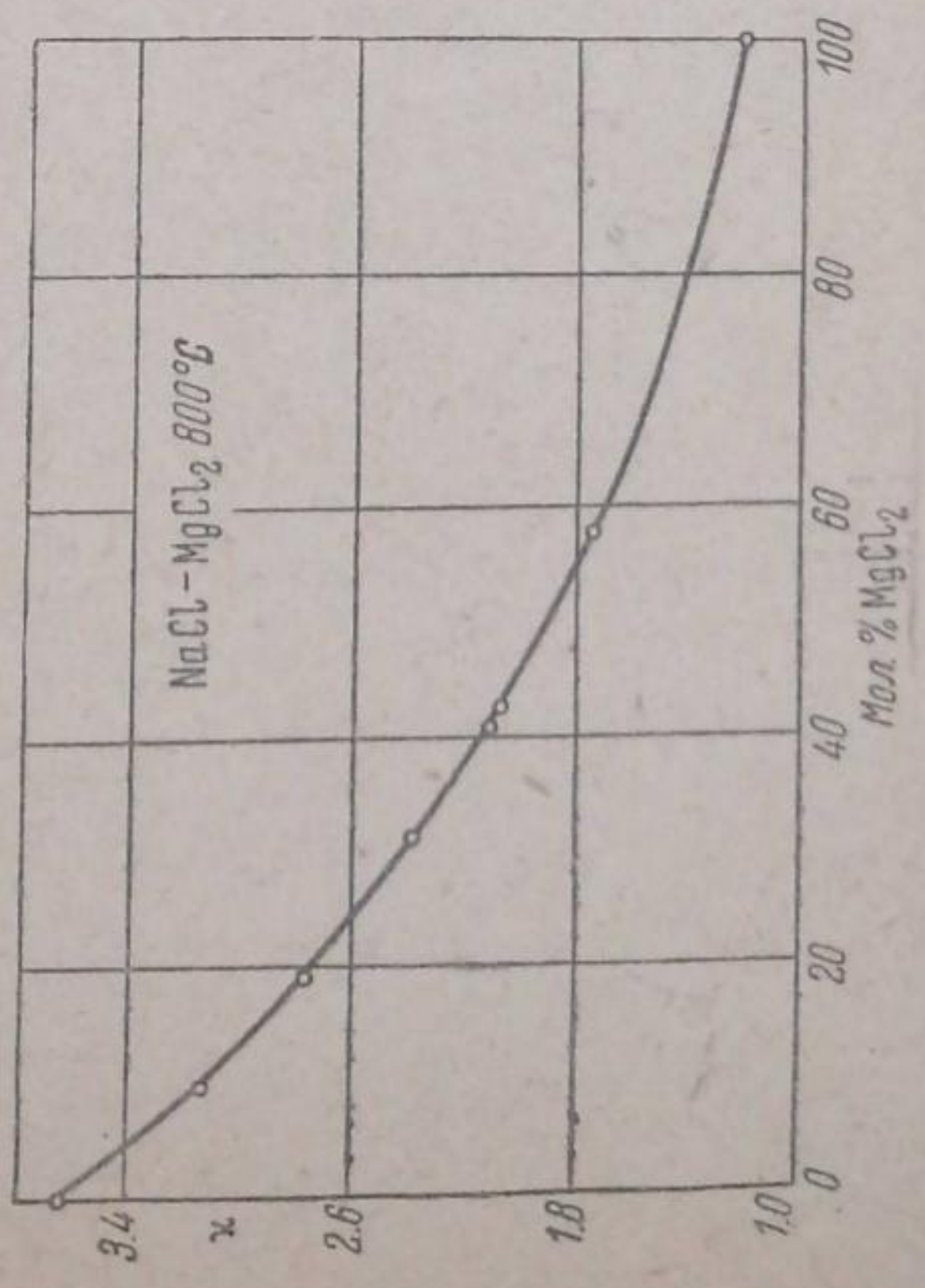


Рис. 6

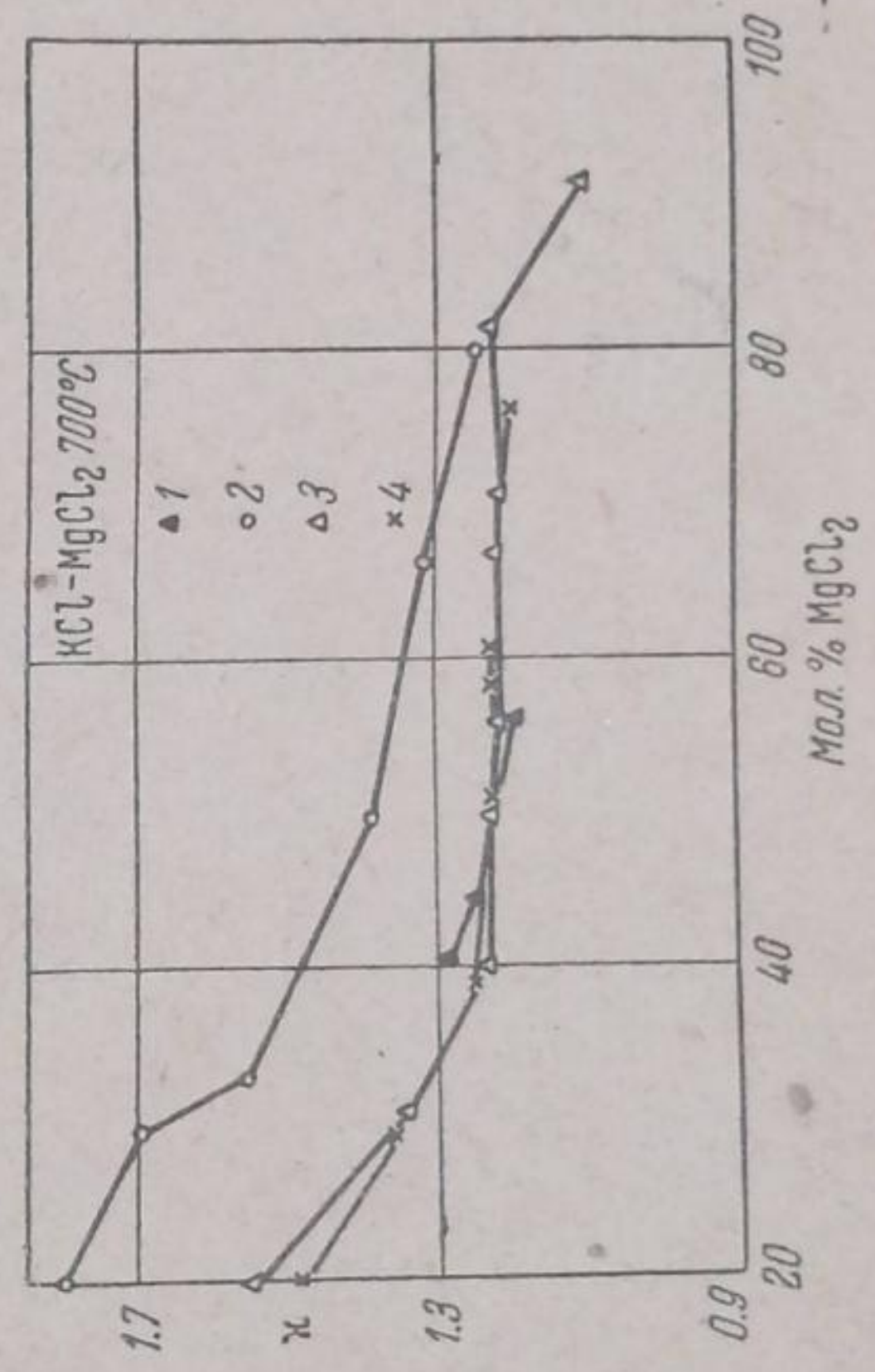


Рис. 7. Электропроводность: 1 — Кунце; 2 — Багашов; 3 — Карпачев и др.; 4 — авторы

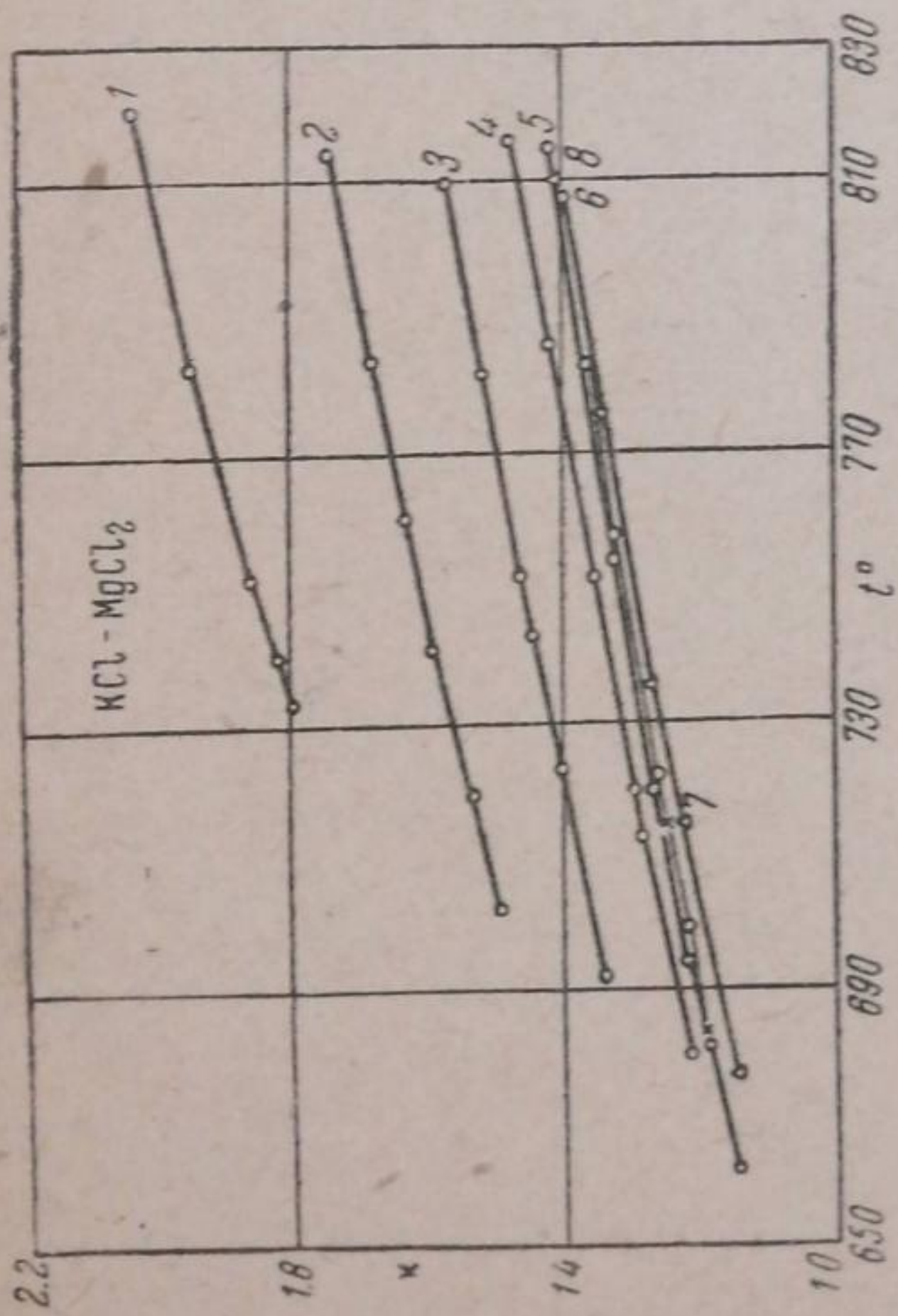


Рис. 8

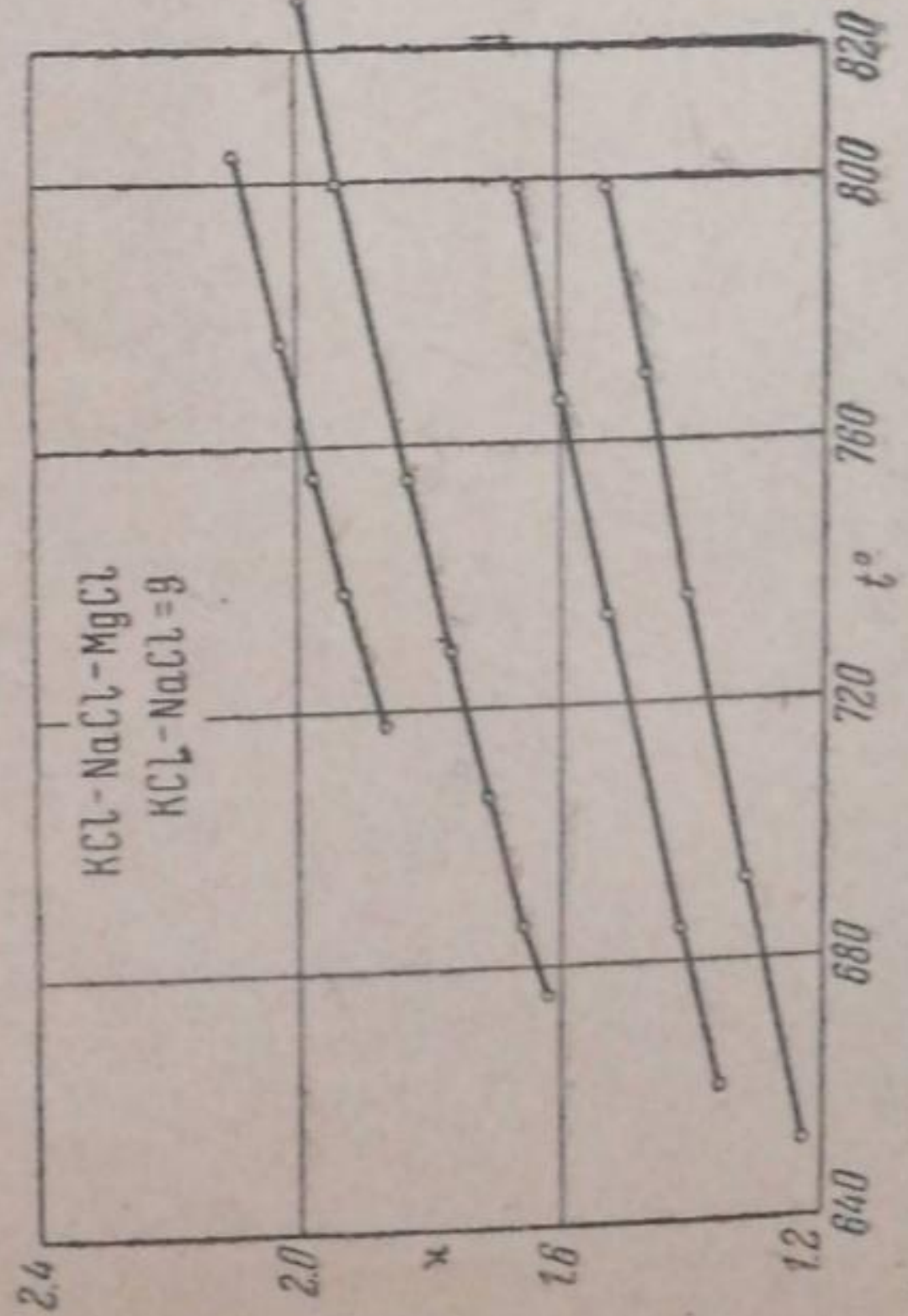


Рис. 10. Мол. % MgCl<sub>2</sub>: I — 7,8; II — 13,93; III — 26,2; IV — 35,53

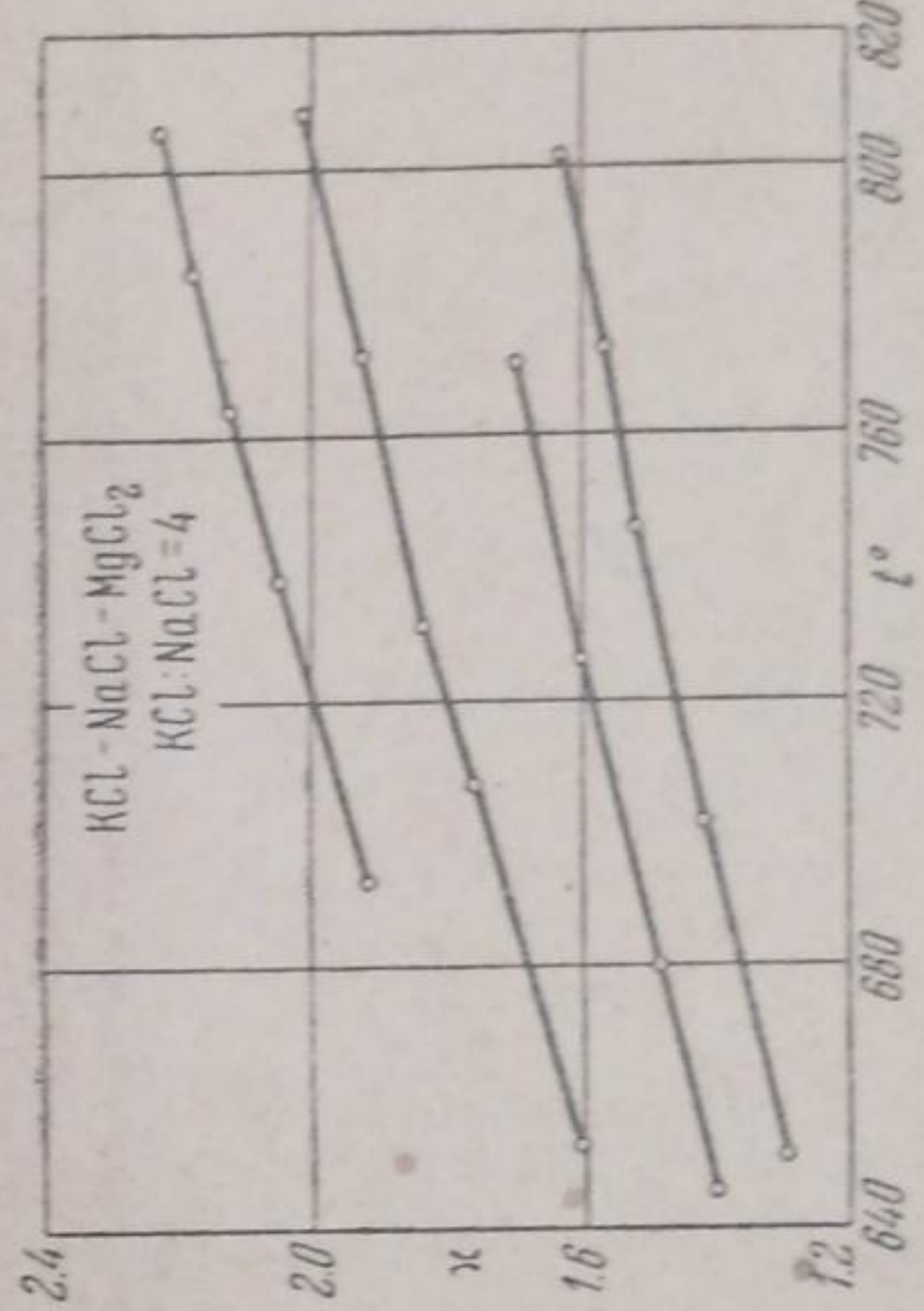


Рис. 11. Мол. % MgCl<sub>2</sub>: I — 6,25; II — 14,19; III — 25,4; IV — 33,14

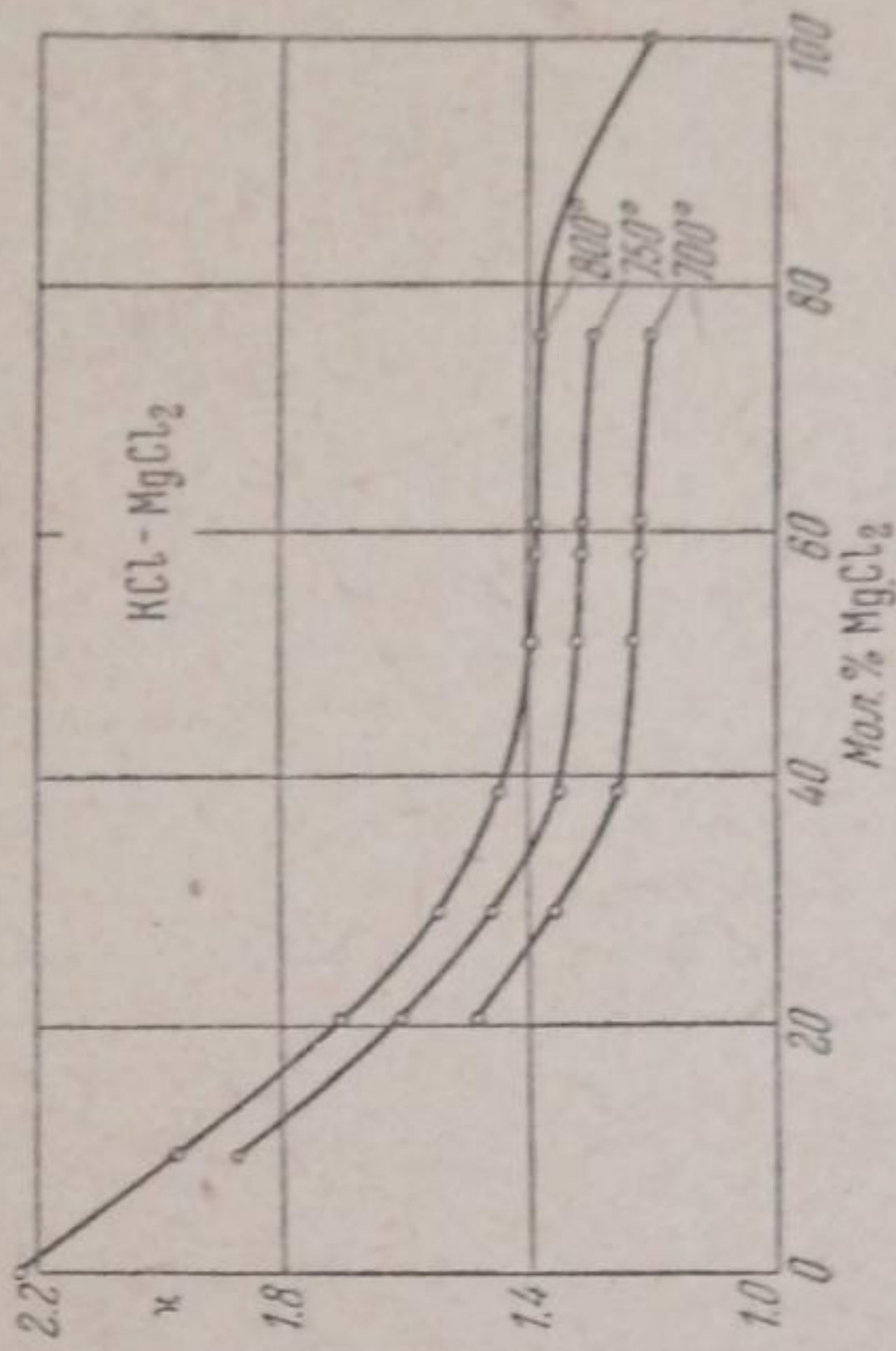


Рис. 9

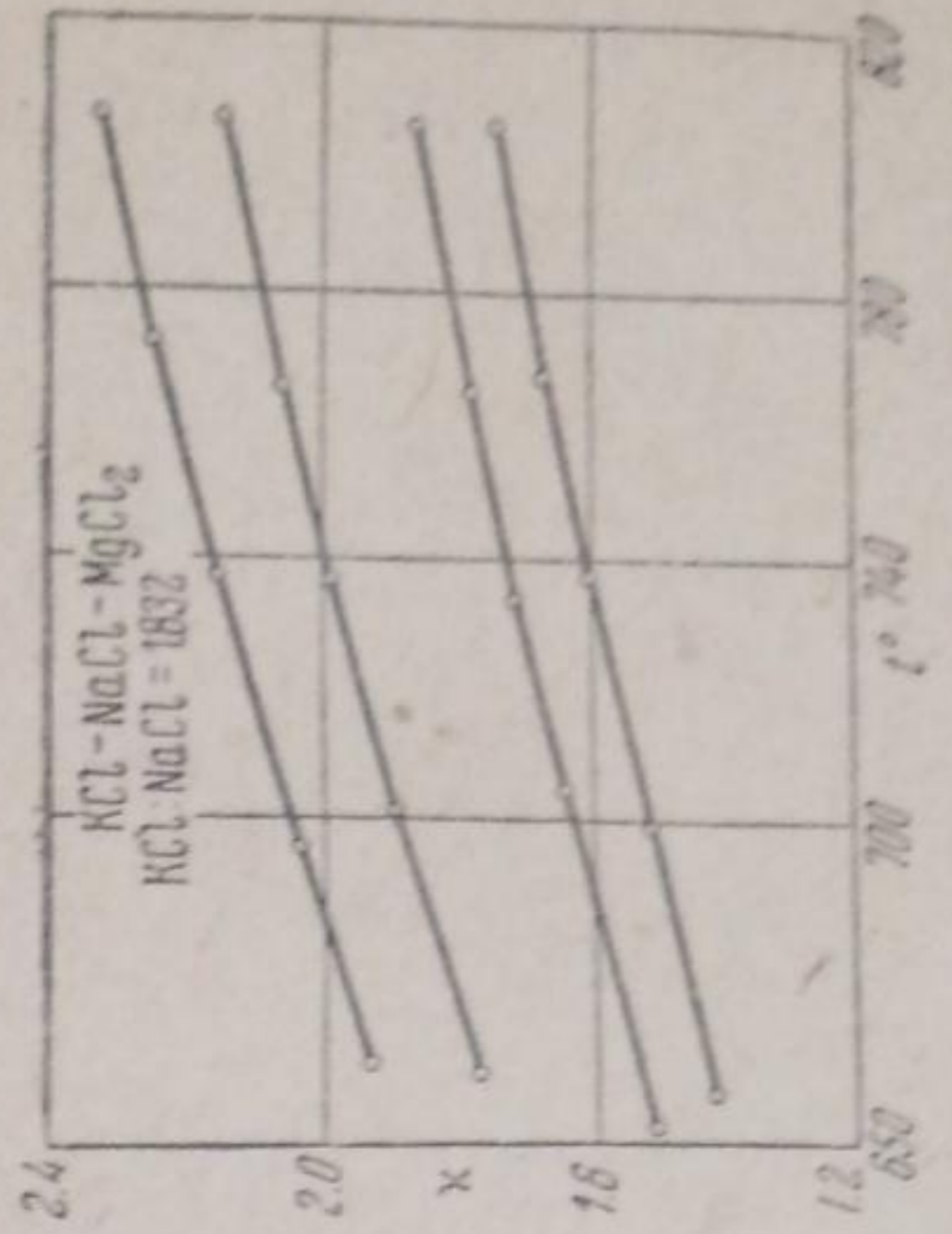


Рис. 12. Мол. % MgCl<sub>2</sub>: I — 9,62; II — 13,72; III — 25,09; IV — 32,07

Результаты проведенных нами измерений представлены на рис. 8 и 9 и в табл. 4.

Характер изменения  $\kappa$  с составом (рис. 9) указывает на весьма сложные изменения равновесия между компонентами в расплаве.

Система  $KCl - NaCl - MgCl_2$

Тройные расплавленные системы солей со стороны электропроводности изучены еще менее, чем рассмотренные выше. Ришкевич<sup>14</sup> определял электропроводность системы  $CaCl_2 - KCl - NaCl$  лишь одно-

Таблица 2  
Электропроводность системы  $KCl - NaCl$

$T^{\circ}C$ Мол. % $KCl$	820	800	780	760	740	720	700	680
20,0	—	3,12	3,055	2,99	2,93	—	—	—
40,0	(2,84) <sup>1)</sup>	2,78	2,72	2,66	2,60	2,54	2,47	(2,40)
46,0	(2,74)	2,69	2,645	2,59	2,53	2,46	2,395	—
50,0	2,69	2,64	2,59	2,535	2,48	2,415	2,35	2,28
54,35	—	2,61	2,555	2,50	2,435	2,375	2,31	(2,24)
55,0	2,65	2,60	2,545	2,49	2,425	2,365	2,30	—
65,0	—	2,49	2,435	2,38	2,32	2,26	2,20	—
80,0	2,415	2,360	2,31	2,26	—	—	—	—

Таблица 3  
Электропроводность системы  $NaCl - MgCl_2$

$T^{\circ}C$ Мол. % $MgCl_2$	820	800	780	760	740	720	700	680
9,76	—	3,13	3,085	(3,04)	—	—	—	—
19,31	—	2,765	2,73	2,68	2,625	2,575	—	—
31,25	2,425	2,385	2,34	2,295	2,245	2,195	—	—
40,75	—	(2,09)	2,05	2,01	1,97	1,93	1,885	—
42,63	2,11	2,07	2,03	1,99	1,95	1,905	1,855	1,805
57,88	—	1,745	1,700	1,66	1,62	1,58	1,54	(1,49)

Таблица 4  
Электропроводность системы  $KCl - MgCl_2$

$T^{\circ}C$ Мол. % $MgCl_2$	820	800	780	760	740	720	700	680
9,43	2,005	1,96	1,92	1,87	1,81	—	—	—
20,43	(1,74)	1,70	1,66	1,62	1,58	1,535	1,485	—
29,3	(1,575)	1,54	1,505	1,47	1,435	1,395	1,355	—
39,1	(1,475)	1,44	1,405	1,365	1,325	1,285	1,25	1,21
51,0	(1,415)	1,39	1,36	1,33	1,30	1,265	1,225	—
58,2	—	1,38	1,35	1,32	1,29	1,255	1,22	1,185
60,8	—	—	—	—	—	(1,26)	1,22	1,185
76,42	(1,415)	1,38	1,345	1,31	1,275	1,235	1,195	1,155

<sup>1)</sup> Во всех таблицах в скобках отмечены данные, полученные близкой экстраполяцией.

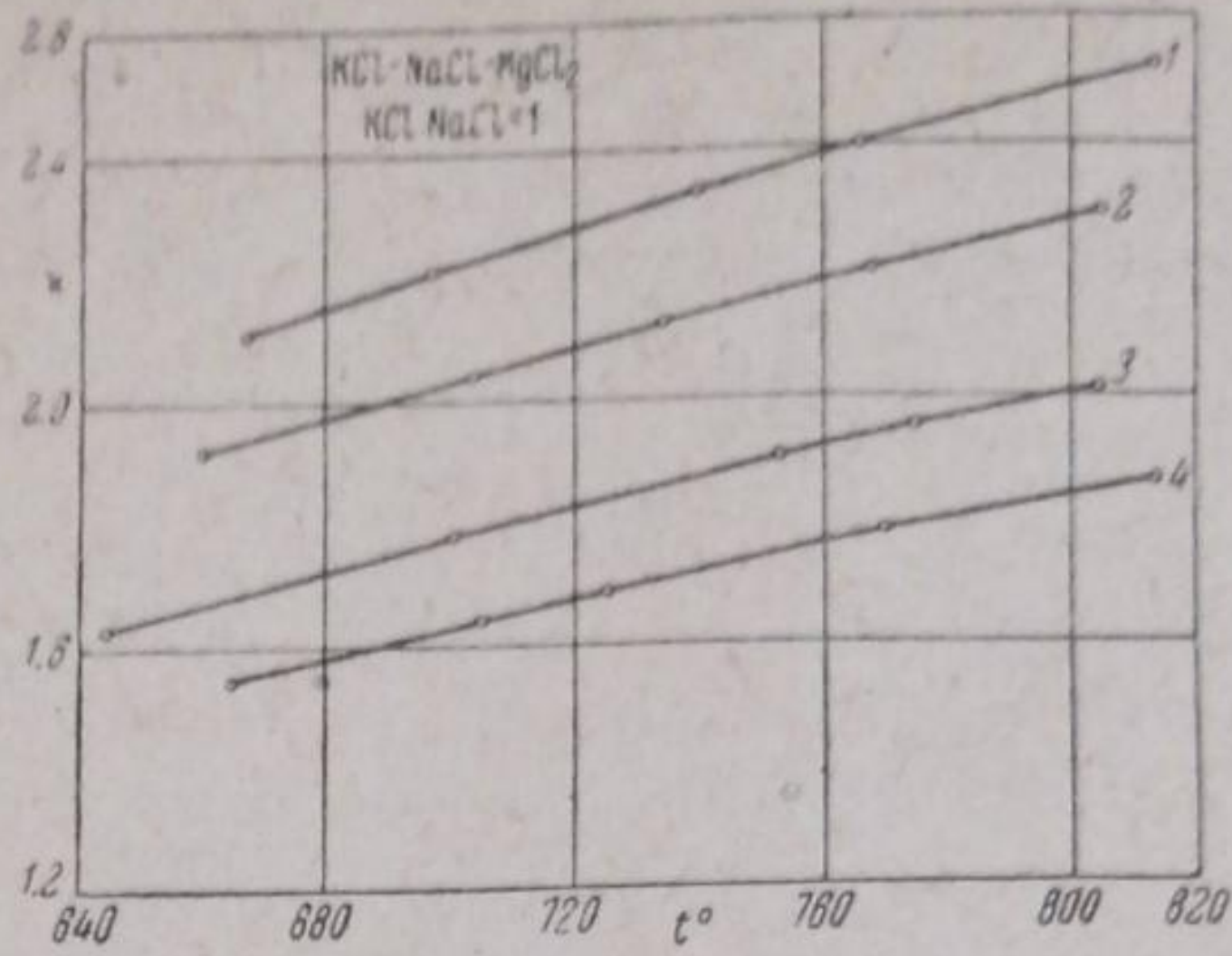


Рис. 13. Мол. %  $\text{MgCl}_2$ : I — 6,46; II — 12,86; III — 23,37; IV — 34,09

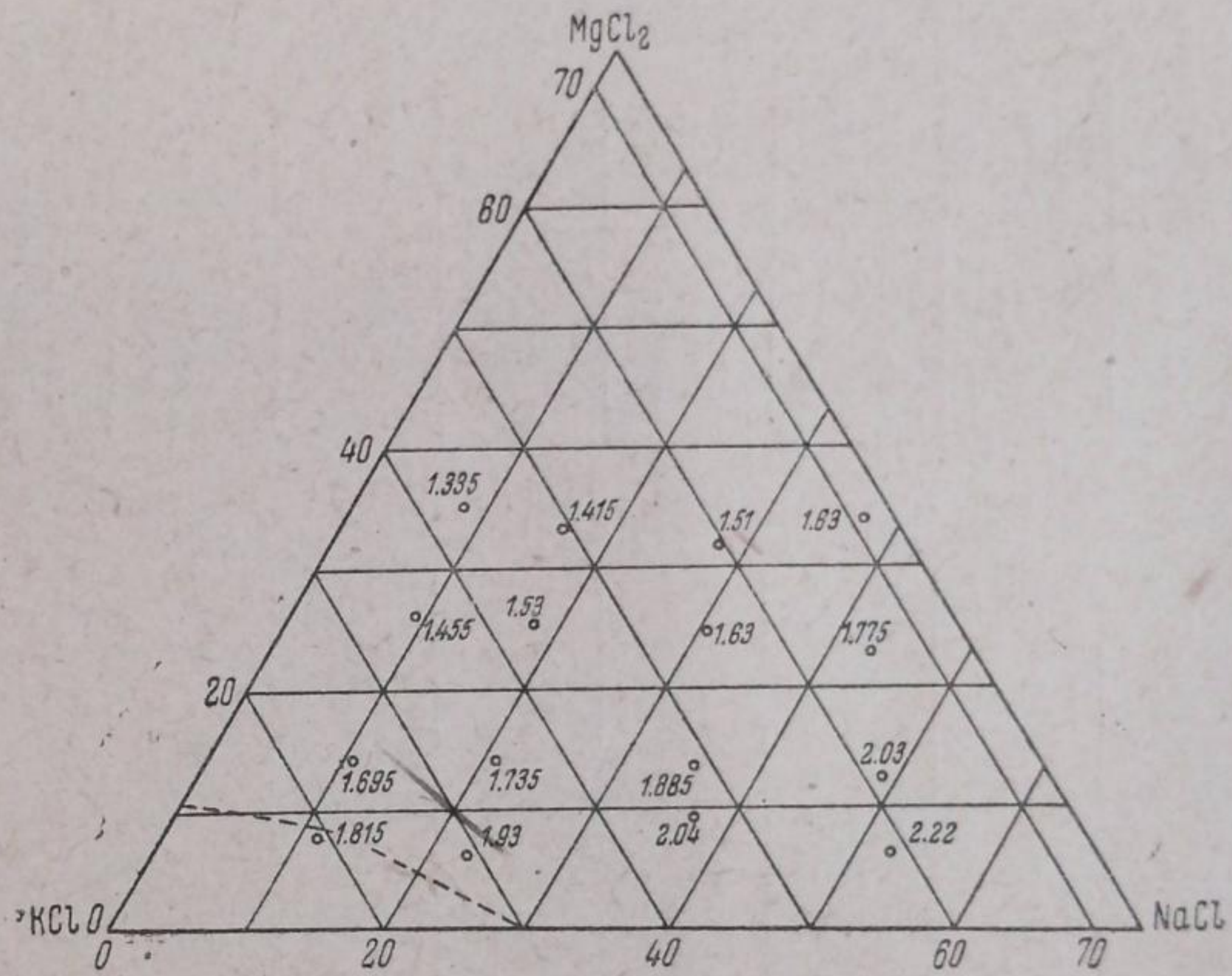


Рис. 14. Электропроводность при 700°

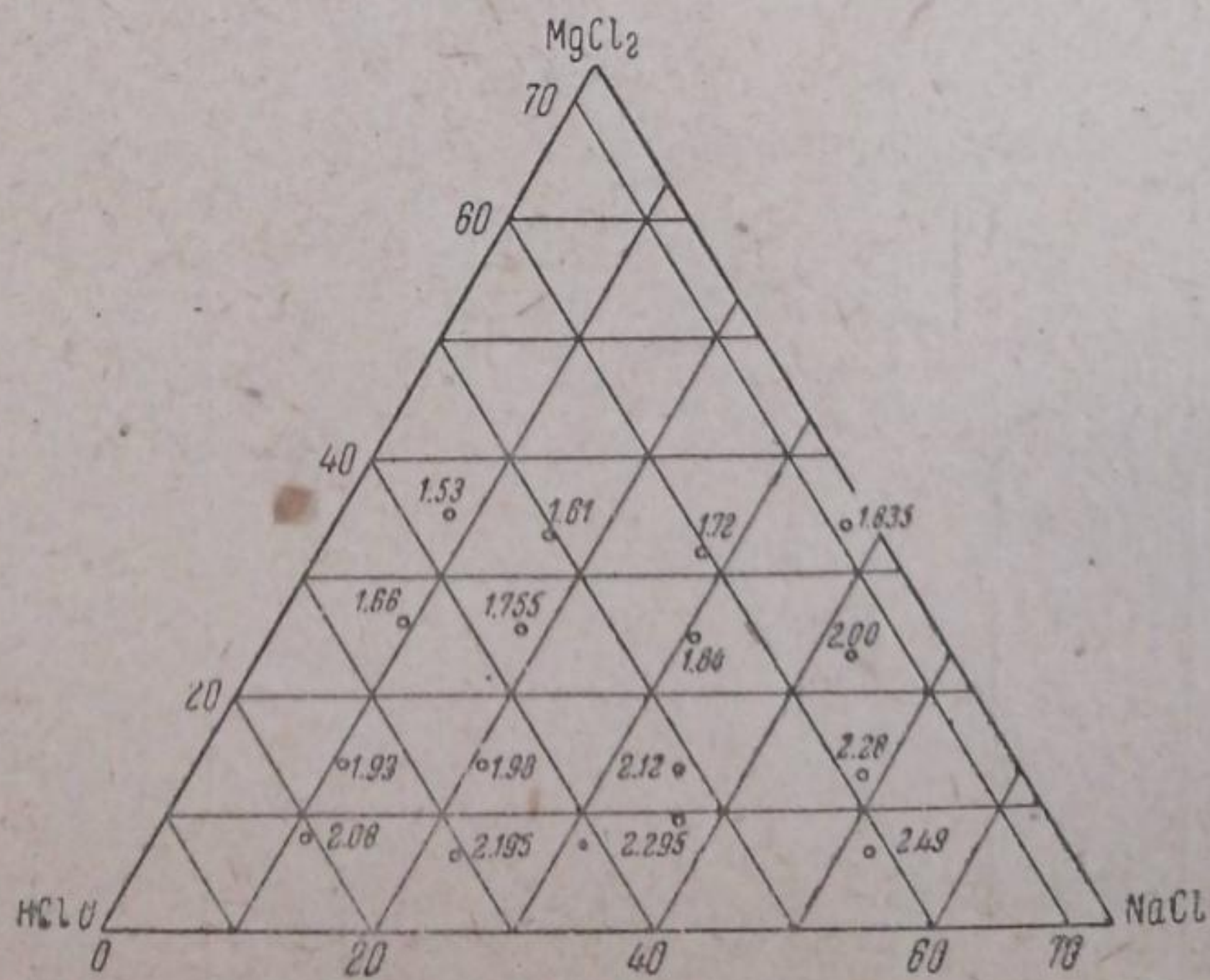


Рис. 15. Электропроводность при 800°



го состава, Баташов<sup>6</sup> — рассматриваемую систему. В исследуемой нами области последним определены электропроводности смесей двух составов.

На рис. 10, 11, 12, 13, 14 и 15 и в табл. 5, 6, 7, 8 представлен относящийся к этой системе экспериментальный материал.

Таблица 5  
Электропроводность системы KCl — NaCl — MgCl<sub>2</sub>  
Весовое соотношение KCl/NaCl = 9

$T^{\circ}C$	820	800	780	760	740	720	700	680	660
Мол. % MgCl <sub>2</sub>									
7,80	—	2,08	2,03	1,98	1,935	1,875	(1,815)	—	—
13,93	1,975	1,93	1,885	1,84	1,79	1,745	1,695	1,635	—
26,2	—	1,66	1,625	1,585	1,54	1,50	1,455	1,41	1,36
35,53	—	1,53	1,49	1,45	1,415	1,375	1,335	1,29	1,25

Таблица 6  
Электропроводность системы KCl — NaCl — MgCl<sub>2</sub>  
Весовое соотношение KCl/NaCl = 4

$T^{\circ}C$	820	800	780	760	740	720	700	680	660
Мол. % MgCl <sub>2</sub>									
6,25	—	2,195	2,15	2,10	2,045	1,985	1,93	—	—
14,19	—	1,98	1,935	1,89	1,845	1,79	1,735	1,675	1,62
25,40	—	—	(1,71)	1,67	1,625	1,58	1,535	1,485	1,44
33,14	—	1,61	1,575	1,54	1,50	1,46	1,415	1,365	1,32

Таблица 7  
Электропроводность KCl — NaCl — MgCl<sub>2</sub>  
Весовое соотношение KCl/NaCl = 1,832

$T^{\circ}C$	880	780	760	740	720	700	680	660
Мол. % MgCl <sub>2</sub>								
9,62	2,295	2,25	2,205	2,15	2,10	2,045	1,98	(1,915)
13,72	2,12	2,075	2,03	1,985	1,935	1,885	1,825	1,76
25,09	1,84	1,80	1,76	1,72	1,675	1,63	1,575	1,525
32,07	1,72	1,68	1,645	1,605	1,555	1,51	1,465	1,425

Таблица 8  
Электропроводность KCl — NaCl — MgCl<sub>2</sub>  
Весовое соотношение KCl/NaCl = 1,0

$T^{\circ}C$	800	780	760	740	720	700	680	660
Мол. % MgCl <sub>2</sub>								
6,46	2,495	2,44	2,39	2,335	2,275	2,22	2,15	—
12,86	2,28	2,23	2,185	2,135	2,085	2,03	1,97	1,915
23,37	2,00	1,96	1,92	1,87	1,825	1,78	1,72	1,67
34,09	1,835	1,80	1,76	1,715	1,67	1,63	1,58	—

По кривым  $\kappa - t^\circ$  графически найдены электропроводности, относящиеся к 700 и 800°, которые нанесены на концентрационные треугольники, рис. 14 и 15 (концентрационные треугольники неполные).

В заключение авторы выражают проф. И. Г. Щербакову сердечную благодарность за руководство и ценные указания при выполнении настоящей работы.

### Выводы

1. Разработана аппаратура, позволяющая производить измерения электропроводности с точностью 0,4%.

2. Определены электропроводности расплавленных хлористых солей калия и натрия; при этом найденные значения электропроводности для хлористого калия находятся в хорошем согласии с данными других авторов, полученными по аналогичному методу.

3. Изучена электропроводность в зависимости от температуры и состава для следующих двойных систем:  $\text{KCl} - \text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$  и  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$ .

Изотермы электропроводности для систем:  $\text{KCl} - \text{NaCl}$  и  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$  представляют плавные кривые без особых точек.

В системе  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$  в изотерме электропроводности наблюдаются два перегиба и в области средних концентраций хлористого магния горизонтальный участок, в согласии с данными Карпачева.

4. Для тройной системы  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2$  в области концентраций от 5 до 35 мол. %  $\text{MgCl}_2$  и от 10 до 50 мол. %  $\text{KCl}$  измерены электропроводности тройных смесей различного состава.

Свердловск  
УНИХИМ  
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию  
17 июля 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Листов, Ламповые радиопередатчики, Униздат, Харьков 1930.
2. И. и А. Щербаковы, Отчет Унихима за 1935 г., Перенос ионов в расплавленном карналлите.
3. W. Klemm u. W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem., **125**, 225, 1926.
4. R. Lorenz u. Höchberger, Z. anorg. u. allg. Chem., **94**, 305, 1916; W. Aten, Z. physik. Chem., **66**, 641, 1909; W. Klemm u. Biltz, Z. physik. Chem., **110**, 318, 1924.
5. F. Jahger u. Карта, Z. anorg. u. allg. Chem., **113**, 27, 1920.
6. К. Баташов, журнал «Металлург», № 7, 100, 1935.
7. Стрелков, Журн. технич. физики, **5**, 1502, 1935.
8. Г. Кульбуш, Электрические пирометры, ОНТИ, 78, 1932.
9. В. Живов, Труды ВАМИ, № 14, 38, 1937.
10. Ф. Тредвел, Курс аналитической химии, **2**, 52, 1931.
11. Biltz u. Klemm, Z. physik. Chem., **110**, 318, 1924.
12. Arndt u. Gessler, Z. Elektroch., **14**, 662, 1908.
13. Карпачев, Стромберг и Полторацкая, Журнал общей химии, **5**, 2, 1935.
14. Ryschkewitsch, Z. Elektrochem., **39**, 533, 1933.
15. Sandonini, Gas. chim. Ital., **50**, 1, 289, 1920.
16. K. Arndt u. Kunze Z. Elektroch., **18**, 994, 1912.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

И. Окнин

В. К. Першке<sup>1</sup> совместно с А. Виноградовой и М. Ворошиловой исследовано влияние на коррозию металлов весьма большого числа разнообразных органических веществ. Ими было установлено, что такие вещества, как бензохинон и различные нитросоединения, усиливают коррозию железа и свинца в кислых средах в 5—30 раз. Это явление было объяснено снижением водородного перенапряжения на катодах микроэлементов в результате взаимодействия указанных веществ с атомарным водородом, выделяющимся при коррозии металлов.

Данные по влиянию на коррозию металлов специально органических веществ — окислителей в литературе почти совершенно отсутствуют, и цитированные работы В. К. Першке и его сотрудников представляют единственное систематическое исследование в этой области.

До сих пор больше внимания уделялось изучению защитного действия органических веществ на коррозию металлов. В этих работах было установлено наличие прямой связи между защитным эффектом и электросопротивлением на границе раздела металл—электролит в анодно-пассивированном состоянии.

Экспериментально доказано также, что защита органическими веществами осуществляется в результате адсорбции их анодными участками корродирующей поверхности<sup>2</sup>. Повидимому, адсорбционные пленки из органических молекул при извне приложенном токе могут быть достаточно электропроводными и в то же время оказывать препятствия диффузному проникновению ионов к поверхности металла.

### Методика исследования

При исследовании влияния органических веществ окислителей на коррозию металлов в кислых средах определялись коррозия, потенциал металла в условиях коррозии, потенциал окисления водорода реакционной средой, количество выделяющегося при коррозии водорода, сравнительная электропроводность реакционной среды и системы корродирующий электрод |среда| корродирующий электрод, концентрация водородных ионов (рН).

Исследование проводилось с железом Армко, чугуном (с содержанием углерода 2,7%, кремния 1,18%, фосфора 0,015%, серы 0,15% и марганца 1,36%) и свинцом (0,008% висмута, 0,004% железа, 0,002% меди и следы сурьмы). Реакционной средой для железа и чугуна служила серная кислота (100 г  $H_2SO_4$  на литр раствора), к которой в избытке по сравнению с растворимостью была прибавлена органика. Для свинца применялся раствор  $CH_3COOH + CH_3COONa \cdot 3H_2O$  (по 100 г на литр раствора) плюс избыток органики.

Все определения проводились в водяном термостате при температуре  $21,0 \pm 0,5^\circ C$ . Продолжительность опытов по определению коррозии, потенциала корродирующего металла и количества выделяющегося при коррозии водорода составляла 2 часа. Железные и чугунные образцы перед опытами чистились наждачной бумагой, верхний слой свинца соскабливался острым ножом. Промывание —

последовательно: водой, спиртом и эфиром. В период между двумя опытами образцы находились в спирте.

Коррозия и потенциал корродирующего металла определялись одновременно в одном и том же опыте. Вместе с ними велось наблюдение за изменением потенциала платиновых электродов, также находившихся в реакционной смеси. Все наблюдения велись при непрерывном перемешивании реакционной среды стеклянной мешалкой, приводимой в движение электромотором. Для достижения большей точности и устранения случайностей потенциалы измерялись у двух корродирующих электродов, погруженных в один и тот же раствор. Также и платиновых электродов было два. Возможность вести опыты при перемешивании достигалась тем, что железные электроды (также свинцовые и чугушные) в форме лопаток были вделаны на прокладке из отрезка каучуковой трубки в стеклянные трубочки, соединенные в двух местах изогнутыми в полукруг стеклянными палочками, а платиновые электроды были впаяны в стенки цилиндрического реакционного сосудика. Общая схема реакционного сосудика с электродами и мешалкой изображена на рис. 1.

Для измерения потенциалов (компенсационным способом) составлялась цепь: корродирующий металл (или платиновый электрод) — реакционная среда — промежуточный раствор  $H_2SO_4$  или  $CH_3COOH + CH_3COONa$  (соответственно реакционной среде) — насыщенный раствор  $KCl$  — насыщенный каломельный электрод. Соединение реакционной среды с промежуточным раствором и последнего с раствором  $KCl$  — через сифоны с трехходовым краном.

Прокорродировавшее количество металла определялось анализом реакционной среды после коррозии: в случае железа и чугуна в виде  $Fe_2O_3$ , а в случае свинца в виде сульфата.

Для характеристики реакционной среды с точки зрения ее влияния на катодное перенапряжение микроэлементов корродирующего металла определялся потенциал окисления водорода на платиновом электроде. В опытах по определению потенциала окисления водорода реакционной средой платиновые электроды были погружены в нее полностью и, таким образом, находились в тех же условиях, как и корродирующий металл. Применявшийся для вмещения измеряемой среды сосудик, емкостью 50—60  $см^3$ , имел два вертикальных платинированных платиновых электрода видимой площадью 1  $см^2$ , трубку для ввода водорода и был соединен сифоном с каломельным электродом. Электродвижущая сила цепи — Pt-электрод — реакционная среда — промежуточный раствор  $H_2SO_4$  или  $CH_3COOH + CH_3COONa$  — насыщенный раствор  $KCl$  — насыщенный каломельный электрод — измерялась при непрерывном токе водорода через раствор. В каждом опыте водород пропусклся с тремя скоростями: 100, 200 и 300  $см^3$  в 1 мин. Водород получался в аппарате Киппа при действии  $H_2SO_4$  на цинк и перед вхождением в измерительный сосудик очищался, проходя последовательно через растворы: 1)  $NaOH$ , 2) сулемы, 3)  $KMnO_4$  и 4) пиррогаллола в  $NaOH$ . Скорость потока водорода контролировалась реометром.

В приводимых результатах даны величины потенциала окисления водорода средой, полученные при третьей скорости потока водорода. Так как отличия этих величин от потенциалов при второй скорости, а часто и при первой — небольшие, полученные значения потенциалов близки к предельным и являются характерными для измеряемых реакционных сред. Здесь следует заметить, что потенциалы окисления водорода для контрольных сред  $H_2SO_4$  и  $CH_3COOH + CH_3COONa$  (без органики) при всех трех скоростях потока водорода получаются совершенно одинаковыми.

Опыты по определению количества выделяющегося при коррозии водорода с целью получения сравнимых результатов проводились при постоянном доступе воздуха к поверхности реакционной среды и при перемешивании, т. е. при тех же условиях, как и опыты по определению коррозии и потенциала корродирующего металла. Перемешивание необходимо еще и для того, чтобы по мере потребления органических веществ концентрация их в растворе оставалась неизменной.

Прибор (рис. 2) для определения выделяющегося водорода представляет собой опрокинутую бюретку с расширенной нижней частью, куда на впаянном в ее стенку стеклянном крючке подвешивается пластинка исследуемого металла. Бюретка плотно вставлена в металлическую втулку, \*скрепленную со шкивом и могущую вращаться в муфте. На верхнее суженное отверстие бюретки надет отрезок каучуковой трубки, закрывающийся коротким отрезком стеклянной палочки.

При проведении опыта реакционная среда помещалась в узкий стаканчик, сделанный из широкой стеклянной трубки. Стаканчик со средой закреплялся на штативе и вместе с ним помещался в термостат. На тот же штатив прикреплялся за муфту описанный прибор для измерения объема выделяющегося водорода. Расширенный конец бюретки с образцом металла вставлялся в реакционную среду при закрытом верхнем отверстии, так что в это время, в силу наличия воздуха в бюретке, металл со средой не соприкасался.

Начиная опыт, открывают верхнее отверстие бюретки, всасывают в нее реакционную среду, замеряют время и уровень жидкости и, соединив шкив прибора с передаточным шкивом или шкивом электромотора включением последнего в электросеть, приводят бюретку во вращательное движение. При дальнейших замерах времени и уровня жидкости вращение прибора на некоторое время приостанавливают, перед замером уровня прибор слегка постукивают рукой для достижения лучшего отрыва-

ния пузырьков газа от поверхности металла. В проведенных опытах определение количества выделяющегося водорода проводилось при медленном вращении прибора. Электропроводность среды между электродами из корродирующего металла, включающая в себя и сопротивление пленок или осадков, образующихся на поверхности металла в результате его взаимодействия со средой, определялась прибором для определения электропроводности растворов системы ЦНИЛКИП, работающим на переменном токе от осветительной сети с применением гальванометра в качестве нулевого инструмента. Electroдами служили стерженьки исследуемого металла, вделанные на обкладке из отрезка каучуковой трубки в стеклянные трубочки, связанные на некотором расстоянии друг от друга двумя стеклянными палочками. В опытах металлические стерженьки выступали из стеклянных трубочек на 2—2,5 мм. По мере разъедания из трубочек выдвигались свежие части стерженьков.

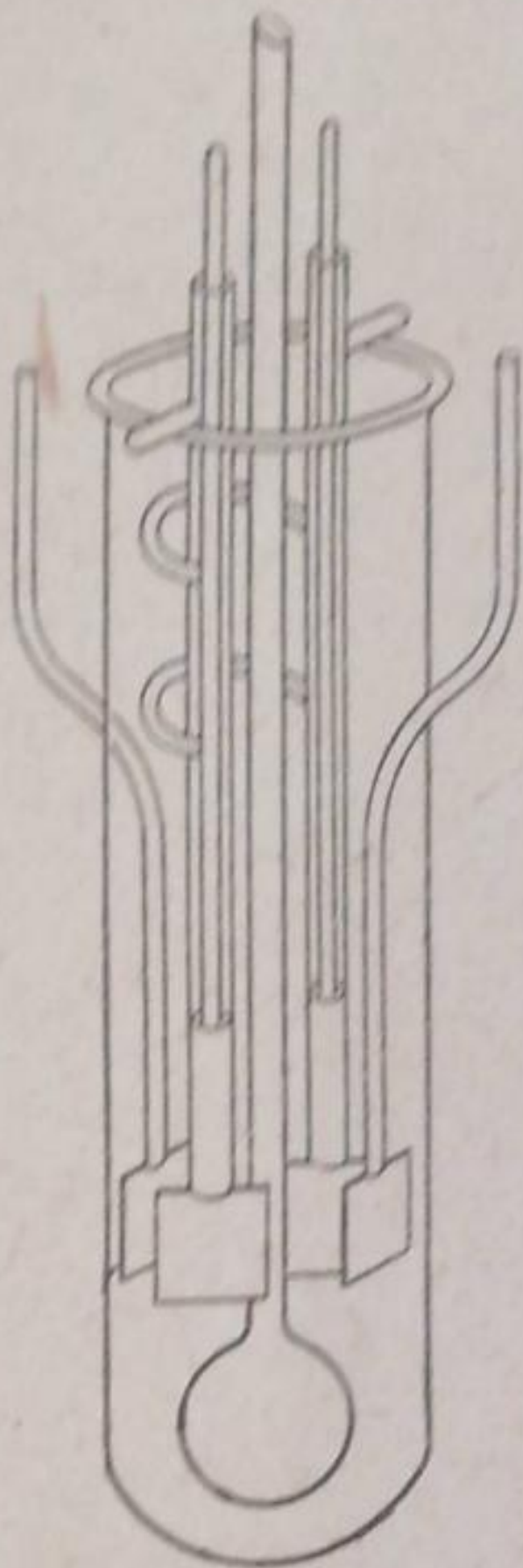


Рис. 1

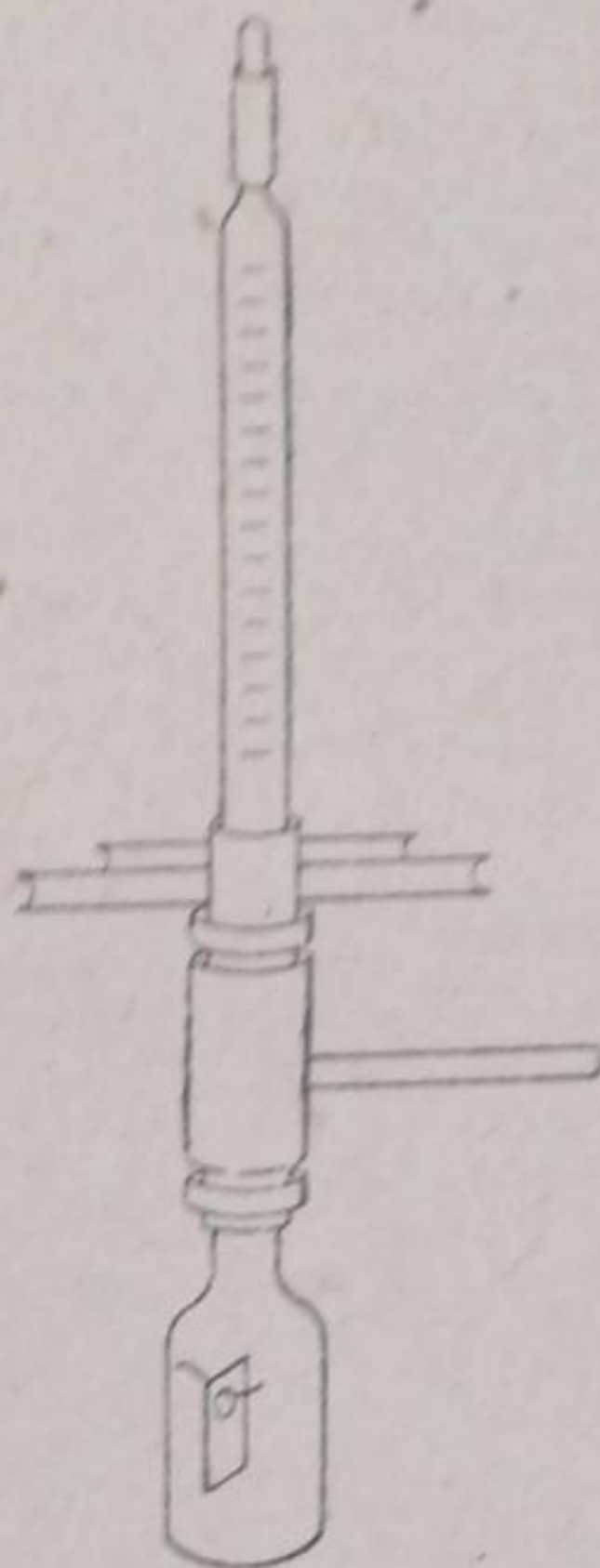


Рис. 2

Определение электропроводности среды между корродирующими электродами делалось сравнительно с электропроводностью в контрольной среде без органики. Для этого в термостат помещались цилиндрические стаканчики одновременно с контрольной и исследуемой средой. По истечении достаточного времени определялась электропроводность: сначала в контроле — около 30 мин., затем такое же время в исследуемой среде. Сравнительная электропроводность собственно коррозионных сред определялась в обычном сосудике для определения электропроводности растворов между двумя платинированными платиновыми электродами.

Определение концентрации водородных ионов в реакционных средах (рН), имевшее единственной целью проверку равнозначности их с этой стороны, проводилось с применением стеклянного электрода.

### Результаты эксперимента

Данные опытов представлены в табл. 1 — для железа и чугуна и в табл. 2 — для свинца. В них коррозия дана в  $\frac{г \cdot \text{металла}}{см^2 \cdot \text{час}}$ , потенциалы — в милливольтках по отношению к насыщенному каломельному электроду, количество выделяющегося при коррозии водорода в куб. сантиметрах на  $1 см^2$  поверхности корродирующего металла при продолжительности коррозии в 2 часа и в процентах к теоретическому количеству водорода из расчета по перешедшему в раствор количеству металла; электропроводность как отношение сопротивления в реакционной среде с органическими соединениями к сопротивлению в контрольной среде.

При установлении связи между коррозией железа, потенциалом окисления водорода реакционной средой и потенциалом корроди-

Таблица 1

Реакционная среда: 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + органиче- ские соединения	Потенциал окисления водорода реакционной средой, мВ	Относительное сопро- тивление среды	Концентрация водород- ных ионов Сн, моля/л	Данные для железа				Данные для чугуна							
				корро- зия г. Fe см <sup>2</sup> /час	потенциал корро- дирующего желе- за, мВ	потенциал плати- новых электродов, мВ	Количество выделяющегося при коррозии водорода		корро- зия г. Fe см <sup>2</sup> /час	потенциал корро- дирующего чугуна, мВ	потенциал плати- новых электродов, мВ	количество выделяющегося при коррозии водорода		относительное со- противление со- чугун   среда   чугун	
							см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> см <sup>2</sup> /час	проц. от теоретич				см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> см <sup>2</sup> /час	процент от теор.		
Контроль (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . .	-252	1,00	1,00	0,00055	-455 <sup>1)</sup>	-250	0,16	41,0	1,00	0,0066	-498	-240	7,1	105	1,00
p-нитрогюлул . . .	-195	1,00	0,95	0,00126	-425	+100	0,025	4,7	1,00	0,0087	-494	-90	6,2	92	1,20
o-нитрохлорбензол . . .	-140	1,00	1,00	0,00175	-424	+200	0,018	2,8	1,18	0,0097	-490	+140	6,7	91	1,20
Нитросалициловая ки- слота . . .	-155	1,00	-	0,00318	-416	+330	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o-нитрофенол . . .	-85	1,00	1,00	0,00579	-411	+370	0,007	0,40	1,05	0,0119	-476	+340	5,9	62	0,93
Пикриновая кислота . . .	+25	1,00	1,05	0,0088	-403	+250	0,006	0,23	0,99	0,0142	-470	+270	4,9	50	0,95
p-нитранилин . . .	-10; +346; ср. = +168	1,04	1,00	0,016	-385	+340	0,008	0,15	1,35	0,0170	-444 <sup>2)</sup>	+340	2,9	17	1,20
Бензохинон . . .	+490	1,00	0,96	0,0203	-392	+490	0,008	0,16	1,15	0,0266	-442	+470	3,0	24	1,60
Сульфаниловая кислота	-249	1,01	-	0,00025	-426	-	-	-	1,04	-	-	-	-	-	-
Салициловая кислота . . .	-250	0,99	-	0,00036	-440	-	-	-	1,02	-	-	-	-	-	-
Гидрохинон . . .	-235	1,07	-	0,00028	-441	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Азобензол . . .	-253	-	-	)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1) В токе водорода через раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (контроль) потенциал железа — 485 мВ.

2) Через 50—60 мин. от начала опыта потенциал постепенно повышался и доходил до —170 мВ.

3) По данным В. К. Першке и А. Виноградовой, азобензол несколько защищает от коррозии.

Таблица 2

Реакционная среда: 10% CH <sub>3</sub> COOH + 10% CH <sub>3</sub> COONa + органические соединения	Корро- зия z/Pb см <sup>2</sup> /час	Потенциал кор- родирующего свинца, mV	Потенциал окис- ления водорода, mV	Потенциал пла- тиновых элект- родов, mV	Концентрация водородных ио- нов CH <sup>+</sup> , моль/л	Относительное сопротивление среды	Относительное сопротивление Pb   среда   Pb
Контроль (CH <sub>3</sub> COOH + + CH <sub>3</sub> COONa . . . . .	0,0003	-540	-500	-135	0,00457	1,00	1,00
<i>p</i> -нитротолуол . . . . .	0,007	-517	-408	-170	0,00457	0,99	1,00
<i>p</i> -нитранилин . . . . .	0,012	-507	-375	-160	0,00372	1,02	0,90
<i>o</i> -нитрохлорбензол . . . . .	0,012	-507 <sup>1)</sup>	-345	-145	0,00437	1,00	1,03
		-502					
<i>o</i> -нитрофенол . . . . .	0,032	-496	-340	-110	0,00437	1,02	0,87
Нитросалициловая кислота . . . . .	0,063	-476	-324	+ 90	0,00563	—	—
Пикриновая кислота . . . . .	0,140	-475	-206	-120	0,00457	1,00	0,92
Бензохинон . . . . .	0,061	-485	+232	+220	0,00437	1,06	9,60

рующего металла обнаружались сильные отклонения от общей закономерности для потенциала окисления водорода в коррозионной среде с *p*-нитранилином. Чтобы установить причины этого отклонения, при всех реакционных средах были проведены дополнительные опыты по определению потенциала окисления водорода в реакционном сосудике до коррозии железа и после нее. При этом оказалось, что во всех средах, за исключением среды с *p*-нитранилином, потенциал окисления водорода до коррозии мало отличался от потенциала после коррозии. В противоположность этому потенциал окисления водорода средой с *p*-нитранилином при коррозии железа возрос от  $-10$  mV (до коррозии) до  $+346$  mV (после коррозии). Правда, при продолжительном пропускании водорода (через 45—60 мин.) потенциал окисления водорода, до этого не изменявшийся, начал вновь падать и приближался к первоначальному. Однако, так как при коррозии в среде с *p*-нитранилином водорода выделяется очень мало, можно считать, что по отношению к атомарному водороду среда обладает сильно окислительными свойствами. В повторном опыте с *p*-нитранилином потенциал окисления водорода после коррозии оставался неизменным при очень продолжительном пропускании водорода; такой же результат получился после того, как сосуд с реакционной средой простоял день.

При рассмотрении данных об электропроводности, концентрации водородных ионов и потенциале платиновых электродов в условиях коррозии бросается в глаза слишком большое сопротивление системы: Pb/CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + бензохинон/Pb, которое почти в 10 раз больше сопротивления в контрольной среде. Видимо, такое большое сопротивление создается продуктами реакции свинца с реакционной средой, которые в виде грубого крупно-кристаллического черного осадка откладываются на электродах. Непосредственно после перенесения электродов из контроля в реакционную среду с хиноном электропроводность в течение первых 3—10 мин. даже несколько больше, чем в контрольной среде, но затем начинает быстро падать, особенно при встряхивании электродов. Через 20—25 мин. сопротивление достигает максимальной величины и дальше почти не меняется. Встряхиванием электродов в чистой воде удается полностью удалить с них осадок, так что после этого в контроле вновь получается первоначальная электропроводность. При вторичном погружении электродов из контрольной среды в среду с хиноном получается тот же эффект, и электропроводность снижается до той же величины. После вторичного встряхивания осадка в воде в контрольной среде опять устанавливается первоначальная электропроводность.

В других средах сопротивление между свинцовыми электродами изменяется не сильно. В среде с *o*-нитрохлорбензолом сопротивление немного возрастает, с *p*-нит-

<sup>1)</sup> Первая цифра относится к измерению потенциала после встряхивания электродов, вторая — потенциал покоящихся электродов.

ротолуолом остается тем же, что и в контроле, а *o*-нитрофенол, *p*-нитранилин и пикриновая кислота снижают сопротивление.

Увеличение сопротивления на 10—30% в опытах с железом дают в большинстве случаев сильно корродирующие среды с хиноном и *p*-нитранилином, которые, видимо, вследствие более интенсивной реакции дают больше продуктов, отлагающихся на электродах. Обращает на себя внимание также сравнительно большое возрастание сопротивления между железными электродами в среде с *o*-нитрохлорбензолом. В случае чугуна среды с *p*-нитротолуолом, *o*-нитрохлорбензолом и *p*-нитранилином дают одинаковое возрастание сопротивления, *o*-нитрофенол и пикриновая кислота дают некоторое снижение сопротивления. Больше всего (на 60%) возрастает сопротивление в среде с бензохиноном.

Величины концентрации водородных ионов в средах с одной и той же агрессивной основой очень близки для разных органических веществ, так что говорить о значительном влиянии наблюдаемых небольших различий на коррозию и потенциалы едва ли возможно. Только уксуснокислая среда с нитросалициловой кислотой обладает заметно повышенной концентрацией водородных ионов. Несколько пониженную концентрацию водородных ионов имеет среда с *p*-нитранилином.

Потенциал платиновых электродов в реакционной среде в условиях коррозии, как это видно из приведенных данных для железа и чугуна, изменяется приблизительно параллельно изменению количества выделяющегося при коррозии водорода. В соответствии с резким изменением количества водорода, выделяющегося при коррозии железа, и потенциал платиновых электродов при этом изменяется более резко, чем при коррозии чугуна. Таким образом, связь между этими величинами есть, но весьма приближенная.

Связь между коррозией и потенциалом корродирующего металла представлена кривыми, изображенными на рис. 3<sup>1)</sup>.

Во всех трех случаях по мере роста потенциала корродирующего металла, за единичными исключениями, совершенно закономерно и резко возрастает интенсивность коррозии. Из кривых видно, что коррозия свинца с изменением потенциала увеличивается гораздо быстрее железа и чугуна.

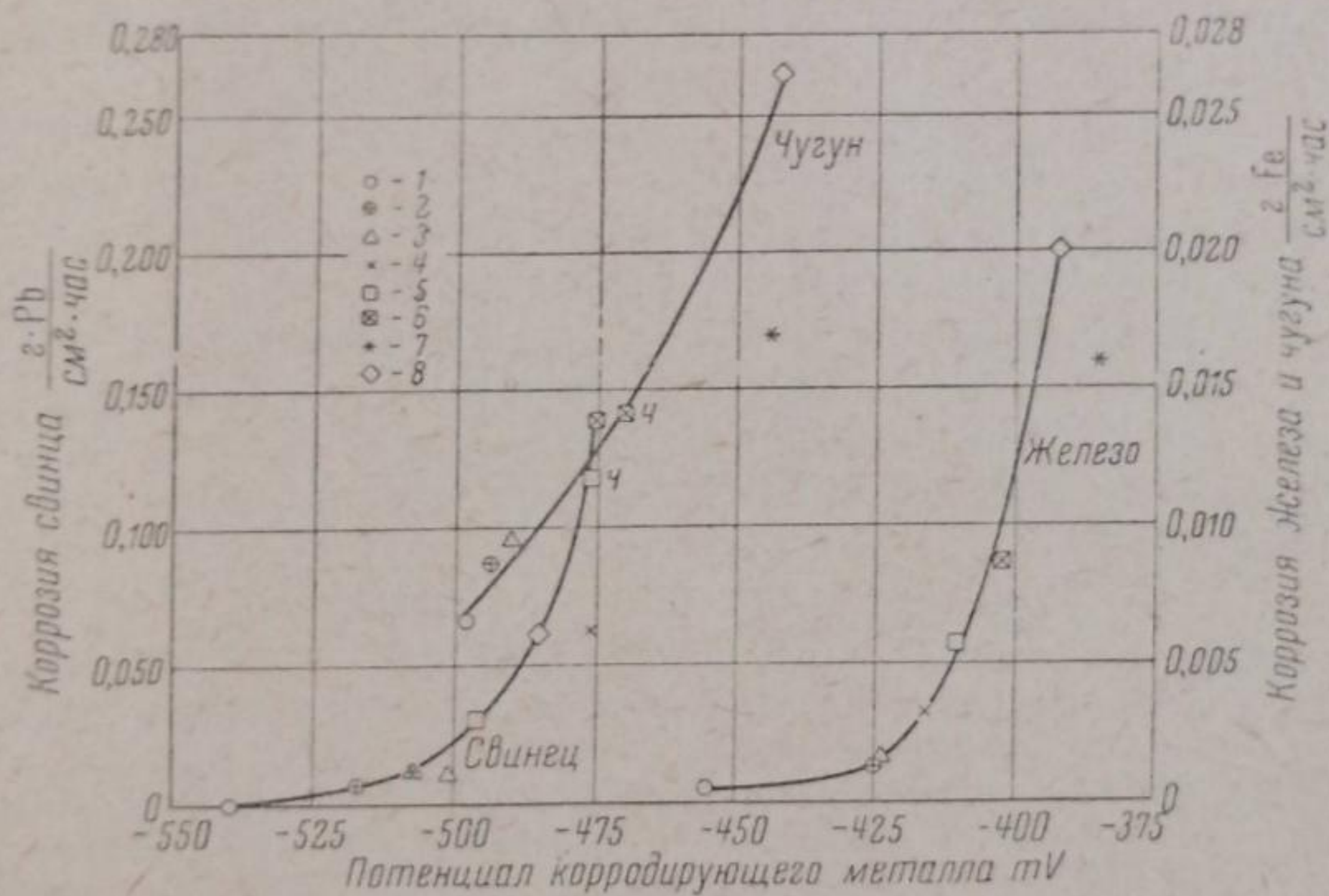


Рис. 3

По электрохимической теории выделяющийся при коррозии в водных растворах атомарный водород понижает потенциал катодов микроэлементов и тем самым уменьшает их электродвижущую силу, как следствие, коррозию металла. Удаление атомарного водорода с катодов ведет к повышению их потенциала и увеличению э. д. с. микроэлементов. Таким образом, влияние на водородное перенапря-

<sup>1)</sup> Во всех диаграммах среды с разными органическими веществами имеют следующие условные обозначения: 1 — контрольная среда ( $H_2SO_4$  или  $CH_3COOH + CH_3COONa$ ), 2 — с *p*-нитротолуолом, 3 — с *o*-нитрохлорбензолом, 4 — с нитросалициловой кислотой, 5 — с *o*-нитрофенолом, 6 — с пикриновой кислотой, 7 — с *p*-нитранилином, 8 — с бензохиноном.



жение может происходить благодаря удалению образующегося при коррозии атомарного водорода. Для характеристики реакционной среды с этой точки зрения был избран потенциал окисления водорода на платиновом электроде.

Естественно ожидать, что чем более способна среда окислять водород, чем выше потенциал его окисления, тем выше должен быть потенциал катодов, больше электродвижущая сила микроэлементов и больше коррозия.

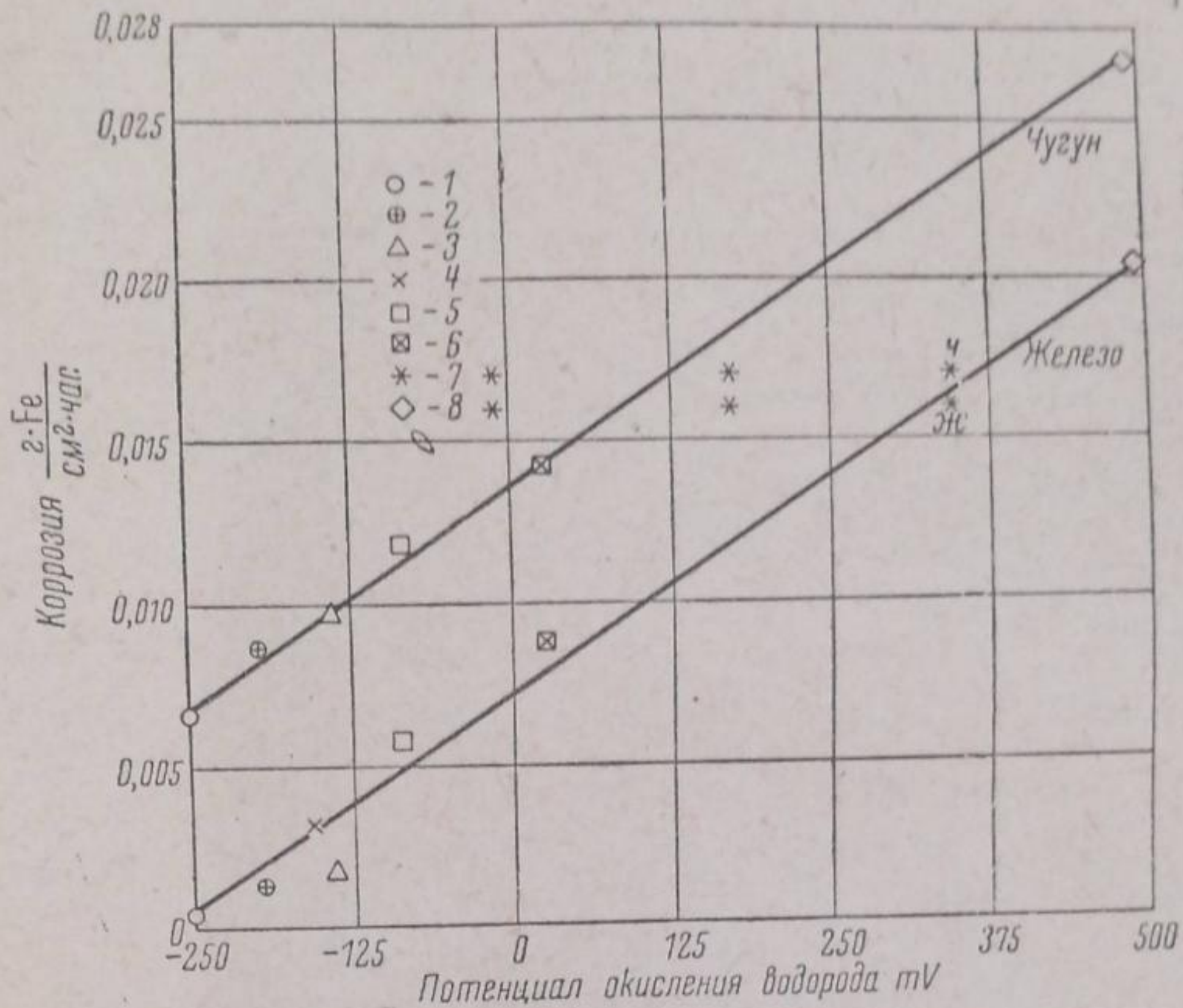


Рис. 4

Представленные на рис. 4 и 5 кривые обнаруживают прямую зависимость коррозии металлов от потенциала окисления водорода реакционной средой. Рост коррозии с ростом потенциала окисления водорода в случае свинца значительно более сильный, чем в случае железа и чугуна.

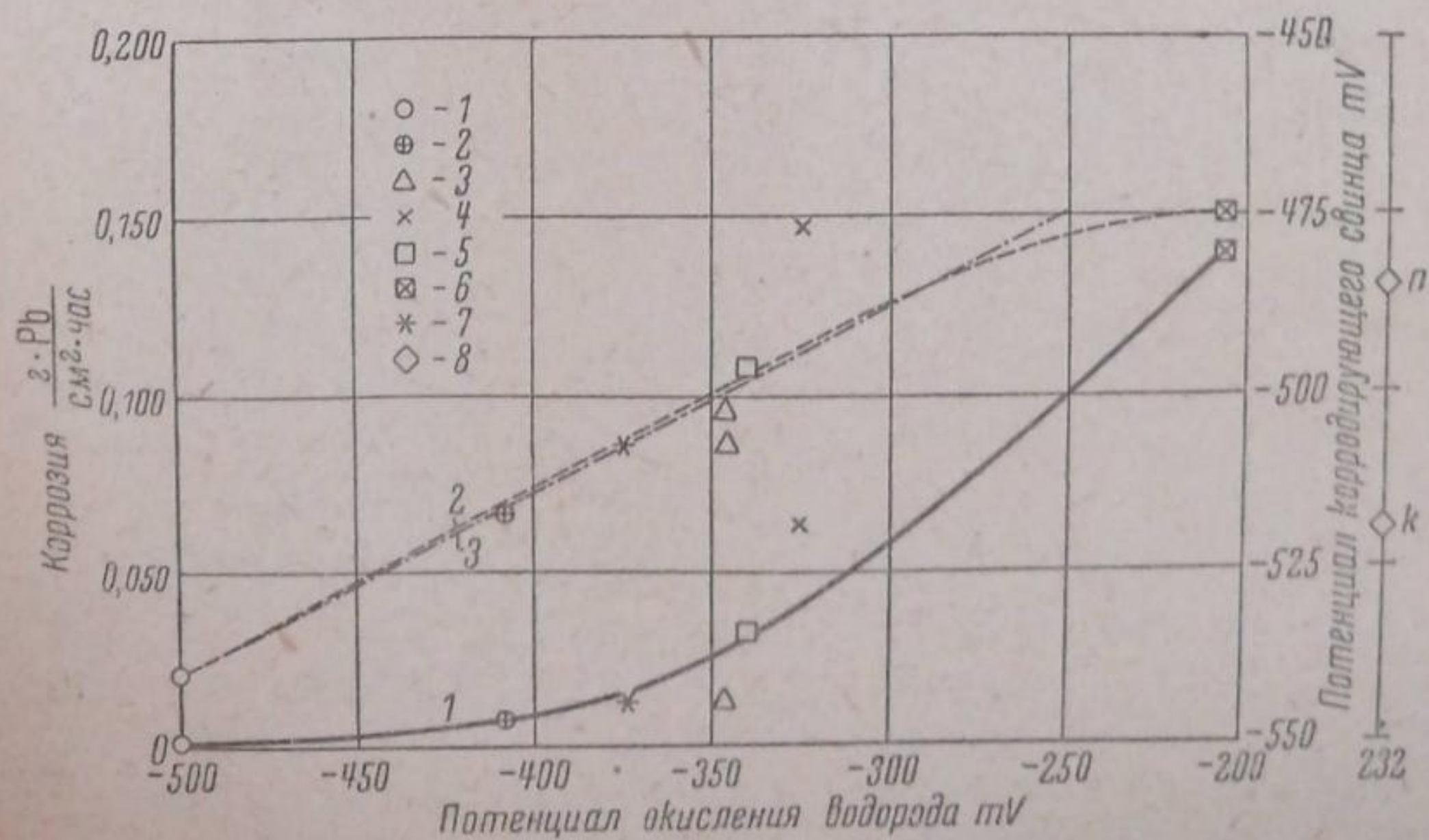


Рис. 5. 1 — коррозионная кривая; 2 — кривая потенциалов корродирующего металла; 3 — вычисленная кривая потенциалов

На рис. 5 и 6 изображена зависимость потенциала корродирующего металла от потенциала окисления водорода реакционной средой. Как видно из рисунка, между этими величинами существует также совершенно определенная связь.

Чтобы выяснить, действительно ли потенциал окисления водорода характеризует способность среды окислять выделяющийся при кор-

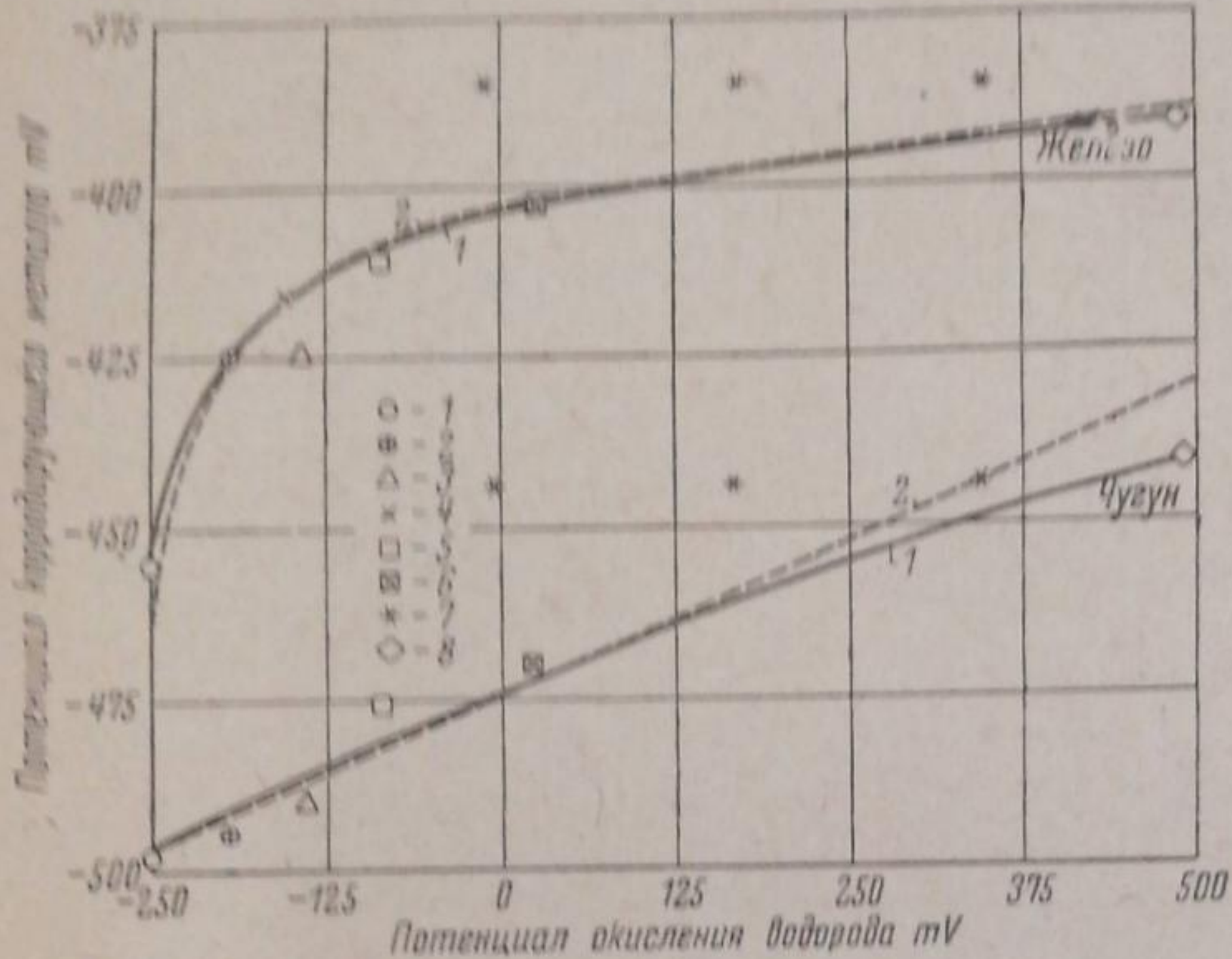


Рис. 6. 1 — опытные кривые; 2 — вычисленные кривые

розии водород, а также доказать, что изменения в величинах коррозии и потенциала корродирующего металла имеют одной из основных причин именно водородное состояние металла или его катодных участков, были проведены опыты по определению количества водорода, выделяющегося при коррозии железа и чугуна. Сопоставление потенциала окисления водорода средой, потенциала корродирующего металла и его коррозии с количеством выделяющегося водорода представлено на рис. 7 и 8.

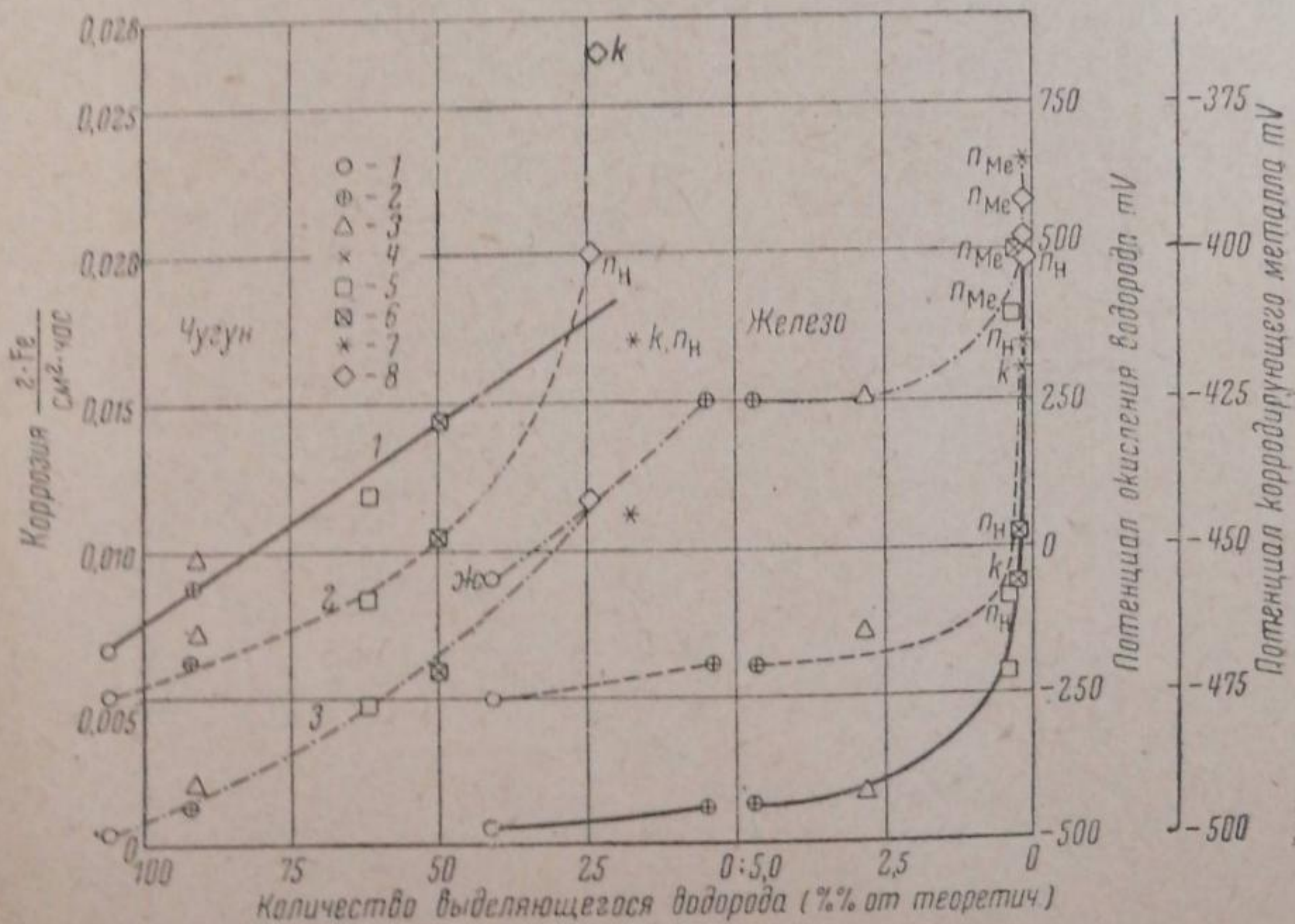


Рис. 7. 1 — коррозия (K); 2 — потенциал окисления водорода ( $n_H$ ); 3 — потенциал корродирующего металла ( $n_{Me}$ ).

Как видно из рисунков, ход кривых для железа и чугуна различен, в то время как все кривые для одного и того же металла очень сходны. Различие хода кривых для разных металлов указывает на различие в состоянии металлов в условиях коррозии и различное протекание коррозионных процессов.

Остановимся на наблюдаемых в некоторых случаях отклонениях от закономерности. Несоответствие потенциала окисления водорода реакционной средой, содержащей бензохион, и наблюдаемыми величинами коррозии и потенциала корродирующего свинца, очевидно, является следствием слишком большого сопротивления, возникающего у поверхности свинца при его коррозии, резко изменяющего состояние поверхности металла и среды, с ней соприкасающейся. Несколько сниженные значения коррозии и потенциала железа в среде с *o*-нитрохлорбензолом возможно также являются следствием наблюдаемого более высокого сопротивления у поверхности корродирующего металла.

Потенциал окисления водорода, величина которого при постоянном потоке газа через систему платиновый электрод плюс реакционная среда определяется, очевидно, поверхностной концентрацией атомарного водорода, может служить характеристикой способности среды деполяризовать катоды микроэлементов и определять тем самым их состояние и состояние корродирующего металла. В самом деле, чем более способна среда окислять атомарный водород, тем меньше его будет оставаться как на платиновом электроде при определении потенциала окисления водорода, так и на катодах микроэлементов при коррозии металла. Следовательно, чем выше потенциал окисления водорода данной средой, тем должен быть выше и потенциал катодов микроэлементов корродирующего металла.

Представленные кривые показывают, кроме того, что зависимость коррозии и потенциала корродирующего металла от потенциала окисления водорода очень проста. Так, зависимость коррозии от потенциала окисления водорода для железа и чугуна выражается прямой линией; почти прямолинейный вид имеют кривые потенциалов корродирующих чугуна и свинца. Простота связи между рассматриваемыми характеристиками вытекает из того, что здесь потенциал платинового электрода переводится в потенциал же катода микроэлемента, причем весьма вероятно, что величины эти прямо пропорциональны одна другой.

По сравнению с потенциалом корродирующего металла потенциал окисления водорода средой является в некоторых случаях более показательным. Так, например, приведенные в табл. 1 данные для защищающих органических веществ показывают, что в их присутствии потенциал корродирующего металла так же, как и в случае ускоряющих коррозию веществ, более высокий, чем в контрольной среде. Следовательно, по потенциалу корродирующего металла можно было бы ожидать более сильной коррозии, чем в контрольном растворе. Что же касается потенциала окисления водорода, то его величина во всех случаях, за исключением гидрохинона, одинакова с потенциалом контрольной среды ( $-252$  мВ); а это показывает, что

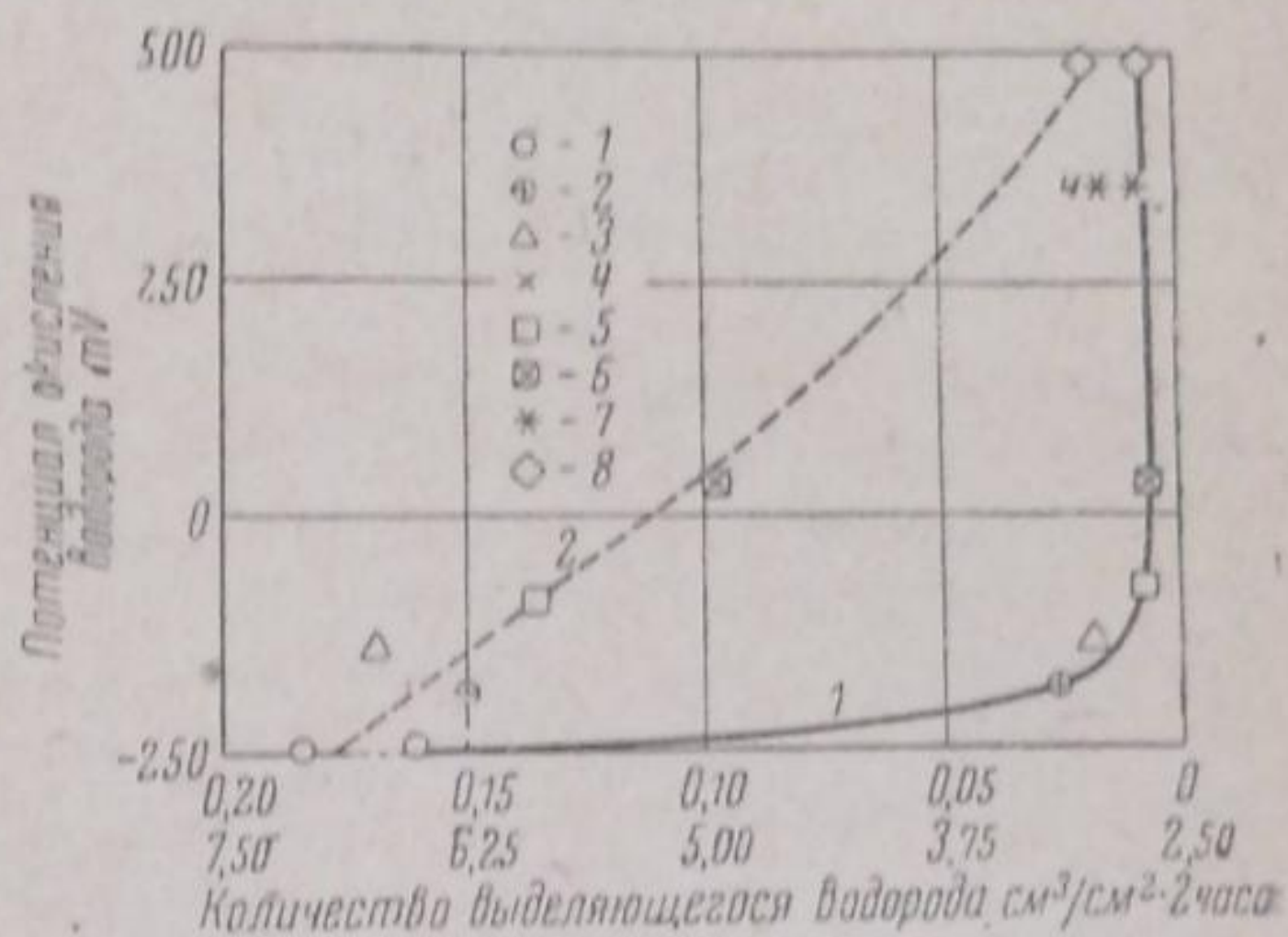


Рис. 8. 1 — железо, 0,0 — 0,20 см³Н₂; 2 — чугун, 2,5 — 7,5 см³Н₂

ускорять коррозию приведенные в таблице защищающие вещества не должны. Потенциал окисления водорода средой с гидрохиноном (повышенный, очевидно, вследствие загрязнения хиноном) также гораздо ближе к потенциалу для контрольной среды, чем для сред, усиливающих коррозию.

С точки зрения электрохимической теории величина коррозии прямо пропорциональна электродвижущей силе микроэлементов, последняя же прямо пропорциональна положительному потенциалу катодных участков при неизменном потенциале анодов и при незначительном изменении общего сопротивления микроэлементов. Если изменение потенциала катодов пропорционально изменению потенциала окисления водорода средой и если общее сопротивление микроэлементов изменяется мало, то коррозия должна возрастать прямо пропорционально возрастанию потенциала окисления водорода реакционной средой. Судя по характеру кривых, видимо, так и обстоит дело при коррозии железа и чугуна.

Коррозия свинца, повидимому, вследствие его большого катодного перенапряжения, с ростом потенциала окисления водорода растет вообще значительно быстрее, чем коррозия железа и чугуна. Но, кроме этого, коррозия свинца растет быстрее, чем это соответствует прямой пропорциональности потенциалу окисления водорода. Объяснить это обстоятельство неоднородным ростом сопротивления микроэлементов нельзя, ибо измеренные сопротивления сред с органикой между свинцовыми электродами обычно не больше, чем в контроле, так что поверхность металла при коррозии, видимо, остается чистой. О сопротивлении газообразного водорода говорить не приходится, ибо он при коррозии не выделяется. Таким образом, имеющиеся данные пока не дают возможности объяснить наблюдаемый ход коррозионной кривой для свинца. Не исключена возможность, что механизм коррозии свинца отличен от механизма коррозии других металлов. Возможно, что коррозия свинца представляет не чисто электрохимический процесс, а идет, хотя бы частично, через предварительную стадию окисления металла.

На основании опытных данных В. К. Першке<sup>1</sup> пришел к заключению, что коррозия свинца органическими кислотами в присутствии нитросоединений в безводной органической среде протекает через промежуточную стадию окисления. По А. Квартароли<sup>2</sup>, и в водных растворах реакция между легко окисляемыми металлами и кислотой протекает через промежуточную стадию образования окисла. Аномальное поведение свинца при коррозии с деполяризацией воздухом было отмечено Г. В. Акимовым, С. А. Врузевич и Х. Б. Кларк<sup>4</sup>.

Потенциал корродирующего металла при отсутствии осложняющих факторов также должен изменяться пропорционально изменению потенциала окисления водорода. Зависимость, очень близкую к этой, мы имеем в случае чугуна и свинца. Для железа потенциальная кривая имеет более сложный вид.

Сходство хода кривых для чугуна и свинца и отличие от кривой для железа можно объяснить, если принять во внимание роль выделяющегося при коррозии газообразного водорода. Последний, образуясь на катодах как непроводник тока, безусловно должен увеличивать их сопротивление, не изменяя заметно сопротивления анодных участков. А чем больше сопротивление катодов, тем меньше будет сказываться их потенциал на общем потенциале металла, тем более потенциал металла приближается к потенциалу анодных участков. На катодах чугуна выделяется много газообразного водорода, который, создавая большое сравнительно с анодным сопротивление, парализует влияние катодного потенциала на общий потенциал ме-

талла. Поэтому потенциал чугуна отрицательнее потенциала железа и более близок к потенциалу анодных участков, которые в обоих случаях представляют собой  $\alpha$ -железо и должны иметь одинаковый потенциал. Возможно, что потенциал чугуна почти равен потенциалу его анодных участков.

Количество водорода, выделяющееся на чугуне, изменяется равномерно и сравнительно не сильно, причем и в сильно окислительных средах остается еще большим. Поэтому и катодное сопротивление изменяется медленно и со своей стороны должно оказывать небольшое и равномерное влияние на ход общего потенциала. Потенциал чугуна изменяется в основном за счет изменения потенциала катодов, обусловленного изменением потенциала окисления водорода реакционной средой.

Количество водорода, выделяющееся на железе, недостаточно для того, чтобы парализовать влияние катодного потенциала на общий потенциал, и поэтому потенциал железа положительнее потенциала чугуна. В контроле выделяется сравнительно большое количество водорода, и поэтому в сравнении с другими средами потенциал корродирующего металла резко снижен. Следующее затем резкое снижение количества водорода резко снижает сопротивление катодов, и катодный потенциал, помимо его разрастания в более окислительной среде, получает возможность сильнее отразиться на общем потенциале, который при этом резко повышается. Наоборот, в области малых количеств водорода обусловленное газообразным водородом сопротивление не меняется, и поэтому здесь мы имеем даже более пологий ход кривой, чем в случае чугуна.

На свинце газообразный водород вообще не выделяется, и за счет этого фактора не может меняться катодное сопротивление. Таким образом, влияющим фактором остается только потенциал окисления водорода, и потенциальная кривая имеет вид, близкий к прямой. Кривая потенциалов свинца идет круче соответствующей кривой чугуна. Здесь вероятно, как и при коррозии, играет роль более высокое водородное перенапряжение на свинце и отсутствие препятствия газообразного водорода при подходе молекул деполяризатора к катодам.

Для коррозии, при отсутствии резких изменений сопротивления в микроцели, первостепенную роль играет *э. д. с.* микроэлемента. Сама *э. д. с.* при этом изменяется пропорционально изменению потенциала катодов. А так как потенциал катодов для одного и того же металла находится в прямой связи с потенциалом окисления водорода реакционной средой, то зависимость коррозии от потенциала корродирующего металла должна иметь тот же вид, что и зависимость потенциала окисления водорода от потенциала корродирующего металла.

Если, исходя из рис. 5 и 6, представить себе в перечерченном виде зависимость потенциала окисления водорода от потенциала корродирующего металла, то легко обнаружить полное сходство кривых этой зависимости с кривыми зависимости коррозии от потенциала корродирующего металла.

Таким образом, зависимость коррозии от потенциала корродирующего металла находится в полном согласии с полученными другими данными.

При большой скорости формирования атомарного водорода в молекулы и в пузырьки газа прибавленные к реакционной среде органические молекулы-окислители не успевают окислять образующегося при реакции атомарного водорода. Этому мешают также обильно образующиеся на катодах пузырьки газа. Поэтому количество выделяющегося на чугуне водорода медленно изменяется при

возрастании окислительной способности реакционной среды, потенциала окисления водорода; и даже сильно окислительные среды не в состоянии окислить всего выделяющегося водорода, количество которого все время остается большим.

Иначе обстоит дело с железом, на равномерной поверхности которого медленно идет процесс формирования газообразного водорода и его отделения. При достаточно длительном пребывании атомов водорода на поверхности железа и достаточно свободном доступе молекул деполяризатора даже несильный окислитель в состоянии окислить большую часть выделяющегося при реакции атомарного водорода. Отсюда резкое снижение выделяющегося количества водорода при возрастании потенциала окисления водорода реакционной средой. Уже среды со средней окислительной способностью в состоянии окислить водород настолько, что он практически уже перестает выделяться в газообразном состоянии. Однако концентрация атомов водорода на поверхности металла и в сильно окислительных средах продолжает уменьшаться по мере роста окислительной способности. Поэтому потенциал катодов микроэлементов становится все более положительным и при неизменяющемся (очень малом) количестве выделяющегося водорода окисленное количество его в процентах к теоретически должному выделиться возрастает. Соответственно непрекращающемуся росту потенциала катодов коррозия также продолжает расти, несмотря на то, что количество водорода выделяется одно и то же.

Кривые потенциалов корродирующего металла в зависимости от количества выделяющегося водорода, взятого в процентах от теоретического, для чугуна и железа являются как бы продолжением одна другой. В области, где процент выделяющегося на железе водорода еще сравнительно высок, изменение потенциала с изменением количества водорода для железа имеет тот же характер, что и для чугуна. В этих условиях катоды микроэлементов у железа, как и у чугуна, находятся еще в контакте с газообразным водородом. В области очень малых количеств выделяющегося водорода катоды микроэлементов находятся в особом состоянии и имеют иные условия деполяризации, а поэтому и ход потенциальной кривой в этой области отличен от такового при явном выделении газообразного водорода.

Так как коррозия данной агрессивной основой среды определяется электрохимическим состоянием металла, т. е. его потенциалом, то ход коррозионных кривых в зависимости от количества выделяющегося водорода должен быть аналогичен ходу потенциала корродирующего металла. Это и наблюдается при коррозии железа и чугуна.

Рассматривая коррозию чугуна и железа, примем во внимание, что при коррозии чугуна количество водорода всегда было значительным и с переходом от среды к среде менялось равномерно; при коррозии же железа количество выделяющегося водорода менялось вначале резко, но по абсолютной величине мало. Отсюда можно допустить, что при коррозии чугуна катодное сопротивление и тем более общее сопротивление с изменением коррозионных сред также меняется равномерно. При коррозии железа водородное сопротивление вообще невелико, и поэтому даже при его резком изменении общее сопротивление микроэлемента должно изменяться мало. Кроме того, железо и чугун применялись в виде образцов из одного и того же куска металла, следовательно, имели приблизительно одинаковое состояние корродирующей поверхности. Отсюда, принимая в грубом приближении постоянными число микроэлементов на единице поверхности и их сопротивление, можно принять, что ве-

личина коррозии  $K$  прямо пропорциональна разности потенциалов катодных  $V_k$  и анодных  $V_a$  участков:

$$K = M(V_k - V_a).$$

При коррозии в контрольных средах без органических деполяризаторов при наличии еще неполной поляризации потенциал катода  $V_k$  не равен потенциалу анода  $V_a$ , но выше его на некоторую величину  $\Delta V$ , т. е.

$$V_k = V_a + (V_k - V_a) = V_a + \Delta V.$$

При наличии деполяризации, если приближенно принять потенциал анода неизменным, потенциал катода делается более положительным. Тогда для нахождения потенциала катода, надо прибавить еще некоторый прирост потенциала  $\Delta V'$ :

$$V_k = V_a + \Delta V + \Delta V'.$$

$\Delta V'$ , т. е. прирост потенциала, обусловленный возрастанием деполяризации, можно принять пропорциональным приросту потенциала окисления водорода, т. е. разности потенциалов окисления водорода для данной среды  $E_H$  и для контрольной  $E_{H_0}$ :

$$\Delta V' = a(E_H - E_{H_0}).$$

Тогда:

$$V_k = V_a + \Delta V + \Delta V' = V_a + \Delta V + a(E_H - E_{H_0});$$

отсюда:

$$V_k - V_a = V_a + \Delta V + a(E_H - E_{H_0}) - V_a = \Delta V + a(E_H - E_{H_0}),$$

тогда простейшее уравнение для коррозии будет иметь вид:

$$K = M \{ \Delta V + a(E_H - E_{H_0}) \} = A + B \{ E_H - E_{H_0} \},$$

где  $A$  и  $B$  — величины постоянные.

Применение этого уравнения к коррозии чугуна и железа выраженной в  $\frac{г \cdot Fe}{см^2 \cdot час}$ , приводит к следующим значениям:

$$K_{чугун} = 0,0066 + 0,0000273 \{ E_H - (-252) \}$$

$$K_{железо} = 0,00055 + 0,0000261 \{ E_H - (-252) \}.$$

Кривые, изображенные на рис. 4, представляют собой графическое изображение этих уравнений.

Чтобы найти зависимость для потенциала корродирующего металла, примем за основу уравнение Г. В. Акимова и Н. Д. Томашева<sup>5</sup>:

$$V_{MN} = V_a + (V_k - V_a) \frac{1}{1 + \frac{R_k}{R_a}},$$

в котором  $V_{MN}$  — потенциал корродирующего металла,  $V_k$  — потенциал катодов,  $V_a$  — потенциал анодов и  $R_k$  и  $R_a$  — соответствующие сопротивления. Кроме потенциала окисления водорода реакционной средой, учтем еще катодное сопротивление, обусловленное выделяющимся при коррозии газообразным водородом. Последний выделяется на катодах, и поэтому даже при небольшом влиянии на общее сопротивление цепи сопротивление катодных участков может сильно измениться при изменении количества образующегося на них

газообразного водорода. А это изменит и соотношение между анодным и катодным сопротивлениями и со своей стороны отразится на потенциале корродирующего металла.

Принимая катодное сопротивление микроэлементов  $R_{k_{депол}}$  и анодное  $R_a$  в состоянии полной деполяризации за некоторые постоянные величины и считая добавочное сопротивление на катодах  $\Delta R_k$  при наличии поляризации пропорциональным количеству выделяющегося водорода  $[H_2]$ , находим:

$$R_{k_{пол}} = R_{k_{депол}} + \Delta R_k = R_{k_{депол}} + a [H_2],$$

$$\frac{R_{k_{пол}}}{R_a} = \frac{R_{k_{депол}} + a [H_2]}{R_a},$$

$$1 + \frac{R_{k_{пол}}}{R_a} = \frac{R_a + R_{k_{депол}} + a [H_2]}{R_a} = \frac{R_a + R_{k_{депол}}}{R_a} + \frac{a}{R_a} [H_2] = b + c [H_2].$$

Примем по предыдущему:

$$V_k - V_a = \Delta V + a \{E_H - E_{H_0}\}.$$

Тогда уравнение Г. В. Акимова и Н. Д. Томашева преобразуется следующим образом:

$$V_{MN} = V_a + \frac{V_k - V_a}{1 + \frac{R_k}{R_a}} = V_a + \frac{\Delta V + a \{E_H - E_{H_0}\}}{b + c [H_2]};$$

$$V_{MN} = V_a + \frac{\frac{\Delta V}{b} + \frac{a}{b} \{E_H - E_{H_0}\}}{1 + \frac{c}{b} [H_2]} = V_a + \frac{m + n \{E_H - E_{H_0}\}}{1 + p [H_2]}.$$

Если, используя опытные данные, произвести расчеты, то можно найти постоянные коэффициенты  $m$ ,  $n$  и  $p$ .

Потенциалы анодов  $V_a$  для железа и чугуна следует считать одинаковыми. Соответственно медленному изменению потенциала чугуна в зависимости от потенциала окисления водорода, т. е. от степени деполяризации, можно предположить, что и при полной поляризации катодов микроэлементов, когда потенциал металла сравнивается с потенциалом анодов, первый будет мало отличаться от величины, найденной для контрольной среды, т. е. будет близким к  $-500$  mV. К той же величине стремится потенциал железа при возможно полной поляризации катодов. Измеренный в токе водорода потенциал железа найден равным  $-485$  mV. Поэтому, если с известным приближением принять при расчете потенциал анодов  $V_a$  для железа равным округленной цифре  $-500$  mV, то уравнение для его потенциала с численными значениями постоянных будет иметь вид:

$$V_{железо} = -500 + \frac{99,2 + 0,0274 \{E_H - (-252)\}}{1 + 12,7 [H_2]}.$$

На свинце при коррозии не выделяется водорода, и уравнение потенциала превращается в

$$V_{MN} = V_a + m + n \{E_H - E_{H_0}\} = M + n \{E_H - E_{H_0}\},$$

а после вычисления постоянных коэффициентов:

$$V_{свинец} = -540 + 0,26 \{E_H - (-500)\}.$$



Ход кривой потенциалов чугуна в зависимости от потенциала окисления водорода тоже близок к прямой, так что выделяющийся водород в этом случае мало сказывается. Поэтому, воспользовавшись и для него тем же уравнением, что и для свинца, найдем:

$$V_{\text{чугун}} = -496 + 0,088 \{E_H - (-252)\}.$$

Вычисленные по найденным уравнениям и опытные кривые потенциалов для железа, чугуна и свинца, данные в зависимости от потенциала окисления водорода реакционной средой, представлены на рис. 5 и 6. Как видим, совпадение опытных кривых с вычисленными довольно хорошее.

За руководство и всемерное содействие в работе выражаю глубокую благодарность проф. В. К. Першке.

### Выводы

1. Проведено электрохимическое исследование влияния разных органических соединений — окислителей на коррозию железа, чугуна и свинца в кислых средах. При этом определены коррозия, потенциалы корродирующих металлов, потенциалы окисления водорода реакционными средами, электропроводность реакционных сред и систем  $\text{Me} - \text{среда} - \text{Me}$ , концентрация водородных ионов, количество выделяющегося при коррозии водорода.

2. Экспериментально установлено, что сущность усиливающего коррозию действия органических соединений — окислителей (разных нитросоединений и бензохинона) заключается в снижении ими катодного перенапряжения микроэлементов в результате окисления выделяющегося при коррозии водорода.

3. За основную характеристику реакционной среды для процессов коррозии с катодной деполяризацией принят потенциал окисления водорода на платиновом электроде. Доказана прямая зависимость от этой характеристики величины коррозии, потенциала корродирующего металла и количества выделяющегося при коррозии водорода. По величине потенциала окисления водорода реакционной средой можно с достаточной вероятностью правильности предвидеть ее агрессивность.

4. Указано на роль выделяющегося при коррозии газообразного водорода как фактора, влияющего на катодное сопротивление микроэлементов и тем самым на потенциал корродирующего металла. Показана связь количества выделяющегося при коррозии водорода и коррозионных явлений.

Москва  
Институт химического машиностроения  
Кафедра физической химии

Поступило в редакцию  
19 июля 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Першке и А. Виноградова, Промышленность органической химии, 2, № 20, 419, 1936. В. К. Першке и М. А. Ворошилова, Влияние нитросоединений на коррозию металлов неорганическими агентами (в печати).
2. W. Machu, Korrosion u. Metallschutz, 1, 1937. W. Machu, Korrosion u. Metallschutz, 277, 1934.
3. Alfredo Quartaroli, Atti Congr. Chim. pura appl. 5, 1, 466—511, 1936.
4. G. W. Akimoff, S. A. Wrusewitsch und Clark, Korrosion u. Metallschutz, 145, 1935.
5. Г. В. Акимов и Н. Д. Томашев, Журнал физич. химии, 8, 623, 1936.

К ВОПРОСУ О ВЕЛИЧИНЕ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА  
И ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Б. Ормонт

В наших предыдущих работах<sup>1</sup> было показано, что в развитии за последние годы теории координационного числа была допущена серьезная ошибка. Вернеровские (соответственно косселевские) представления о координационном числе как о числе атомов или групп (ионов), окружающих центральный атом (ион) в координационной сфере, были в теориях Люиса-Сиджвика заменены представлением о координационном числе, как о числе электронов, образующих устойчивую электронную оболочку (например, октет).

Мы указали ранее, что в качестве критериев устойчивости соединения необходимо рассматривать и электронные и ядерные конфигурации, и подробно рассмотрели условия устойчивости тех и других.

В настоящем сообщении мы касаемся вопроса об определении ядерной конфигурации соединения и, в частности, координационной сферы.

Согласно теории Вернера состав координационной сферы, а следовательно, и положение ограничивающих ее квадратных скобок в значительном большинстве случаев определялись по поведению комплексного соединения в растворе (по величине электропроводности, характеру переноса ионов, по получаемым при изучении электролиза данным о связанных друг с другом атомах, ионах, радикалах и молекулах, движущихся, с сохранением постоянного состава, к одному из электродов, и т. д.).

Таким образом, вернеровские квадратные скобки практически определяют в большинстве случаев состав и поведение координационной сферы в растворе. Если при выделении такого соединения из раствора общая формула кристалла, например,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , соответствует установленным для раствора данным, в нашем примере  $\text{Na}_3 + [\text{AlF}_6] \equiv$ , принимается, что и в кристалле состав координационной сферы остается тем же:  $[\text{AlF}_6]$ . В очень многих случаях, однако, теория устанавливает состав координационной сферы просто на основании химической формулы  $\text{M}_p\text{AX}_n$  и ряда косвенных данных. Так, например, хотя состав серной кислоты в растворе скорее соответствует моногидрату  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и другим гидратам, ее координационная формула принимается  $\text{H}_2[\text{SO}_4]$ , поскольку состав солей  $\text{M}_2[\text{SO}_4]$ . Часто соединение состава  $\text{M}_p\text{AX}_n$  обозначается как  $\text{M}_p[\text{AX}_n]$ , если число  $n = 4$  или 6, т. е. соответствует величинам вернеровских координационных чисел. Так, например, соединение типа  $\text{MAlF}_4$  по аналогии с  $\text{M}[\text{BF}_4]$  иногда обозначается  $\text{M}[\text{AlF}_4]$ .

Пусть, наконец, состав координационной сферы соединения с данной стехиометрической формулой найден, и ему на основании, например, электрохимических данных приписана структура  $\text{M}_p[\text{AX}_n]$ ; так как из формулы не следует, для каких агрегатных состояний и физико-химических условий справедлива эта структура, то такая формула дает на практике повод для неправильных выводов, особенно если эти выводы относятся к структуре кристалла.

Изучение структуры кристаллов простых (бинарных) соединений с солевой решеткой в последние годы однозначно показало, что координационное число в кристаллической решетке таких веществ значительно выше, чем это можно было бы предполагать на основании формулы, достигая в случае  $\text{NaCl}$  — 6, в случае  $\text{CsCl}$  даже 8. В связи с этим в кристаллохимической литературе иногда даже пользуются обозначениями, например  $[\text{Na}^6\text{Cl}^6]$ , и т. п. Однако в обычной химической литературе продолжают пользоваться старыми формулами, не отображающими структуры вещества.

Если при рассмотрении бинарных соединений такое положение вызывает лишь некоторое неудобство, заставляя отдельно запоминать, в каком из классов (хлорид цезия, хлорид натрия и т. д.) кристаллизуется вещество, то в области

комплексных соединений создается в результате подобной неточности совершенно недопустимое положение.

Очень важную роль при этом играет характер химической связи внутри координационной сферы. Если, в случае атомной связи [акцепторной<sup>1)</sup> или ковалентной (обоюдной)], состав координационной сферы и величина координационного числа вследствие направленности сил связи, как правило, соответствуют формуле соединения, в случае ионной связи состав координационной сферы может, принципиально говоря, резко отличаться от вытекающего из химической формулы. Что особенно важно, это может иметь место не только в случае двойных солей, когда в формуле  $M_p [AX_n]$  часть атомов X не эквивалентна другой части атомов X по их положению около центрального атома. Этот последний случай хорошо изучен рентгенографически, особенно на примере некоторых комплексных соединений с кажущимся координационным числом 7, например  $[\text{NH}_4]_3 \text{ZrF}_7$ . Как известно, Хасель и Марк путем рентгенографического исследования показали<sup>2)</sup>, что это соединение является в действительности двойной солью, причем в координационной сфере около атома (иона) Zr находятся не 7, а 6 атомов (ионов) фтора.

За последнее время полученными разными авторами ряд многочисленных экспериментальных данных о строении различных комплексных соединений, не являющихся двойными солями, т. е. таких, в которых все периферические атомы находятся на равных расстояниях от центрального атома, но некоторые принадлежат не одной, а двум координационным сферам и т. п., что для веществ с ионной связью является а priori вполне понятным; более того, структур этого типа следует, как правило, во многих подобных случаях ожидать. У всех таких соединений, следовательно, истинное координационное число не будет соответствовать формульному, вытекающему из современных формул, что означает на практике неприемлемость современных формул комплексных и других химических соединений.

Рассмотрим здесь лишь несколько соединений одного ряда:  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MAlF}_4$ ,  $\text{M}_2\text{AlF}_5$  и  $\text{M}_3\text{AlF}_6$ . Если исходить из химической формулы кристаллического  $\text{AlF}_3$ , вопрос о координационном числе Al в этом соединении остается вообще открытым, поскольку оно из формулы этого простого соединения, в соответствии с теорией Вернера—Косселя, не вытекает. Судя по формулам, у следующих трех соединений этого ряда координационные числа равны соответственно: 4, 5, 6. У исследователя может возникнуть сомнение лишь по поводу координационного числа 5; это сомнение в духе современной теории комплексных соединений в большинстве случаев будет сформулировано в виде предположения: не является ли вещество состава  $\text{M}_2\text{AlF}_5$  двойной солью типа  $\text{M}[\text{AlF}_4] \cdot \text{MF}$ .

В действительности же, например, из недавних рентгенографических исследований К. Броссе<sup>3)</sup>, следует, что в случае и  $\text{Ti}_2\text{AlF}_5$  и даже  $\text{TiAlF}_4$  ион алюминия окружен 6 ионами фтора так же, как это имеет место в случае ранее исследованных другими авторами  $\text{AlF}_3$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (Кетелаар<sup>4)</sup>, Менцель<sup>5)</sup>, Паулинг<sup>6)</sup>). При этом в случае  $\text{AlF}_3$  каждый из шести ионов фтора принадлежит двум координационным сферам, в случае  $\text{TiAlF}_4$  — 4 из 6 ионов фтора; в случае  $\text{Ti}_2\text{AlF}_5$  — 2 из 6 ионов фтора. Наконец, в случае  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  каждый из 6 ионов  $\text{F}^-$  принадлежит лишь одной координационной сфере.

В одной из наших работ мы подробно останавливались на роли *i*-электронов при образовании комплексных соединений с аномальными координационными числами. Как мы тогда подчеркивали, влияние *i*-электронов должно сказываться при образовании конфигурации с характером связи, близким к атомному, но не ионному; в последнем случае соединения с аномальными координационными числами, например 5, выходили за пределы круга объектов, к которому можно было бы применить развитые нами соображения. Но, как это вытекает из изложенного выше, именно среди этих групп веществ (с ионной связью) следует в ряде случаев ожидать расхождений между истинным координационным числом и формульным.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в соединениях с более атомным характером связи возникновение аномального координационного числа является следствием наличия *i*-электронов; у соединений же с более ионным характером связи (особенно солей) в кристаллическом состоянии вытекающие из современных формул аномальные координационные числа могут в ряде случаев оказаться фиктивными и не соответствовать действительной структуре координационной сферы. В то же время у веществ последнего типа при

<sup>1)</sup> Термин наш.

разрыве сопряженных координационных сфер, например, при растворении состав координационной сферы может меняться не только в смысле приближения его к формульному, но и в смысле вхождения молекул растворителя на места ионов, принадлежавших соседним координационным сферам и отошедших к последним при растворении.

Так, например, при растворении вещества  $MAI\bar{X}_4$ , имеющего в твердом состоянии вокруг центрального атома не 4, а 6  $X^-$ -ионов, из коих 4 общие двум координационным сферам, очевидно, образуется координационная сфера  $[AI\bar{X}_4]$ , а не  $[AI\bar{X}_6]$  (вследствие недостатка  $F^-$ -ионов), и следовательно, на место ушедших  $F^-$ -ионов в состав координационной сферы могут войти молекулы растворителя.

Изложенные выше соображения не только должны найти соответствующее отражение в теории координационного числа, но, как нам кажется, отразиться и на химических формулах, в первую очередь — комплексных соединений.

Мы позволим себе предложить следующие принципы построения химических формул комплексных соединений.

1. Формула комплексного химического соединения должна выражать: 1) состав всего соединения, 2) действительный состав его координационной сферы, 3) состав частей, лежащих за пределами последней.

2. Формула должна дать возможность легко различать: 1) двойные соли (соединения), у которых некоторое количество ионов (групп), являющихся в координационной сфере периферическими, находится и вне конфигурации координационной сферы; 2) комплексные соединения с сопряженными координационными сферами, за пределами которых нет ионов, тождественных периферическим ионам последней (у тех и у других величина истинного координационного числа будет отличаться от формульного, причем у неполимерных соединений группы 1 она будет меньше, а у соединений группы 2 больше, чем формульная); 3) комплексные соединения с несопряженными координационными сферами.

3. Метод написания формулы комплексных соединений должен позволить применение формул того же типа для случая простых соединений, подвергающихся комплексообразованию, а следовательно, образующих координационные сферы при кристаллизации.

4. Из формулы должно непосредственно вытекать, сколько периферических ионов данного типа останется в координационной сфере после дезагрегации кристалла (например, растворения).

5. Формула должна быть возможно более короткой, простой и доступной для запоминания.

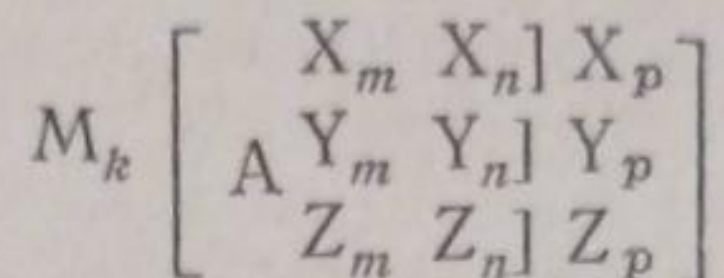
С целью удовлетворения изложенных выше требований мы предлагаем следующее правило построения формул:

В формуле пишется сначала катион (катионы), затем анион (анионы). Из всех ионов одного и того же знака сначала пишутся комплексные ионы, затем простые.

Для обозначения координационных сфер применяются квадратные скобки с соблюдением следующих правил.

Открыв квадратную скобку, пишем сперва обозначение центрального атома (иона), затем обозначение периферических атомов (ионов), молекул и т. д. Если все периферические атомы и т. п. лишь одного типа, например  $X$ , обозначения их пишутся в одну строку, при этом сначала обозначается число  $X_m$ -атомов, которые в кристалле принадлежат только данной координационной сфере, затем число  $X_n$ -атомов, принадлежащих данной координационной сфере как до, так и после дезагрегации кристалла, а в кристалле принад-

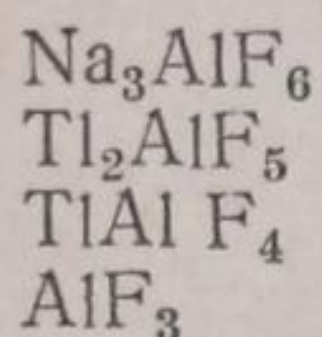
лежащих, кроме этой, еще и другим координационным сферам. Затем ставится квадратная скобка ( $\square$ ), вслед за которой обозначается количество  $X_p$ -атомов, вошедших при образовании кристалла в состав данной координационной сферы из других координационных сфер, и вторично ставится квадратная скобка ( $\square$ ). В целом, формула имеет вид:  $M_k [AX_m X_n] X_p$ ; если, кроме  $X$ -атомов и т. п., в состав координационной сферы входят  $Y$ ,  $Z$  и т. д. атомы (молекулы), обозначение принимает вид:



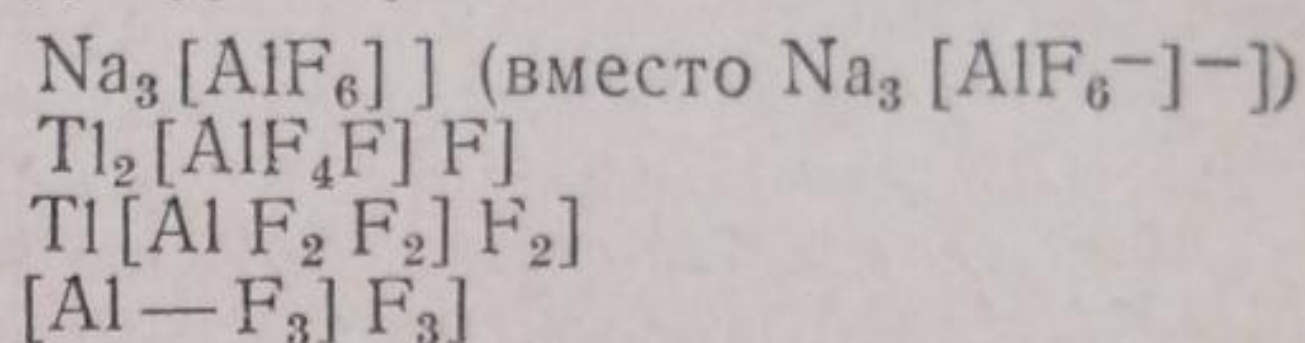
При отсутствии в составе формулы, например,  $X_m$ -атомов на их месте ставится горизонтальная черта, за исключением случая, когда все атомы  $X$  входят лишь в состав данной координационной сферы; тогда последняя закрывается двумя квадратными скобками, означающими, что и в кристалле и после его дезагрегации состав координационной сферы не меняется и соответствует формуле.

Применим этот тип обозначений для рассмотренного нами ряда:  $Na_3AlF_6$ ;  $Tl_2AlF_5$ ;  $TlAlF_4$ ;  $AlF_3$ .

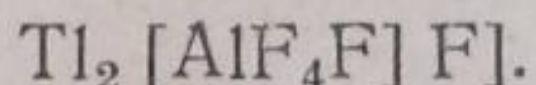
Стехиометрическая ф-ла



Структурная ф-ла



Из предлагаемых нами структурных формул, занимающих очень мало места, можно усмотреть в соответствии с изложенным выше целый ряд данных, что мы и сделаем на примере:



а) Состав соединения:  $Tl_2AlF_5$  ( $F$  между двумя квадратными скобками:  $]F]$ ) принадлежит другой координационной сфере.

б) Состав координационной сферы в кристалле:  $[AlF_4F]F$ , т. е.  $AlF_6$ , причем центральный ион  $Al$ , число ионов  $F^-$ , принадлежащих только данной координационной сфере: 4 ( $F_4$ ); число тех же ионов, принадлежащих и другим координационным сферам: 2; из них один ион фтора принадлежит данной координационной сфере и разделяется с другой координационной сферой ( $F$  перед первой закрывающей квадратной скобкой) и один ион фтора принадлежит другой координационной сфере и разделяется ею с данной:  $]F]$ .

в) Состав координационной сферы после дезагрегации кристалла. После растворения в координационной сфере может остаться не более чем 5 ионов фтора:  $]F^-]$ -ион уйдет с другой координационной сферой. Ввиду того что одно место в координационной сфере, существовавшей в кристалле, теперь не занято в связи с уходом  $]F^-]$ -иона, можно ожидать проникновения на это место молекулы растворителя (и в крайнем случае отщепления  $MF$  с образованием координационной сферы  $[AlF_4]^-$ ).

В равной мере формула  $[Al-F_3]F_3$  говорит, например, что соединение имеет стехиометрический состав  $AlF_3$  ( $Al-F_3$ ) и в кристалле образует координационную сферу, в которой нет  $F^-$ -ионов, только ей принадлежащих. Эта координационная сфера состоит из 6  $F^-$ -ионов, принадлежащих данной координационной сфере, совместно с другими координационными сферами. Отсутствие в кристалле  $F^-$ -ионов, принадлежащих только данной координационной сфере, обозначено чертой. При дезагрегации кристалла в координационной сфере освобождается три места  $]F_3]$ , на которые проникают моле-

кулы растворителя или, например,  $F^-$ -ионы, при наличии их в растворе. Последний случай обуславливает образование в растворе в присутствии  $NaF$  соединения  $Na_3[AlF_6]$ , которое в кристалле имеет структуру  $Na_3[AlF_6]$ .

Применение вернеровского обозначения координационной сферы  $[AX_n]$  сохраняется; однако по смыслу оно отлично от  $[AX_n]$ .

Тогда как  $[AX_n]$  означает, что и в кристалле и в растворе состав координационной сферы  $AX_n$ , из обозначения  $[AX_n]$  следует, что в том именно примере, о котором идет речь в данном случае, состав координационной сферы соответствует  $AX_n$ . Такого рода обозначение вполне можно допустить при всякого рода изложениях, рассматривающих координационную сферу  $[AX_n]$  как конфигурацию из  $n$  атомов  $X$  вокруг атома  $A$ ; оно целесообразно, например, и в применении к растворам—для обозначения состава комплексного иона. В случае же кристаллов его следует избегать (поскольку оно не дает верного представления о структуре кристалла) и при отсутствии структурных данных, позволяющих воспользоваться структурной формулой, ограничиваться лишь стехиометрической формулой  $M_p AX_n$ .

Если комплексное соединение одновременно является двойной солью, как, например, в случае  $(NH_4)_3 Zr F_7$ , мы считаем неприемлемыми:

а) неправильные формулы типа  $M_p M_k'' [AX_{n+m}]$ , например,  $(NH_4)_3 [Zr F_7]$  и

б) нецелесообразные формулы типа  $M_p [AX_n] M_k'' X_m$ , например,  $(NH_4)_2 [Zr F_6] \cdot NH_4 F$  и предлагаем формулы типа  $M_p M_k'' [AX_n] X_m$ , например,  $(NH_4)_3 [Zr F_6] F$ , которая означает, помимо состава соединения, что соединение является двойной солью, имеющей анионы двух типов: комплексный ион  $[Zr F_6]^-$  и  $F^-$ -ион и катионы аммония. После растворения кристалла состав координационной сферы не изменяется (координационные сферы не имеют общих  $F^-$ -ионов).

### Выводы

1. Современная теория координационного числа не только недостаточно точно описывает условия образования устойчивых конфигураций (что было рассмотрено в предыдущих работах), но и неправильно отражает действительную структуру соединений в кристалле, для чего старые вернеровские формулы не совсем удобны.

2. Указана зависимость между характером связи и вероятностью возникновения соответствующих расхождений в составе координационной сферы.

3. Предложены правила написания формул, которые отражали бы структуру соединения в разных агрегатных состояниях и в то же время сохраняли бы некоторую преемственную связь с обозначениями, существующими в настоящее время.

Москва

Институт им. Карпова

Лаборатория комплексных и твердых соединений

Поступило в редакцию

23 августа 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ормонт, Журнал физич. химии, **11**, 274, 1938; Acta Physicochimica URSS **8**, 811, 1938.
2. Hassel u. Mark, Z. Physik, **27**, 89, 1924.
3. C. Brösset, Z. anorg. Chem., **235**, 139, 1937. **239**, 301, 1938.
4. Ketelaar, Z. Krist., **85**, 119, 1933.
5. Menzer, Z. Krist., **73**, 113, 1930; Miner. Cbl., A 378, 1928.
6. L. Pauling, Z. Krist., **74**, 104, 1930.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ СМЕСЕЙ НИТРОБЕНЗОЛ — БЕНЗОЛ И ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ — БЕНЗОЛ

Г. М. Панченков и О. К. Давтян

Важным методом исследования ассоциации полярных молекул в неполярном растворителе, наряду с методом исследования молекулярных поляризаций, является измерение диэлектрических потерь (дипольных потерь Дебая). Исходя из величин диэлектрических потерь растворов полярных веществ в неполярных растворителях, легко определить время релаксации, которое связано с константами молекул. В частности, из этих данных возможно определить радиус молекул.

Задачей нашей работы являлось определение тангенса угла потерь бинарных смесей, который, согласно теории Дебая, можно связать с временем релаксации молекул. Объектом нашего исследования являлись смеси бензол—этиловый спирт и бензол—нитробензол.

### Метод измерения

Метод, которым мы пользовались для определения угла потерь  $\text{tg } \delta$ , является комбинацией резонансного метода Мицусима<sup>1</sup> с методом вариации ваттного сопротивления.

С колебательным контуром генератора, настроенным на определенную частоту, индуктивно связан измерительный контур. При помощи переменного конденсатора (конденсатор настройки) измерительный контур можно приводить в резонанс с частотой генератора. Параллельно конденсатору настройки включен точно градуированный конденсатор со шкалой (измерительный конденсатор). С измерительным контуром индуктивно связана вакуумная термopара с чувствительным гальванометром для определения изменения тока в цепи измерительного контура. Для определения угла потерь исследуемой жидкости поступали следующим образом: измерительный контур настраивался в резонанс; при этом стрелка гальванометра, соединенного с вакуумной термopарой, достигает наибольшего отклонения  $I_0$ . Параллельно измерительному конденсатору включается конденсатор, наполненный исследуемой жидкостью. Так как при этом включается добавочная емкость, то резонанс измерительного контура нарушается. Чтобы измерительный контур привести опять в резонанс, производится настройка при помощи измерительного конденсатора. Показание шкалы измерительного конденсатора соответствует емкости конденсатора с исследуемой жидкостью:  $C = C_0 \epsilon_x$ .

(Емкость пустого конденсатора  $C_0$  определялась по бензолу; диэлектрическая постоянная бензола 2,28.) В последнем случае вследствие диэлектрических потерь в исследуемой жидкости показание гальванометра будет  $I < I_0$ . В случае, если  $I = I_0$  жидкость не имеет потерь. Отношение  $\frac{I}{I_0}$  есть функция от активной (ваттной) проводимости и, следовательно, от потерь в исследуемой жидкости, так как диэлектрические потери являются одной из составляющих ваттного сопротивления. Функциональная зависимость  $\frac{I}{I_0}$  от активной проводимости системы изображена на рис. 1.

Такая зависимость объясняется тем, что в качестве измерительного прибора мы использовали вакуумную термopару.

Экспериментально эта кривая была получена следующим образом. В качестве активных сопротивлений (безиндукционных и безъёмкостных) мы взяли целый набор реальных сопротивлений Каминского и Катунского от 500 до 500 000 ом, всего 40 шт. Эти сопротивления непосредственно измерялись мостом Уитстона и тотчас же включались параллельно с измерительным конденсатором в измерительный контур. После включения отдельных сопротивлений система настраивалась в резонанс и отмечались показания прибора. Иначе говоря, при помощи набора активных сопротивлений мы градуировали гальванометр, соединенный с вакуумной

термопарой. Эти данные нанесены на график, изображенный на рис. 1. При помощи этой кривой в дальнейшем определялась кажущаяся проводимость исследуемой жидкости, эквивалентная реальной проводимости. Определяя, таким образом, кажущееся сопротивление исследуемой жидкости, выраженное в омах, легко можно определить угол потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ). Теоретически мы можем заменить конденсатор с исследуемой жидкостью, имеющий определенную емкость  $C$  и кажущуюся проводимость  $\frac{1}{R_h}$ , конденсатором с емкостью  $C$  без потерь с параллельно включенным

реальным сопротивлением  $R_a$ , равным  $R_h$ . Если жидкость находится в переменном электрическом поле и имеет диэлектрические потери, то ее диэлектрическая постоянная есть величина комплексная  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ . В этом случае ток, необходимый для зарядки конденсатора, можно представить так:

$$I = \frac{d}{dt} (C_0 \epsilon V e^{i\omega t}) = i\omega (\epsilon' - i\epsilon'') C_0 V e^{i\omega t} \quad (1)$$

С другой стороны, мы можем представить ток для зарядки конденсатора с жидкостью как векторную сумму двух токов  $I_c + I_d = I$ , где  $I_c$  — ток для зарядки конденсатора без потерь,  $I_d$  — соответствует диэлектрическим потерям. Тогда

$$I = I_c + I_d = \left( iC\omega + \frac{1}{R_h} \right) V e^{i\omega t}$$

или

$$I = I_c + I_d = \left( iC\omega + \frac{1}{R_a} \right) V e^{i\omega t} \quad (2)$$

Здесь  $C$  — емкость конденсатора с жидкостью без потерь.

Сравнение формул (1) и (2) показывает, что

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (3)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega R_a C_0} \quad (4)$$

и

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{1}{\omega R_a C} \quad (5)$$

Приводя сопротивление к электростатическим абсолютным единицам и выражая частоту в герцах, получаем:

$$\epsilon'' = \frac{9 \cdot 10^{11}}{2\pi\nu C_0 R} \quad (4a)$$

и

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{9 \cdot 10^{11}}{2\pi\nu CR} \quad (5a)$$

### Генератор и измерительный контур

Генератор был собран по осцилляторной схеме Пирса. На рис. 2 представлена схема генератора и измерительного контура. Параметры подобраны так, что генератор возбуждает колебания частотой  $5 \cdot 10^7$  гц ( $\lambda = 60$  м). При помощи удвоителя колебаний частота увеличивалась до  $10^7$  гц ( $\lambda = 30$  м). На рис. 2 приняты следующие обозначения:  $L_1, C_2$  — самоиндукция и емкость колебательного контура генератора;  $L_1$  — генераторная лампа УБ-132;  $C_3, D_1, D_2$ , а также  $C_5, D_3, D_4$  — постоянные конденсаторы и дроссели фильтра;  $C_{15}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, D_6, R_3$  — постоянные конденсаторы, дроссель и сопротивление, которые служат, во-первых, для первоначального сглаживания тока и, во-вторых, для ослабления непосредственной связи каскада удвоителя с генератором. Удвоитель колебаний связан с генератором при помощи индукционной катушки  $L_2$ .  $L_2$  — две экранированные лампы СО-124 удвоителя. Экраны ламп питаются током +60 В, который проходит через фильтр  $C_6, D_5 \cdot L_3, C_7$  — самоиндукция и емкость колебательного контура удвоителя, с которым индуктивно

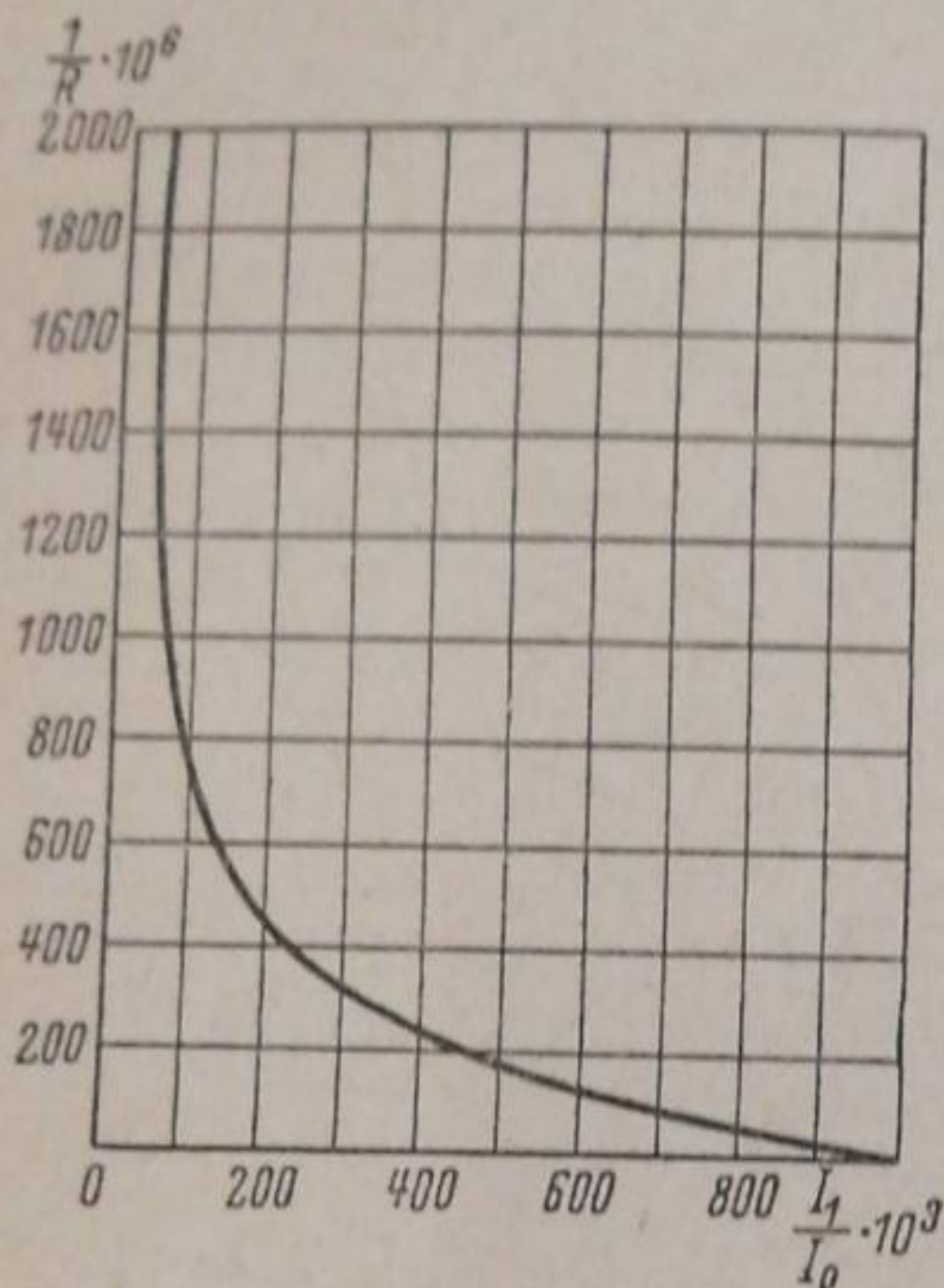


Рис. 1



связывается измерительный контур. С колебательным контуром удвоителя частоты индуктивно связана вакуумная термопара, соединенная с гальванометром, необходимая для контроля постоянства тока в колебательном контуре. Генератор в целом приспособлен так, что может питаться выпрямленным переменным током и постоянным током от аккумулятора.

Измерительный контур состоит из катушки  $L_4$  для индуктивной связи с колебательным контуром, эталонного переменного конденсатора  $C_3$ , переменного конденсатора для настройки  $C_8$ , катушки  $L_5$  для индуктивной связи с индикаторным контуром. В индикаторный контур включена вакуумная термопара, соединенная с чувствительным милливольтметром *m.v.b.* Индуктивная связь последнего контура осуществляется катушкой  $L_6$ . Вышеуказанные катушки  $L_4$ ,  $L_5$  и  $L_3$  пространственно расположены так, чтобы до минимума уменьшить вредное влияние генератора на индикаторный контур. Кроме того, диаметры этих катушек различны.

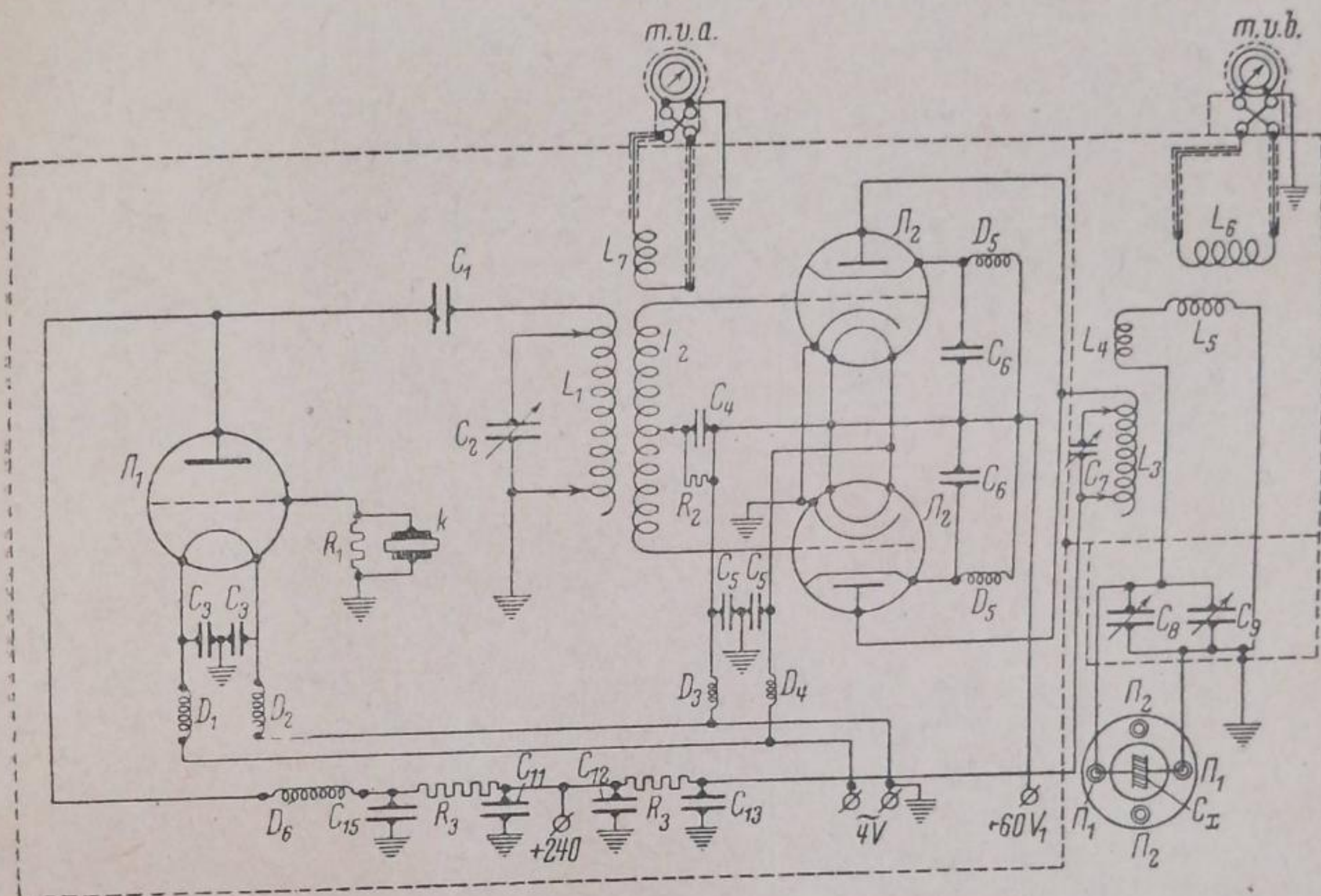


Рис. 2

Для устранения потерь переменных конденсаторов (измерительный конденсатор и конденсатор настройки) изоляция статора от ротора осуществлялась стеклом «Пирекс», которое имеет ничтожные потери.  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  — пирексовые чашечки, наполненные ртутью, необходимые для переключения конденсатора с жидкостью. Последний во время измерения находится в термостате.

Исходными материалами для составления смесей являлись бензол, этиловый спирт, нитробензол марки ХЧ, которые подвергались дополнительной очистке.

Бензол взбалтывался с крепкой серной кислотой (до исчезновения желтой окраски кислоты), промывался раствором соды и дистиллированной водой. Обезвоживание производилось сначала над хлористым кальцием, а затем над металлическим натрием. После этих операций жидкость перегонялась в пределах температур  $80,0-80,2^\circ$  при  $763 \text{ мм}$ .

Очистка нитробензола производилась двукратным вымораживанием и перегонкой в вакууме.

Этиловый алкоголь абсолютировался путем кипячения с окисью кальция. При перегонке собиралась фракция в пределах  $0,2^\circ$ .

Параллельно определению диэлектрических потерь смесей велось определение их плотности, показателя оптического преломления и вязкости. Определение удельного веса смесей производилось при помощи пикнометра. Определение показателя преломления компонентов и их смесей для линии  $\text{Na}_D$  велось при помощи рефрактометра Лафай. Определение вязкости смесей производилось при помощи вискозиметра Оствальда закрытого типа.

### Результаты измерений

В табл. 1 представлены результаты измерения: 1) коэффициентов действительной части  $\epsilon'$  и мнимой части  $\epsilon''$ , обобщенной диэлектрической постоянной, 2) проводимости  $1/R$  в переменном поле частоты.

той  $10^7$  гц, 3) тангенса угла потерь смесей бензол — этиловый спирт и бензол-нитробензол в зависимости от их состава.

Зависимость  $\text{tg}_{12}\delta$  от концентрации для смесей: 1) бензол-этиловый спирт и 2) бензол — нитробензол представлена на рис. 3. Относительная ошибка измерения  $\text{tg}\delta$  в наших опытах соответствовала 0,2%.

Таблица 1

Концентрация $C_2$ в %	Этиловый спирт—бензол; $t = 20^\circ$				Нитробензол—бензол; $t = 16^\circ$			
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$1/R \cdot 10^6$	$10^3 \text{tg}_{12}\delta$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$1/R \cdot 10^6$	$10^3 \text{tg}_{12}\delta$
10	4,00	0,042	5	10,50	—	—	—	—
20	6,20	0,135	16	21,77	6,71	0,135	16	20,1
30	7,30	0,240	28,5	32,87	—	—	—	—
40	10,53	0,455	54	43,21	11,70	0,270	32	23,1
50	12,85	0,590	70	45,92	—	—	—	—
60	15,40	0,693	82	45,00	18,17	0,436	51,7	24,0
70	18,47	0,818	97	44,30	—	—	—	—
80	20,50	0,887	105	43,30	24,06	0,607	72	25,2
90	24,06	1,028	122	42,72	—	—	—	—
100	25,70	1,100	130	42,70	32,88	0,759	90	23,1

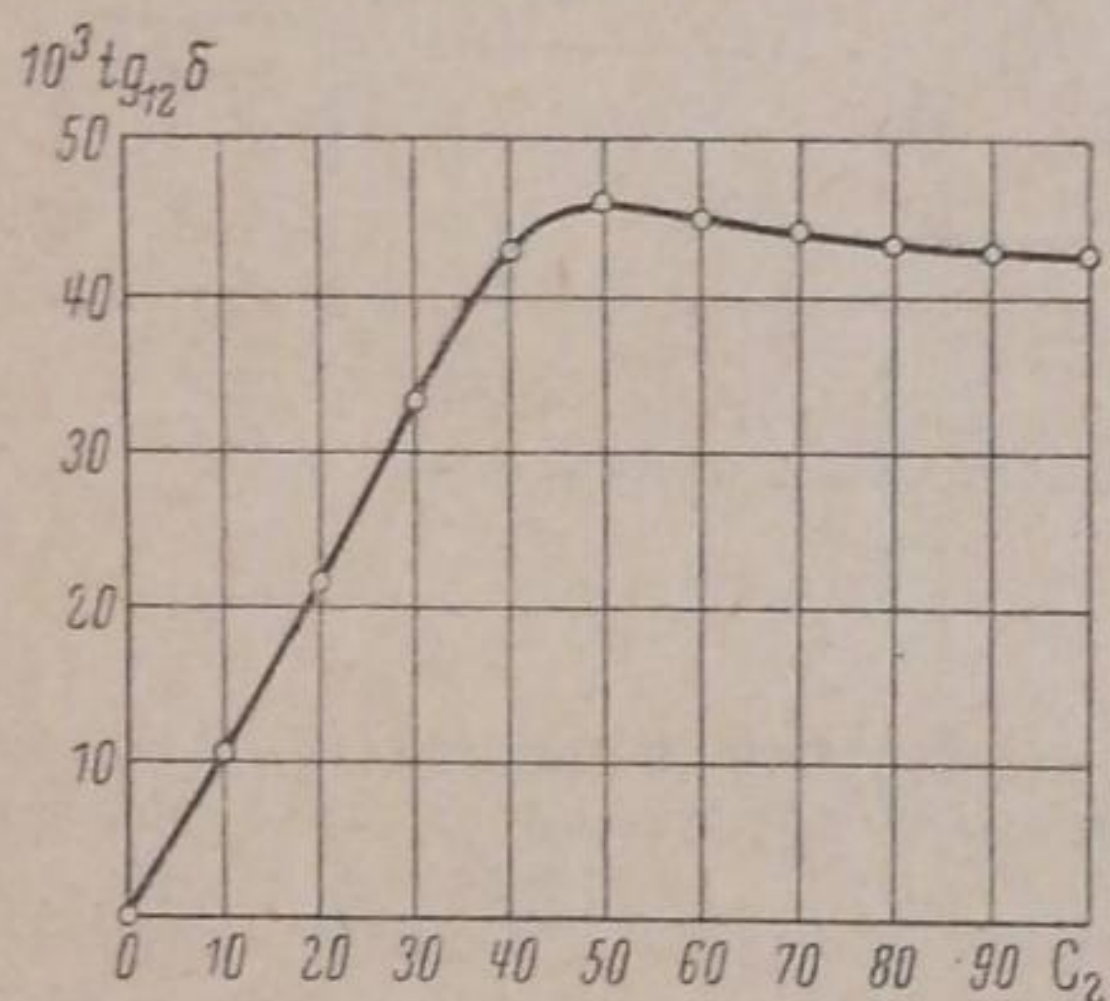


Рис. 3

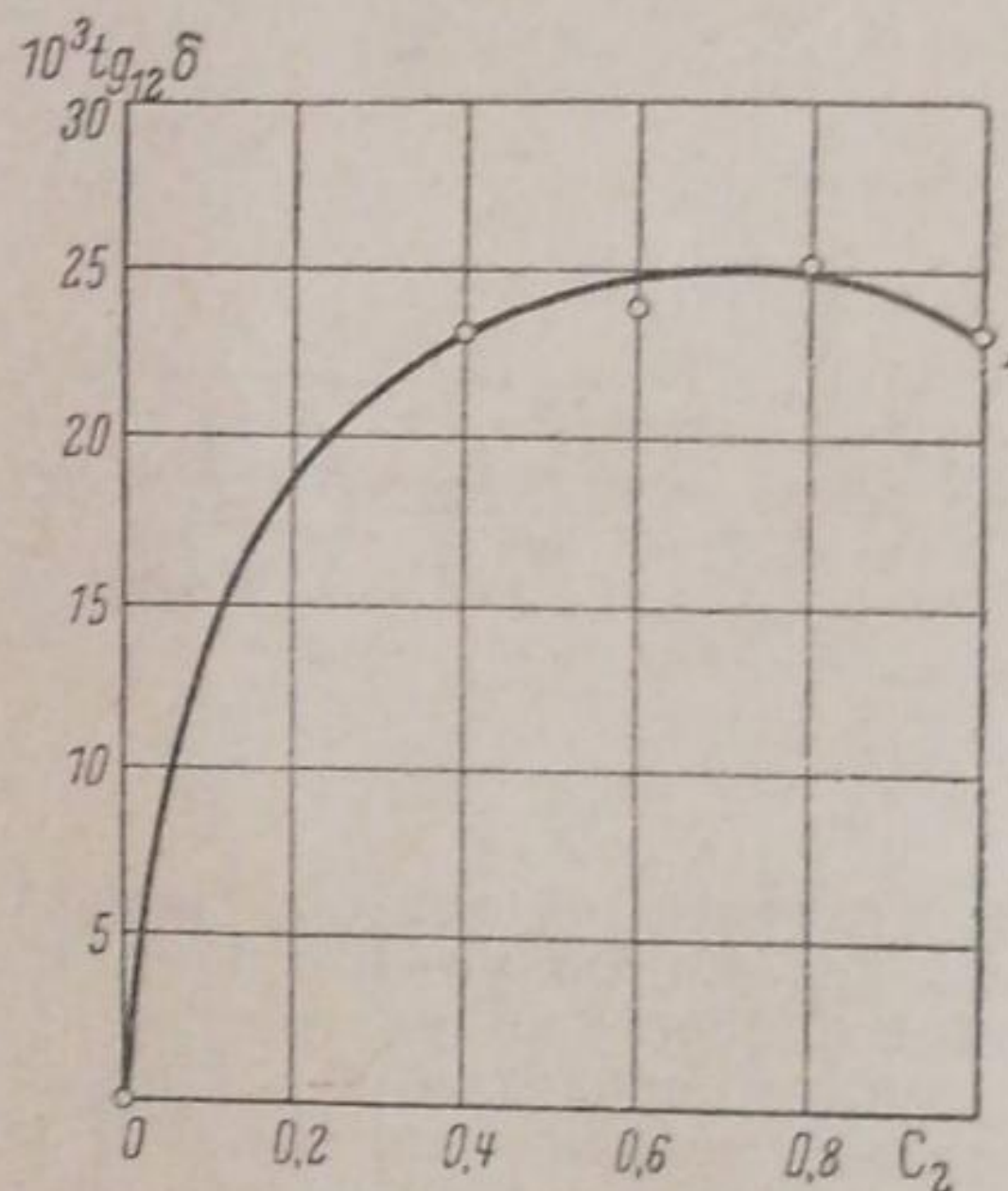


Рис. 3а

### Обсуждение результатов

Если сравнить кривые, полученные для тангенса угла потерь смесей ( $\text{tg}_{12}\delta$ ) бензол-этиловый спирт и бензол-нитробензол с кривыми молекулярной поляризации  $P_{12}$  для этих же смесей<sup>2</sup>, то видно, что эти кривые аналогичны. Следовательно, можно считать, что тангенс угла дипольных потерь пропорционален молекулярной поляризации. Так как бензол не имеет дипольных потерь, то, следовательно, полученные данные характеризуют только растворенное вещество. Но эти данные несравнимы, так как количество полярного вещества в единице объема разное. Для идеальных, неассоциированных жидкостей можно считать, что диэлектрические потери пропорциональны числу молекул данной жидкости. Поэтому тангенс угла потерь смеси  $\text{tg}_{12}\delta$  можно представить в виде суммы

$$\text{tg}_{12}\delta = \gamma_2 \text{tg}_2\delta + \gamma_1 \text{tg}_1\delta \quad (6)$$

где  $\gamma_2$  и  $\gamma_1$  — содержание компонентов смеси, выраженное в долях моля, а  $\text{tg}_1 \delta$  и  $\text{tg}_2 \delta$  — тангенсы углов потерь обоих компонентов.

В тех случаях, когда один из компонентов смеси является неполярным, второй член суммы пропадает, так как  $\text{tg}_1 \delta$  неполярного вещества равен нулю. Поэтому при помощи уравнения (6) можно вычислить тангенс угла потерь полярного компонента, если  $\text{tg}_{12} \delta$  определен экспериментально. В этом случае

$$\text{tg}_2 \delta = \frac{1}{\gamma_2} \text{tg}_{12} \delta. \quad (7)$$

Результаты расчетов по этому уравнению представлены в табл. 2.

На рис. 4 представлены полученные таким образом значения  $\text{tg}_2 \delta$  для этилового спирта (кривая 1) и нитробензола (кривая 2) как функции концентрации в процентах. Пунктирными линиями показаны экстраполяции кривых до бесконечно большого разбавления. Кривая  $\text{tg}_2 \delta = f(c)$  для этилового спирта проходит через максимум;  $\text{tg}_2 \delta$  при бесконечном разведении равен  $61 \cdot 10^{-3}$ . Как видно,  $\text{tg}_2 \delta$  при  $C=0$  больше  $\text{tg}_2 \delta$  при  $C=100\%$ .

Кривая, дающая зависимость  $\text{tg}_2 \delta$  от концентрации для нитробензола, монотонно падает;  $\text{tg}_2 \delta$  при бесконечном разведении равен  $210 \cdot 10^{-3}$ .

Из уравнения Дебая для молекулярной поляризации полярной жидкости в переменном электрическом поле легко получается следующее соотношение:

$$\text{tg} \delta = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_0) x}{\epsilon_1 + \epsilon_0 x^2}, \quad (8)$$

где  $x = \frac{\epsilon_1 + 2}{\epsilon_0 + 2} \omega \cdot \tau$ ;  $\omega$  — угловая частота электрического поля,  $\tau$  — время релаксации полярной жидкости,  $\epsilon_1$  — статическая диэлектрическая постоянная при  $\omega=0$ ,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная при высокой частоте. В этом уравнении  $\epsilon_0$  можно заменить с достаточной степенью точности квадратом показателя преломления.

При помощи уравнения (8) нами было вычислено время релаксации этилового спирта и нитробензола в зависимости от концентрации. В табл. 3 и 4 представлены необходимые данные для вычисления времени релаксации. Параллельно с экспериментальными данными для смесей даны также вычисленные нами из этих данных соответствующие величины для полярного компонента (этилового спирта и нитробензола). Статическая диэлектрическая постоянная растворенного вещества рассчитывалась по формуле Зильберштейна:

$$\epsilon_{12} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \epsilon_2 + \frac{V_1}{V_1 + V_2} \epsilon_1$$

Таблица 2

Концентрация $C_2$ в %	$10^3 \text{tg}_2 \delta$ этиловый спирт в бензоле; $t=20^\circ$	$10^3 \text{tg}_2 \delta$ нитробензол в бензоле; $t=16^\circ$
10	66,22	—
20	73,12	146,87
30	78,10	—
40	81,43	77,44
50	73,00	—
60	62,69	49,23
70	55,49	—
80	49,68	35,13
90	45,52	—
100	42,70	23,10

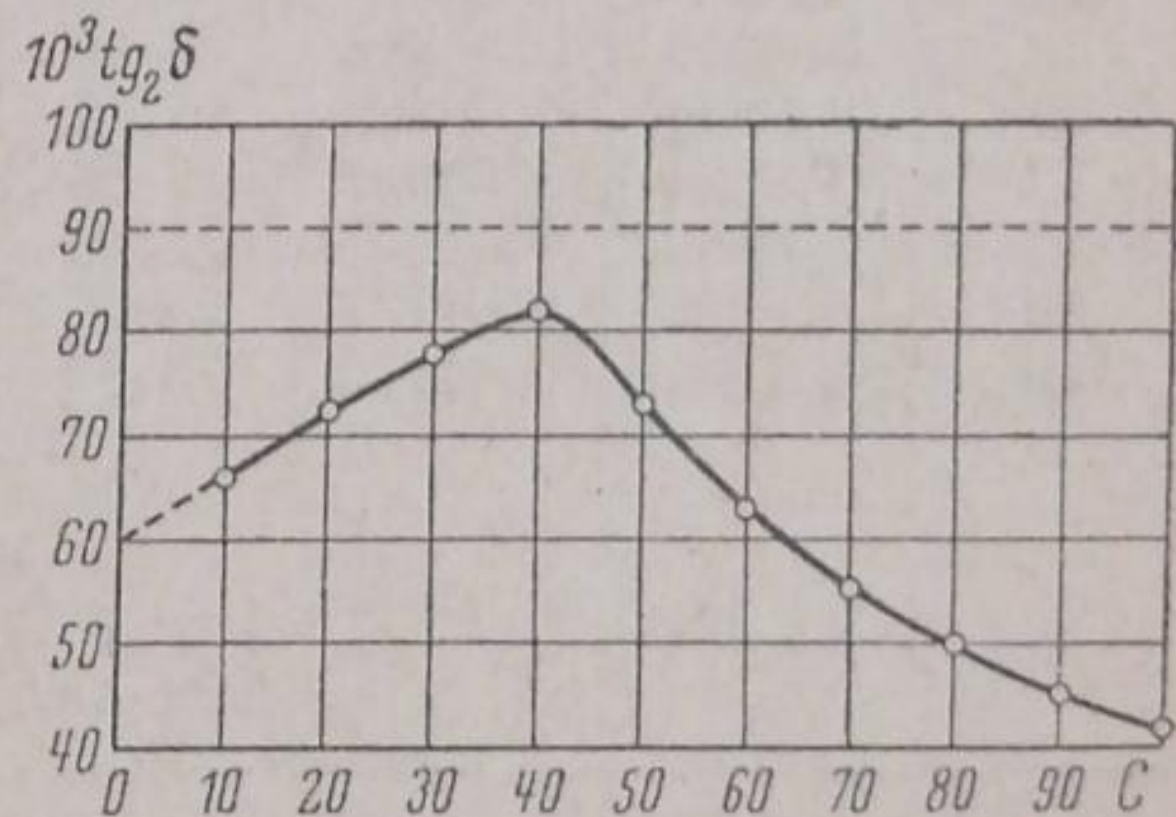


Рис. 4

или

$$\epsilon_{12} = \frac{P/d_1}{100/d_m} \epsilon_2 + \frac{100-P}{100} \frac{d_2}{d_m} \epsilon_1,$$

где  $\epsilon_{12}$  — диэлектрическая постоянная смеси,  $\frac{V_2}{V_1+V_2}$  и  $\frac{V_1}{V_1+V_2}$  — объемные доли компонентов,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — диэлектрические постоянные компонентов,  $P$  — процент вещества,  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_m$  — плотности компонентов и смеси.

Последняя формула экспериментально была подтверждена работами Добросердова<sup>3</sup>. Если считать диэлектрическую постоянную неполярного компонента (бензола) не зависящей от концентрации, можно определить  $\epsilon_2$  полярного компонента, так как диэлектрическая постоянная смеси  $\epsilon_{12}$  известна. Формула Зильберштейна верна, если объемы компонентов аддитивны ( $V_1 + V_2 = V_{12}$ ), в противном случае надо вводить поправку. Для вычисления времени релаксации эти поправки были весьма несущественны.

Таблица 3

Этиловый спирт—бензол;  $t = 20^\circ$ 

Концентрация $C_2$ в %	$d_{12}$	$\eta_{12}$	$\epsilon_{012}$	$\epsilon_{02}$	$n_{12}$	$n_2$	$\tau \cdot 10^{10}$	$r \cdot 10^8 \text{ см}$
10	0,8665	0,00675	4,30	20,68	1,48740	1,37640	2,2	4,7
20	0,8597	0,00686	6,50	21,64	1,47417	1,37123	2,1	4,6
30	0,8502	0,00721	8,60	21,84	1,45403	1,35190	2,2	4,4
40	0,8425	0,00778	10,80	22,23	1,43900	1,35147	2,2	4,5
50	0,8358	0,00844	13,10	22,70	1,42513	1,35172	2,0	4,2
60	0,8294	0,00893	15,50	23,40	1,41183	1,35243	1,7	3,9
70	0,8224	0,00957	18,00	23,80	1,39980	1,35314	1,5	3,6
80	0,8166	0,01053	20,60	24,39	1,38403	1,35500	1,2	3,4
90	0,8001	0,01137	23,20	25,21	1,37453	1,35836	1,2	3,2
100	0,7897	0,01210	25,80	25,80	1,36243	1,35243	1,2	3,2

Таблица 4

Нитробензол—бензол;  $t = 16^\circ$ 

Концентрация $C_2$ в %	$d_{12}$	$\eta_{12}$	$\epsilon_{012}$	$\epsilon_{02}$	$n_{12}$	$n_2$	$\tau \cdot 10^{10}$	$r \cdot 10^8 \text{ см}$
20	0,9306	0,00742	5,5	23,31	1,5147	1,5737	4,68	5,83
40	0,9908	0,00836	9,5	24,12	1,5247	1,5611	2,60	4,60
60	1,025	0,00996	16,7	30,66	1,5355	1,5899	1,17	3,3
80	1,125	0,01287	24,1	31,50	1,5453	1,5581	0,84	2,7
100	1,206	0,01970	37,9	37,9	1,5541	1,5541	0,44	1,9

Коэффициенты оптического преломления для полярных компонентов вычислялись по формуле Лоренца-Лоренца:

$$\frac{n^2_m - 1}{n^2_m + 2} \cdot \frac{100}{d_m} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{100 - P}{d_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{P}{d_2}.$$

Однако для нахождения времени релаксации последнего преломления можно и не делать. Для этого мы можем использовать коэффициент преломления чистого вещества. Результаты при это-

э-  
ма

мало отличались от результатов, полученных путем вычисления по формуле Лоренца-Лоренца.

При помощи формулы (8) можно определить время релаксации полярных молекул при условии, что отсутствует взаимодействие между молекулами. Этому условию удовлетворяют бесконечно разбавленные растворы, если растворитель неполярен. Подставляя в уравнение (8) соответствующие величины, полученные путем экстраполяции до бесконечного разбавления, и решая квадратное уравнение относительно времени релаксации  $\tau$ , получаем два корня последнего. Какой из этих корней соответствует истинному времени релаксации, можно определить путем вычисления радиуса молекул при бесконечном разведении. Очевидно, что радиусы молекул при бесконечном разведении соответствуют радиусам в парообразном состоянии. Время релаксации для этилового спирта при  $20^\circ$  и бесконечном разведении получилось:  $\tau = 1,80 \cdot 10^{-10}$ , а для нитробензола при  $16^\circ$   $\tau_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}$ . Мы приводим только одно значение  $\tau$ , которое дает правильное значение радиуса молекул. Вообще говоря, для исследования молекулярной ассоциации не так важно, какой из этих корней является истинным, а важно изменение этих величин с изменением концентрации.

Радиусы молекул рассчитывались по формуле:

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT} \quad (9)$$

Формула эта является приближенной, так как выведена из предположения, что молекулы имеют шарообразную форму и что формула Стокса для вращения шара в вязкой среде применима к частицам порядка величины молекул. Для бесконечно большого разведения этилового спирта и нитробензола радиусы, вычисленные по вышеуказанной формуле, получились соответственно:  $4,5 \cdot 10^{-8}$  и  $7 \cdot 10^{-8}$  см.

В табл. 3 и 4 приведены результаты вычисления времени релаксации  $\tau$  и радиусов молекул  $r$  в зависимости от концентрации, а также необходимые для такого расчета данные: 1) плотность смесей  $d_{12}$ , 2) вязкость смесей  $\eta_{12}$ , 3) значение диэлектрических постоянных смесей на постоянном токе  $\epsilon_{012}^4$ , 4) статические диэлектрические постоянные растворенных веществ  $\epsilon_{02}$ , 5) коэффициенты преломления смесей  $n_{12}$ , 6) коэффициенты преломления растворенного вещества  $n_2$ .

При расчете радиусов молекул в формулу (9) подставлялась вязкость раствора, а не чистого растворителя, так как этим отчасти учитывается взаимодействие между молекулами.

Рассматривая изменение тангенса угла потерь полярных веществ  $\text{tg}_2 \delta$ , а также изменение времени релаксации и радиусов полярных молекул с концентрацией раствора, можно сделать заключение о характере ассоциации молекул. В случае этилового спирта тангенс угла потерь вначале растет, но время релаксации и радиус молекул меняются очень мало. Это объясняется тем, что при небольших концентрациях (до 40%) молекулы находятся достаточно далеко друг от друга, поэтому

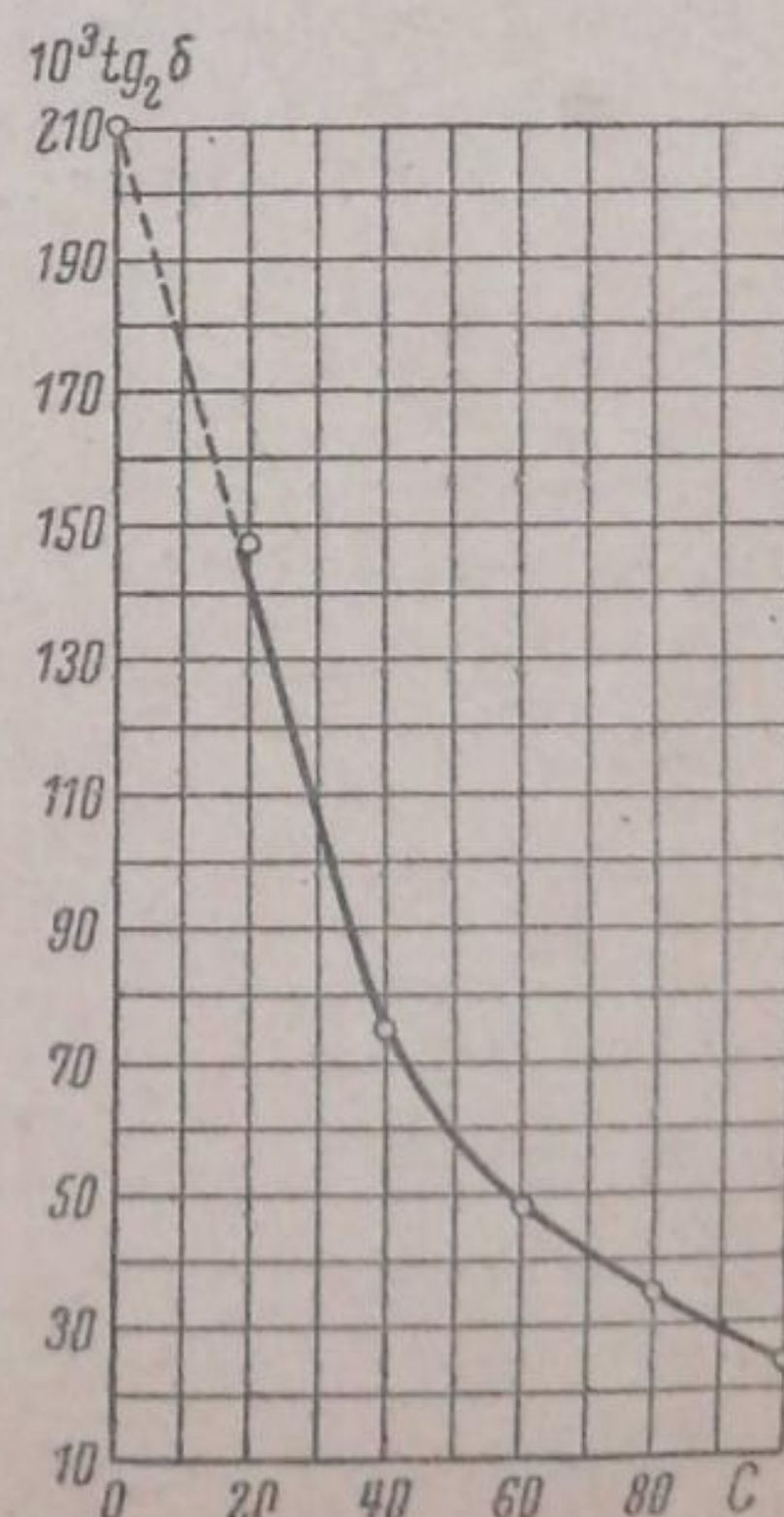


Рис. 5

притяжение между ними невелико. Тангенс угла потерь растет вследствие того, что при сближении молекул притяжение молекул возрастает. Это можно рассматривать как эффект возрастания вязкости, так как внутреннее поле, под действием которого находится молекула, меньше внешнего, существующего между обкладками конденсатора. При достаточно больших концентрациях тангенс угла потерь начинает падать. Время релаксации и радиусы молекул также уменьшаются. Это объясняется тем, что расстояния между молекулами убывают, притяжение между молекулами вследствие наличия внутреннего электрического поля сильно возрастает. Свобода вращения молекул ограничивается до некоторой степени, и, следовательно, потери должны убывать. Поэтому нет необходимости предполагать, что радиусы растворенных молекул изменяются.

В случае нитробензола потери монотонно падают с концентрацией. Это объясняется тем, что при больших концентрациях вследствие наличия сильного внутреннего поля ( $\mu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 3,95 \cdot 10^{18}$  cgs E, а  $\mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,70 \cdot 10^{18}$  cgs E<sup>5</sup>) свобода вращения молекул ограничивается. Кривая для спирта является более общей, чем для нитробензола. В случае нитробензола наблюдается частный случай кривой потерь.

Время релаксации полярных молекул можно рассчитать иначе. Из уравнения Эйнштейна для вязкости  $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \cdot 4/3 \pi r^3 \cdot n)$  находим, что

$$\Delta\eta' = \frac{10}{3} \pi r^3 \eta, \quad (10)$$

где  $\Delta\eta'$  — изменение вязкости раствора при добавлении одной растворенной молекулы.

Решая уравнение (9) и (10) совместно, находим:

$$\tau = \frac{6\Delta\eta'}{5kT}. \quad (11)$$

Таким образом, для расчета времени релаксации необходимо знать прирост макроскопической вязкости. Прирост вязкости вследствие растворения одной молекулы рассчитывался на основе наших экспериментальных данных по вязкости смесей. Результаты расчета времени релаксации и радиусов молекул для смесей нитробензола и этилового спирта с бензолом приведены в табл. 5.

Таблица 5

Вязкость бензола  $\eta_0^{20^\circ} = 0,00642$  и  $\eta_0^{16^\circ} = 0,00645$ 

Концентрация $C_2$ в %	Этиловый спирт в бензоле; $t = 20^\circ$				Нитробензол в бензоле; $t = 16^\circ$			
	$\eta_{12}$	$\Delta\eta' \cdot 10^5$	$\tau \cdot 10^{11}$	$r \cdot 10^8 \text{ см}$	$\eta_{12}$	$\Delta\eta' \cdot 10^3$	$\tau \cdot 10^{11}$	$r \cdot 10^8 \text{ см}$
10	0,00675	33,0	0,86	1,6	—	—	—	—
20	0,00686	44,0	0,58	1,4	0,00742	0,97	3,3	2,5
30	0,00721	85,7	0,76	1,6	—	—	—	—
40	0,00778	136,0	0,92	1,7	0,00836	1,91	3,0	2,5
50	0,00844	202,0	1,10	1,8	—	—	—	—
60	0,00893	251,0	1,14	1,8	0,00996	3,51	3,5	2,6
70	0,00957	315,0	1,24	1,8	—	—	—	—
80	0,01053	411,0	1,43	1,9	0,01287	6,42	4,4	2,8
90	0,01137	495,0	1,56	2,0	—	—	—	—

Сравнивая эти данные с данными, рассчитанными из диэлектрических потерь, видно, что в последнем случае радиусы в два раза больше. Рентгенографические исследования дают для спирта значе- ние радиуса  $\sim 2 \cdot 10^{-8}$  см, для нитробензола  $\sim 3,5 \cdot 10^{-8}$  см.

Таким образом, радиусы, рассчитанные по формуле (11), лучше совпадают с данными других методов. Такое расхождение двух ме- тодов расчета, повидимому, можно объяснить тем, что полярная группа расположена в конце молекулы, поэтому при вращении такой молекулы в электрическом поле она будет описывать круг, радиус которого будет равен диаметру молекулы<sup>1)</sup>. Исследования нами молекулы имеют размеры по «длине» и «ширине», примерно, одинаковые, поэтому их можно рассматривать как шары. Этим и объясняется достаточно хорошее согласие рентгенографических данных с данными, рассчитанными по формуле (11), наличие диполь- ного момента по которой не учитывается.

### Выводы

1. Разработан точный метод определения тангенса угла диполь- ных потерь диэлектриков.
2. Найдено, что тангенс угла потерь смесей этиловый спирт — бензол и нитробензол — бензол изменяется с концентрацией так же, как и молекулярная поляризация.
3. Найдена формула для расчета времени релаксации, в которую входят только макроскопическая вязкость и температура.
4. Сравнение радиусов молекул, рассчитанных по последней формуле с радиусами, рассчитанными из диэлектрических потерь, позволяет заключить о характере вращения молекул в переменном электрическом поле.

Москва  
Нефтяной институт  
им. акад. И. М. Губкина  
Лаборатория физической и коллоидной химии

Поступило в редакцию  
22 июня 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Mizushima, Bull. Chem. Soc. Japan, 1, 47, 83, 115, 143, 163, 1926; Physik. Z. 28 418, 1927; Paper Inst. Phys. and Chem. Res. Tokyo, 9, 209, 1928.
2. R. Sanger, Physik. Z. 27, 165, 1926.  
П. Дебай, Полярные молекулы, 64, ГНТИ, 1931.
3. Добросердов, ЖРФХО, отд. хим., 44, 679, 1912.
4. Техн. Энцикл., Справ. физ., хим. и техн. величин, 4.
5. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, 254, 261, ОНТИ, 1937

<sup>1)</sup> При движении молекул в вязкой среде существенное значение будут иметь только силы трения. Центр вращения будет смещен в ту сторону, где трения больше. Очевидно, что силы трения у полярного конца молекулы будут больше, чем у неполярного, поэтому центр вращения будет находиться в той части молекулы, где расположен диполь.