

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СЖИЖЕННЫХ
ГАЗАХ25. МЕТОДИКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ РАСТВОРОВ В СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ.
СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ (В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ) РАСТВОРОВ НИТРО-
И АЗОСОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич

В предыдущей работе¹ было показано, что состояние индикатора в растворе закономерно зависит от кислотно-основных свойств индикатора и растворителя. Было также указано на сходство между протонными кислотами и апротонными кислотоподобными соединениями¹).

Выводы и предположения, высказанные в названной работе, в основном базировались на визуальных наблюдениях окраски растворов индикаторов. С целью проверки и дальнейшего развития этой работы мы сочли необходимым перейти к спектрофотометрическим измерениям.

Приступая к измерению спектров поглощения растворов в сжиженных газах, можно было констатировать отсутствие достаточно удовлетворительной методики.

В литературе не удалось найти описания кюветы с плоскопараллельными окошками, пригодной для измерений с растворами в сжиженных газах под давлением. Для измерений же полуколичественного характера при комнатной температуре пользовались³⁻⁶ запаянными стеклянными или кварцевыми трубками. При низких температурах трубки помещались в дьюар с охлаждающей смесью или же непосредственно заполняли дьюар испытуемым раствором⁷⁻⁹. Кюветы с плоскопараллельными окошками, предназначенные для измерений при низкой температуре, были описаны Джибсоном и Арго¹⁰ и Гарнером и Гильбе¹¹. Изготовление кюветы Джибсона и Арго очень сложно. В кювете Гарнера и Гильбе плоскопараллельные стекла закреплены посредством гуттаперчи, что в ряде случаев недопустимо.

Можно указать также и другие существенные недостатки обоих методов²).

Ниже описана разработанная нами методика, позволяющая измерять спектры поглощения растворов в сжиженных газах (толщина слоя которых составляет от 3 до 150 мм) в интервале температур от 70 до -70° при заданной и постоянной температуре, в случае необходимости в отсутствии воздуха и следов влаги.

¹) Кислотоподобными мы называем² апротонные соединения, способные участвовать в равновесии с основанием, смещающимся при введении протонной кислоты.

²) Статья Шибя и Иное¹² была нам недоступна, и метод, примененный этими авторами, остался неизвестным.

Методика измерения спектров поглощения

Измерения производились спектрофотометром Кенига — Мартенса. Для работы с сжиженными газами сконструировано несколько типов кювет с плоскопараллельными окошками.

Поляриметрические трубки, описанные ранее¹³, пригодны для измерения (при комнатной температуре) поглощения света слоем жидкости от 25 мм и выше²).

Две такие кюветы, одна с раствором, другая с чистым растворителем (каждая ввинчена в стандартный прибор с вентилем¹⁴) монтируются в специальном металлическом футляре, который может быть помещен на спектрофотометр и предохраняет его и экспериментатора от повреждений в случае взрыва кюветы (рис. 1). Для правильного центрирования окошек кювет в футляре на концы кювет надевают

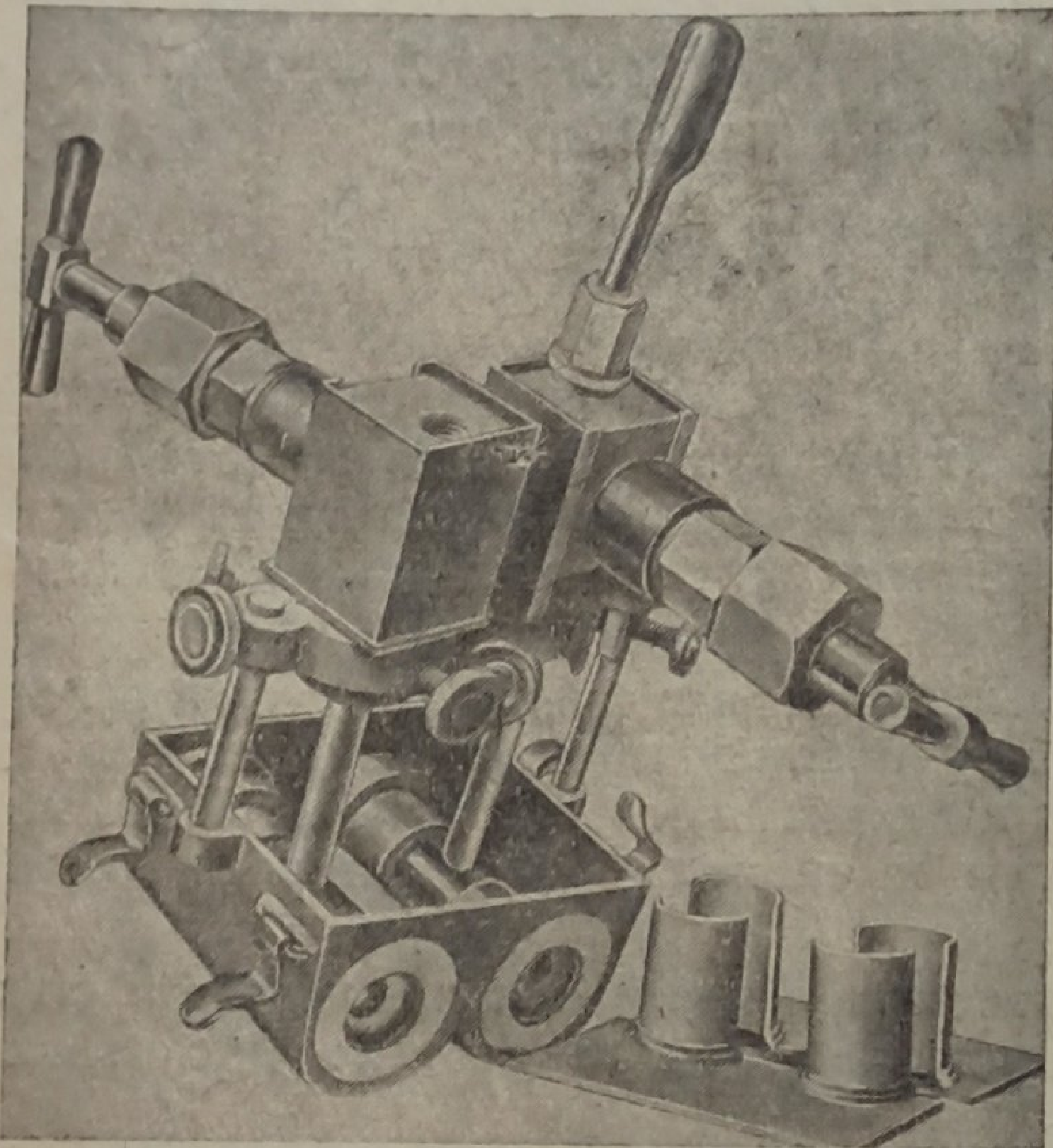


Рис. 1

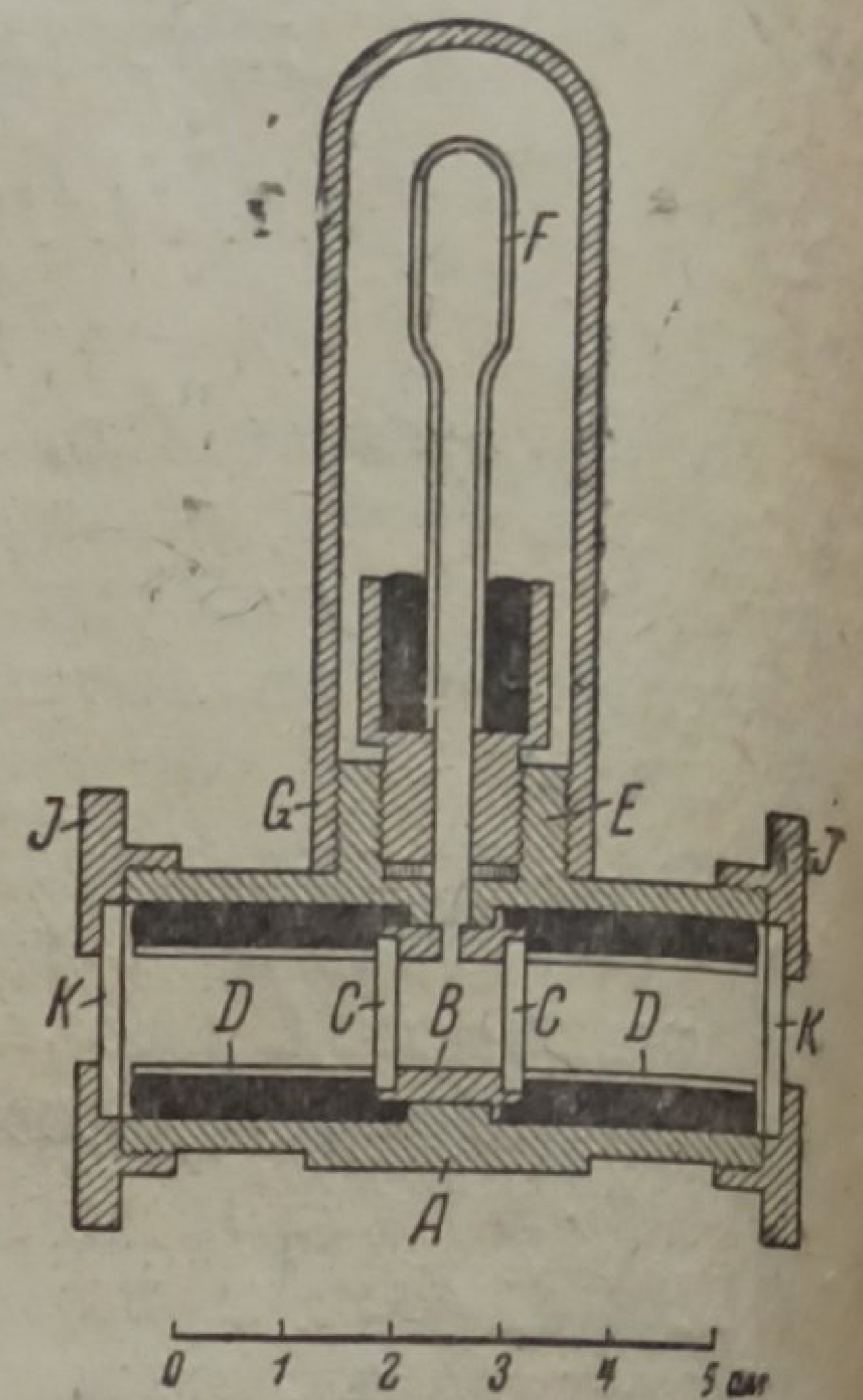


Рис. 2

круглые латунные направляющие, прилегающие к полукруглому дну футляра. Проще, удобнее и безопаснее пользоваться кюветами, подобными изображенной на рис. 2. Отпадает необходимость в металлическом футляре. Кроме того, становится возможным измерение поглощения тонкими слоями жидкости.

Кювета состоит из стальной оболочки *A* с кольцевым выступом внутри (ширина 5 мм). К нему пришлифован полый цилиндр *B*, изготовленный из нержавеющей стали²).

Набор таких цилиндров разной высоты позволяет измерять абсорбцию света слоем жидкости от 3 мм и выше. К основаниям цилиндра прилегают круглые плоскопараллельные стекла *C*, входящие в ободки на концах стального цилиндра. Герметичность достигается при помощи легкоплавкого металлического сплава, заливаемого в зазор между стальной оболочкой и стеклянной трубкой, внутренний диаметр которой (10 мм) равен внутреннему диаметру стального цилиндра. Небольшое отверстие (диаметр 2—3 мм) в последнем совпадает с отверстием в стальной оболочке. Оно находится в центре небольшого отростка *E*, снабженного внутренней и наружной резьбой. В отросток ввинчивают калиброванный пикнометр *F*, содержащий испытуемый раствор, охлажденный ниже температуры кипения. После того как раствор принял комнатную температуру, его переливают в кювету. На наружную резьбу отростка навинчивают латунный чехол *G*, на концы же стальной оболочки навинчивают круглые латунные направляющие *J*, внутри которых вставлены стекла *K*.

¹) Размеры стальных стаканчиков изменены: высота — 20 мм, внутренний диаметр — 20 мм, диаметр отверстия в центре доньшка — 10 мм.

²) Цилиндр можно также изготовить из отрезка стеклянной трубки и просверлить в нем отверстие.

Для измерения спектров поглощения растворов в широком интервале температур (выше и ниже комнатной) сконструирована особая кювета, изображенная на рис. 3. Ее центральная часть *A*, изготовленная из нержавеющей стали, в основном воспроизводит только что описанную кювету. Через промежуточные латунные муфты *B* она соединена с эбонитовыми цилиндрами *C*, ввинченными в трубки *D*, выточенные из красной меди. Отверстие в трубке *D* закрыто круглым стеклом *E*, прижатым к направляющей гайкой *F*. Такое устройство предотвращает залотевание стекол охлажденной кюветы. Для охлаждения (или нагревания) кюветы, заполненной рас-

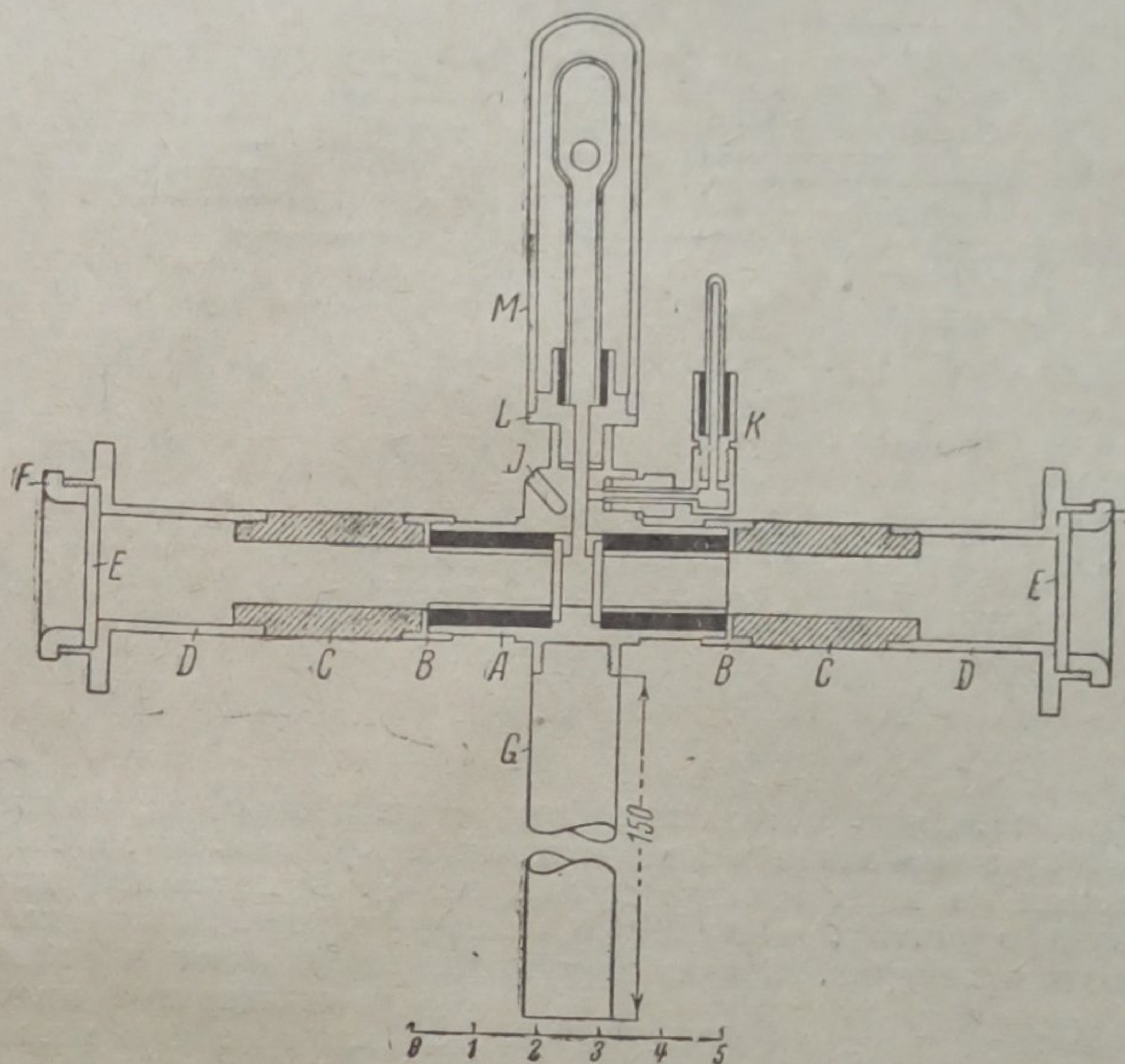


Рис. 3

твором, служит массивный медный стержень *G*, ввинченный в стальную оболочку *A* и погруженный в криостат или термостат. Температура раствора измеряется посредством термодпары (медь — константан), помещенной в отверстие *J*. Деталь *K* служит для того, чтобы создавать в кювете вакуум (см. ниже), и может быть заменена стальной пробкой. Латунный футляр *M* навинчивают на деталь *L* на время измерений при комнатной температуре. При низких температурах все охлажденные части *A*, *B*, *K*, *L*, которые сделаны возможно менее массивными, изолированы от внешнего пространства герметичным эбонитовым футляром с полукруглым дном, не показанным на рис. 3. Для стержня *G* в желобах спектрофотометра просверливают отверстия.

При описанном выше способе заполнения кюветы последняя содержит воздух и следы влаги. В тех случаях, когда это вредит, поступают следующим образом (рис. 4).

В отверстие кюветы *A* ввинчивают стальной тройник *B*, соединенный с пикнометром *C*, содержащим индикатор¹⁾. Через переходную гайку *D* тройник соединяют с системой, состоящей из двух стандартных приборов с вентилем *E* и *G*, соединенных тройником *F*. При открытых вентилях *E* и *G* эвакуируют всю систему, закрывают вентиль *G* и заполняют систему сухим аммиаком под давлением 6—8 ат²⁾. Вновь эвакуируют и заполняют аммиаком, повторяя это несколько раз. После того

¹⁾ Нужное количество индикатора вводят в виде раствора в летучем растворителе, который испаряют в вакууме.

²⁾ Для этой цели систему присоединяют к баллону, заполненному раствором амида калия в жидком аммиаке. Баллон и прибор *G* можно заменить особым прибором с двумя вентилями, как было уже описано¹⁵. Деталь *D* и прибор *E* можно заменить двумя стальными гайками с закрепленной в них стеклянной трубкой (рис. 4, *I*). Ее перепаивают после заполнения пикнометра жидким аммиаком. Для той же цели служит деталь *K*, изображенная на рис. 3.

как система тщательно «промыта» парами аммиака, охлаждают пикнометр и конденсируют в нем аммиак, запирают вентиль *E* и из прибора *E* вывинчивают тройник *F*. Объем раствора в пикнометре устанавливают, выдержав последний в термостате, после чего раствор переливают в кювету.

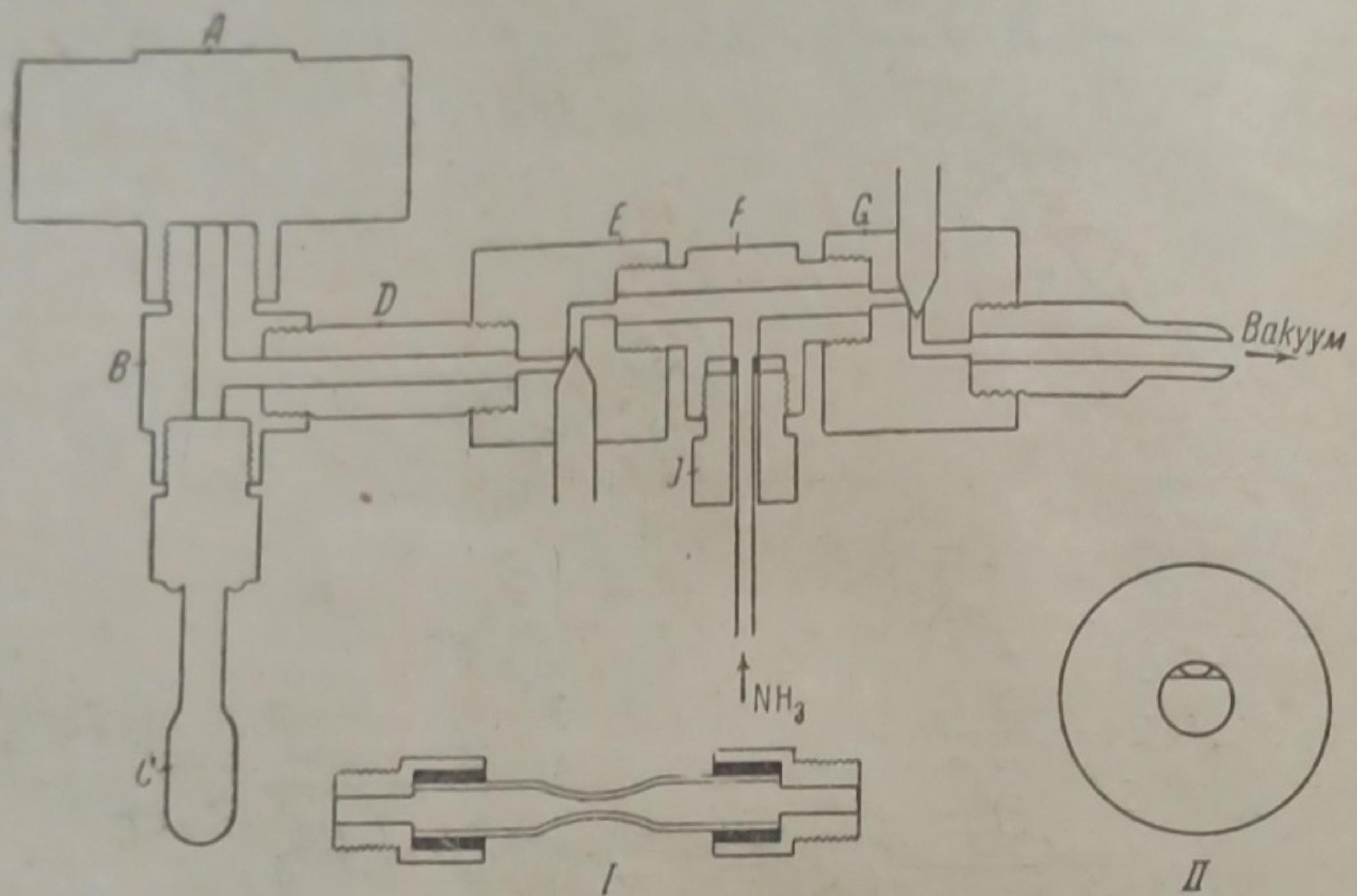


Рис. 4

Перейдем к описанию методики работы с щелочными растворами в жидком аммиаке. Раствор амида калия в жидком аммиаке готовят в стальном сосуде *A*, изготовленном из нержавеющей стали (рис. 5). В последний помещают запаянную стеклянную ампулу, содержащую навеску металлического калия, перегазированного в высоком вакууме. Сосуд герметично заворачивают и далее заворачивают

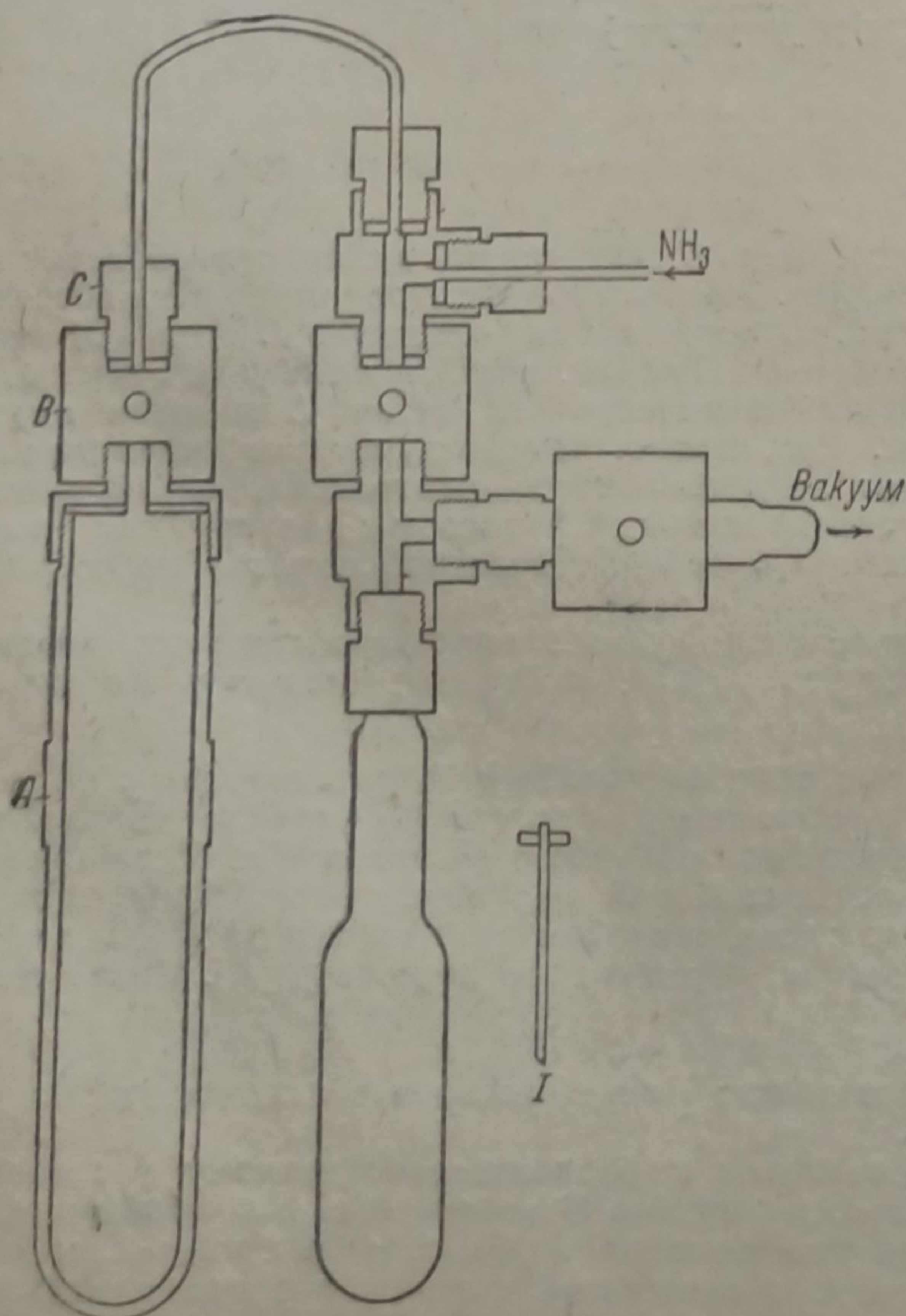


Рис. 5

в стандартный прибор *B*, применяя серебряные прокладки. Удалив из сосуда *A* воздух и влагу, разбивают стеклянную ампулу¹⁾ и перегоняют в сосуд *A* определенное количество жидкого аммиака, предварительно конденсированного в стеклянной колбочке. После этого вывинчивают нипель *C* и на его место вставляют полу иглу, впаянную в стальную шайбочку¹⁵ (рис. 5, *D*). Шайбочку прижимают стальным тройником. В боковое отверстие тройника заворачивается система *D, E, F, G*, которая была уже изображена на рис. 2.

Для того чтобы определить концентрацию раствора амида калия, в нижнее отверстие тройника заворачивают пикнометр. Удалив воздух и влагу и заполнив парообразным аммиаком, в пикнометр вводят раствор амида, вес которого далее определяют (способ работы тот же, что и при титровании растворов¹⁵ в жидком аммиаке). Полностью удалив аммиак, определяют количество амида, оттитровывая щелочь водным раствором кислоты.

¹⁾ Для того чтобы облегчить разбивание ампулы, при монтаже в сосуд *A* кладут стальную гайку.

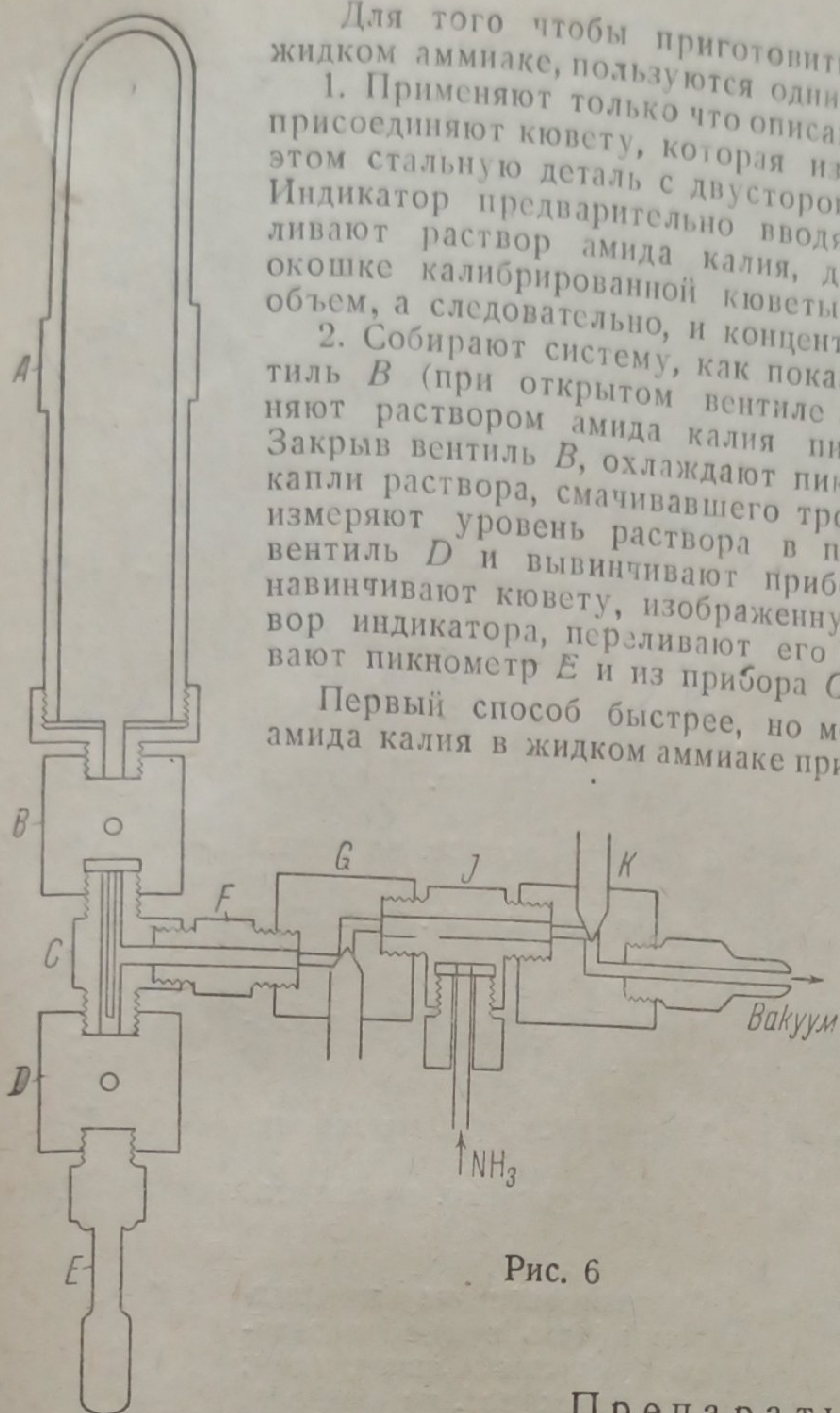


Рис. 6

Препараты

В этой работе мы пользовались препаратами, характеристика которых дана в табл. 1.

Результаты

На рис. 7—16³⁾ изображены спектры поглощения растворов индикаторов, причем на оси абсцисс отложены длины волн ($m\mu$), а на оси ординат — логарифмы молекулярного коэффициента поглощения ($\lg \epsilon$), где

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{\lg \alpha_2 - \lg \alpha_1}{cd}$$

где α_1 и α_2 — углы, отсчитанные на спектрофотометре при положении раствора слева и справа относительно растворителя; c — концентрация раствора индикатора в молях; d — толщина слоя в сантиметрах.

¹⁾ Каждый раз, прежде чем в систему вводят раствор амида калия, систему эвакуируют, «промывают» и заполняют парообразным аммиаком.

²⁾ При низкой температуре раствор обесцвечивается. Сравните работу Огга Лейтона и Бергштрама¹⁰.

³⁾ В подписях под рисунками концентрации растворов индикаторов приводятся в скобках.

Для того чтобы приготовить щелочной раствор индикатора в жидком аммиаке, пользуются одним из следующих двух способов:

1. Применяют только что описанную систему, но вместо пикнометра присоединяют кювету, которая изображена на рис. 2, используя при этом стальную деталь с двусторонней наружной резьбой (D на рис. 4). Индикатор предварительно вводят в кювету и по каплям приливают раствор амида калия, доводя его уровень до метки на окошке калиброванной кюветы (рис. 4, II). Таким образом знают объем, а следовательно, как показано на рис. 6. Приоткрывая вентиль B (при открытом вентиле D и закрытом вентиле G), заполняют раствором амида калия пикнометр, содержащий индикатор. Закрыв вентиль B , охлаждают пикнометр. При этом в него стекают капли раствора, смачивавшего тройник C и прибор D . В термостате измеряют уровень раствора в пикнометре, после чего закрывают вентиль D и вывинчивают прибор B с сосудом A . На его место навинчивают кювету, изображенную на рис. 2. Перемешивают раствор индикатора, переливают его в кювету¹⁾, после чего вывинчивают пикнометр E и из прибора G вывинчивают тройник J .

Первый способ быстрее, но менее точен, чем второй. Раствор амида калия в жидком аммиаке при комнатной температуре окрашен в светложелтый цвет²⁾. Поэтому при измерении щелочной раствор индикатора сравнивают не с чистым растворителем, а с раствором амида калия, которым пользовались, когда готовили раствор индикатора.

С целью проверки точности работы мы измерили спектр поглощения стандартного раствора ($1 N K_2CrO_4 + CuSO_4$ в $2 N$ водном растворе аммиака), предложенного для этой цели Вейгертом¹⁷, причем результаты совпали с литературными.

Таблица 1

Название	Фирма	Очистка	$T_{пл}^{\circ}C$
<i>p</i> -динитробензол	Истман	1 раз перекрист. из спирта	172
1,3,5-тринитробензол	Френкель— Ландау	«Чистейший»	—
<i>o</i> -нитрофенол	Кальбаум	Для аналитических целей	45
<i>m</i> -нитрофенол	»	«Индикатор»	96
<i>p</i> -нитрофенол	»	Для аналитических целей	113—114
<i>p</i> -нитроанизол	Истман	1 раз перекрист. из спирта	51
Пикриновая кислота	Кальбаум	1 раз перекрист. из воды	123
<i>o</i> -нитранилин	»	2 раза перекрист. из спирта	72
<i>m</i> -нитранилин	—	3 раза перекрист. из воды	114
<i>p</i> -нитранилин	—	2 раза перекрист. из спирта и воды	148
<i>o</i> -нитрометиланилин	Синтезиро- ван ¹⁸	Метилацетамид 4 раза пе- рекрист. $T_{пл} 100-101^{\circ}$	55
<i>m</i> -нитрометиланилин	Истман	1 раз перекрист. из спирта	65
<i>p</i> -нитродиметилани- лин	»	1 раз перекрист. из спирта	59—60
<i>p</i> -нитродиметилани- лин	Синтезиро- ван ⁹	Синтезирован из диметил- анилина (Кальбаум), обработан- ного уксусным ангидридом; 5 раз перекрист. из бензола, 1 раз из смеси спирта с во- дой	164—164,3
<i>m</i> -нитро- <i>p</i> -толуидин	—	2 раза перекрист. из вод- ного спирта	117
2,4-динитранилин	—	—	—
Азоксибензол	Синтезиро- ван ²⁰	4 раза перекрист. из спирта	36
Азобензол	Кальбаум	1 раз перекрист. из спирта	65
<i>p</i> -аминоазобензол	»	5 раз перекрист. из бензола	125
<i>p</i> -диметиламиноазо- бензол	»	2 раза перекрист. из спирта	117
Бензол-азо- α -нафтил- амин	»	«Индикатор»	123
Фенолфталеин	»	«Индикатор»	—

Обсуждение результатов

Нитрофенолы. Спектры поглощения растворов нитрофенолов в жидком аммиаке близки к спектрам поглощения их растворов в водной щелочи. В обоих случаях окраска вызвана образованием иона нитрофенолята. Ввиду того что в видимой области спектра лежат концы абсорбционных кривых, полное сравнение и окончательные выводы можно будет сделать только на основании измерений в ультрафиолете. То же справедливо для аналогичных растворов нитранилинов и азосоединений (рис. 11, 12, 13, 14).

В то время как растворы *o*- и *p*-нитрофенола в жидком аммиаке устойчивы, раствор *m*-нитрофенола сравнительно быстро изменяется с течением времени. Так, точки для раствора *p*-нитрофенола, постоявшего 48 час., ложатся на кривую, полученную для свежеприготовленного раствора (рис. 7, кривые 11, 12). Интенсивность же раствора *m*-нитрофенола в жидком аммиаке быстро возрастает и, по видимому, через некоторое время становится постоянной (рис. 8, кривые 4 и 5, 6).

Согласно качественным наблюдениям окраска раствора *p*-нитрофенола в жидком аммиаке изменяется при добавлении значительного количества амида калия. Одновременно выпадает осадок, количество которого постепенно уменьшается, в то время как интенсивность окраски раствора возрастает.

Как видно из рис. 7 (кривые 4 и 5, 6, 7), спектр поглощения раствора *o*-нитрофенола в 0,001 *N* и даже 0,01 *N* растворе KNH_2 в жидком аммиаке близок к спектру поглощения раствора этого индикатора в чистом растворителе и не изменяется во времени.

Спектр поглощения *m*-нитрофенола в 0,01 *N* растворе амида калия характеризуется максимумом в области $\lambda=512-527$ $\text{m}\mu$ (рис. 8, кривая 7). Сравнительно быстрое изменение окраски раствора с течением времени заметно уже на-глаз, тогда как спектр поглощения *o*-нитрофенола в 0,001 *N* растворе амида калия слабо изменяется даже через сутки.

Изменение окраски растворов нитрофенолятов аммония в жидком аммиаке при добавлении амида калия мы объясняли¹ образованием соединений между основанием и нитрогруппой, играющей роль кислоты.

Растворы пикриновой кислоты в жидком аммиаке и в водной щелочи поглощают в одной и той же области спектра (рис. 9, кривые 1, 2 и 4, 6, 8). Это обстоятельство очень интересно, потому что не только тринитробензол, но и *m*-динитробензол¹¹ растворя-

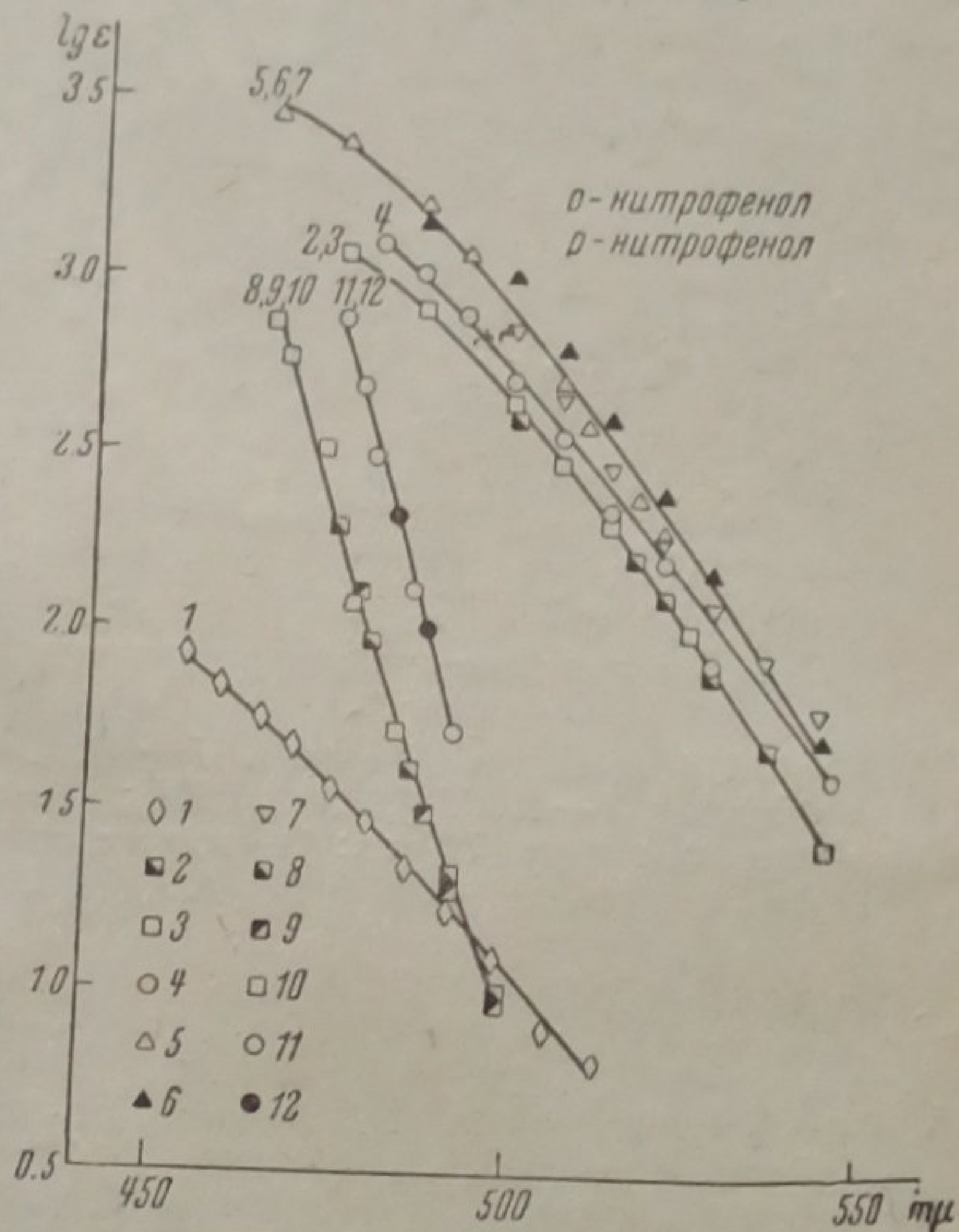


Рис. 7. *o*-нитрофенол. 1—вода (0,0026); 2— KOH 0,1 *N* (0,0005); 3— KOH 1,0 *N* (0,0035); 4—жидкий NH_3 (0,0029); 5— KNH_2 0,001 *N* (0,0012); 6— KNH_2 0,001 *N* (0,0034); 7— KNH_2 0,01 *N* (0,0033); *p*-нитрофенол. 8— KOH 0,1 *N* (0,0009); 9— KOH 1,0 *N* (0,0009); 10— KOH 1,0 *N* (0,0029); 11— NH_3 (0,0029); 12— тот же опыт через 48 час.

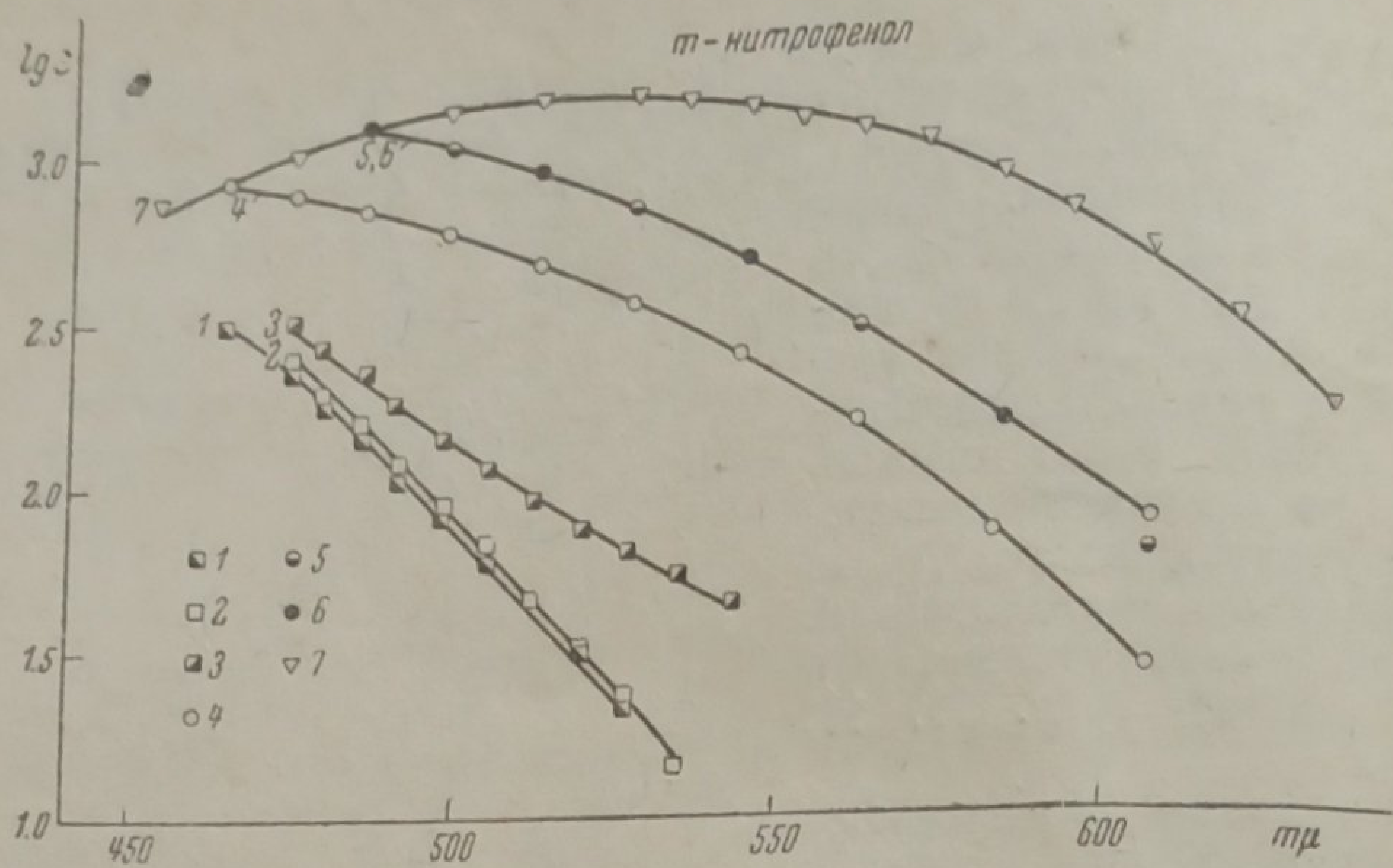


Рис. 8. *m*-нитрофенол. 1 — КОН 0,1 N (0,0006); 2 — КОН 1,0 N (0,0005); 3 — КОН 3,0 N (0,0005); 4 — жидкий NH₃ (0,0029); 5 — тот же опыт через 18 час.; 6 — тот же опыт через 30 час.; 7 — KNH₂ 0,01 N (0,0029)

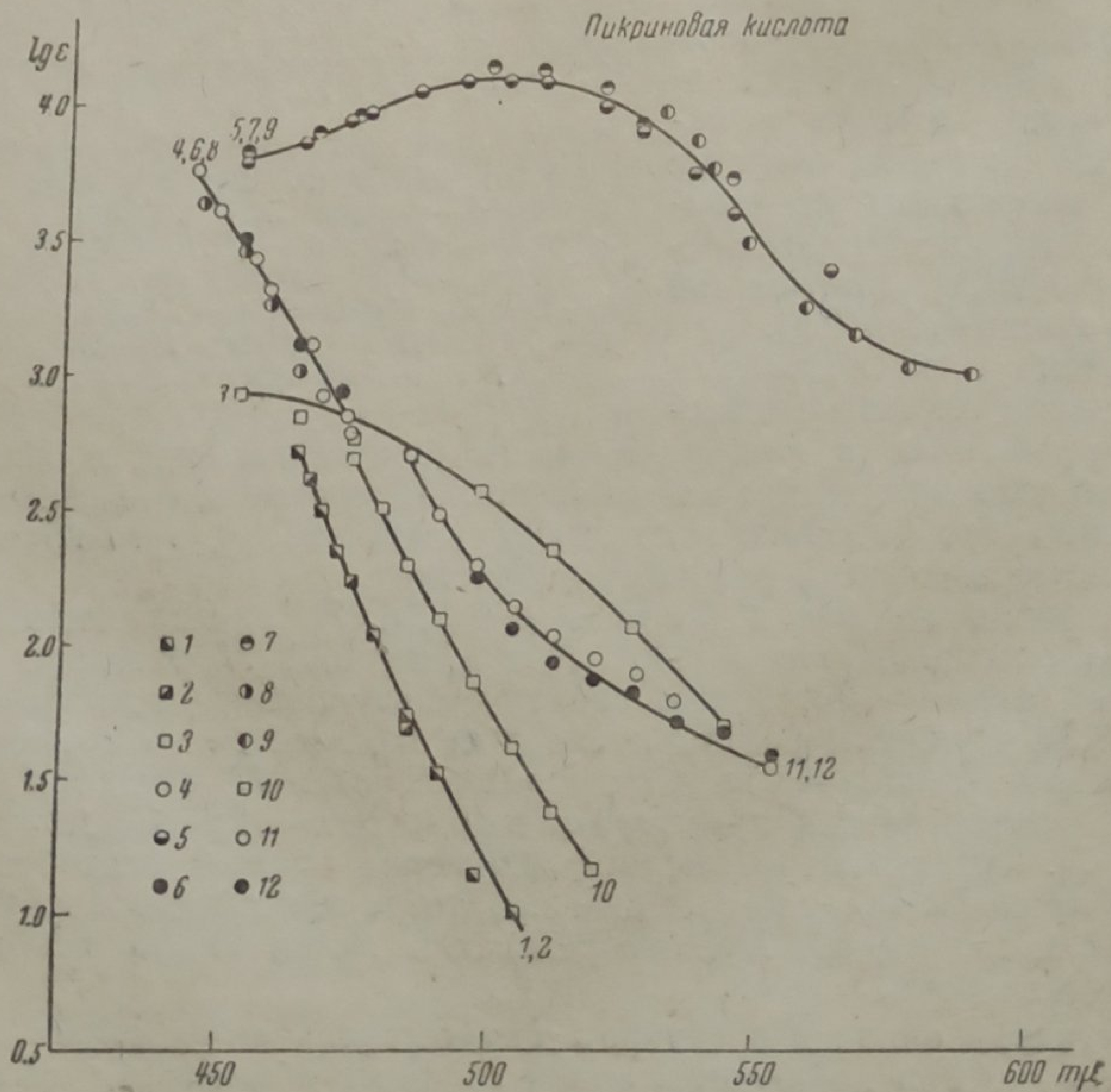


Рис. 9. Пикриновая кислота. 1 — КОН 0,1 N (0,0005); 2 — КОН 0,1 N (0,0005); 3 — КОН 5,0 N (0,0026); 4 — жидкий NH₃ при 20° (0,00026); 5 — тот же опыт при -50°; 6 — жидкий NH₃ при 20° (0,0005); 7 — тот же опыт при -50°; 8 — жидкий NH₃ при 20° (0,00026); 9 — тот же опыт при -50°. α-динитрофенол. 10 — КОН 3,0 N (0,00063); 11 — жидкий NH₃ (0,0006); 12 — жидкий NH₃ (0,0006)

ются в жидком аммиаке с образованием раствора, интенсивно окрашенного в фиолетовый цвет. Сохранение окраски, характерной для растворов пикратов, мы рассматриваем, как проявление закономерности, заключающейся в том, что реакция нитрогруппы с основанием затрудняется при наличии в нитросоединении группы (ОН, СООН), способной отдавать протон¹). Изменение окраски раствора пикриновой кислоты в жидком аммиаке при понижении температуры (рис. 9, кривые 4, 6, 8 и 5, 7, 9) мы объясняем тем, что при этих условиях становится устойчивым комплексное соединение, образованное нитрогруппой пикриновой кислоты и молекулой растворителя — основания. Максимум на кривой лежит в области $\lambda = 495\text{—}510\text{ м}\mu$.

Бэли и Райс²⁶ указывают, что спектры поглощения растворов пикриновой кислоты, тринитробензола и тринитроанизола в растворителях с сильно выраженными основными свойствами характеризуются наличием максимума в области $\lambda = 510\text{—}515\text{ м}\mu$. Наши измерения показали, что максимум на кривой охлажденного раствора пикриновой кислоты в жидком аммиаке и максимум на кривой раствора тринитробензола в однонормальной водной щелочи лежат в одной и той же области спектра. Таким образом объяснение, высказанное нами относительно причины изменения окраски раствора пикриновой кислоты в жидком аммиаке при его охлаждении, вполне вероятно.

Нитранилины. Растворы всех изомеров нитранилина, их N- и N₁N-метилированных производных в жидком аммиаке поглощают свет в одной и той же области видимой части спектра. Интенсивность поглощения света растворами метилированных производных нитранилинов в жидком аммиаке в противоположность растворам нитранилинов заметно изменяется с течением времени. Сравним, например, кривые, полученные при измерении свежеприготовленного раствора и того же раствора, постоявшего некоторое время: *m*-нитрометиланилин (рис. 13, кривые 7 и 8), *p*-нитрометиланилин (рис. 12, кривые 6, 8 и 7), *p*-нитродиметиланилин (рис. 12, кривые 10, 12 и 11). Сравним также точки на кривой, полученной при измерении раствора *m*-нитранилина (рис. 13, кривые 2, 4 и 3).

Прибавление амида калия резко изменяет характер кривых абсорбции света растворами нитранилинов и N-нитрометиланилина (рис. 11, кривые 4 и 5, 6; 7 и 8; 9 и 10; рис. 12, кривые 3, 4 и 5; 6, 8 и 9). Это изменение мы объясняем образованием калийных солей названных соединений, являющихся сравнительно сильными кислотами в жидком аммиаке^{27,29}. Щелочные соли нитранилинов, нитротолуидинов и их N-метилированных производных известны³⁰. Они окрашены²).

Отметим сходство спектров поглощения щелочных (KNH₂) растворов *o*-нитранилина и *m*-нитро-*p*-толуидина (рис. 11, кривые 5, 6 и 10), у которых нитро- и аминогруппа находятся в *o*-положении.

Максимум на кривых щелочных растворов *o*-, *p*-нитранилина и *m*-нитро-*p*-толуидина приходится на $\lambda = 480\text{—}500\text{ м}\mu$. Максимум на кривой *o*-нитрометиланилина приходится на $\lambda = 520\text{—}550\text{ м}\mu$.

Щелочные растворы нитранилинов устойчивы, тогда как щелочные растворы их N-метилированных производных заметно изменяются во времени. Сравним, например, кривые *p*-нитранилина и *p*-нитродиметиланилина (рис. 12, кривые 13 и 14).

¹) Обоснование этого положения см. в диссертации А. И. Шатенштейна²¹. Фактический материал имеется в работах^{22—25}.

²) Na-соль *o*-нитранилина — коричнево-красная; Na-соль *p*-нитранилина — оранжево-красная; Na-соль *p*-нитроэтиланилина — оранжево-желтая; Na-соль *m*-нитро-*p*-толуидина — коричнево-красная и т. д.

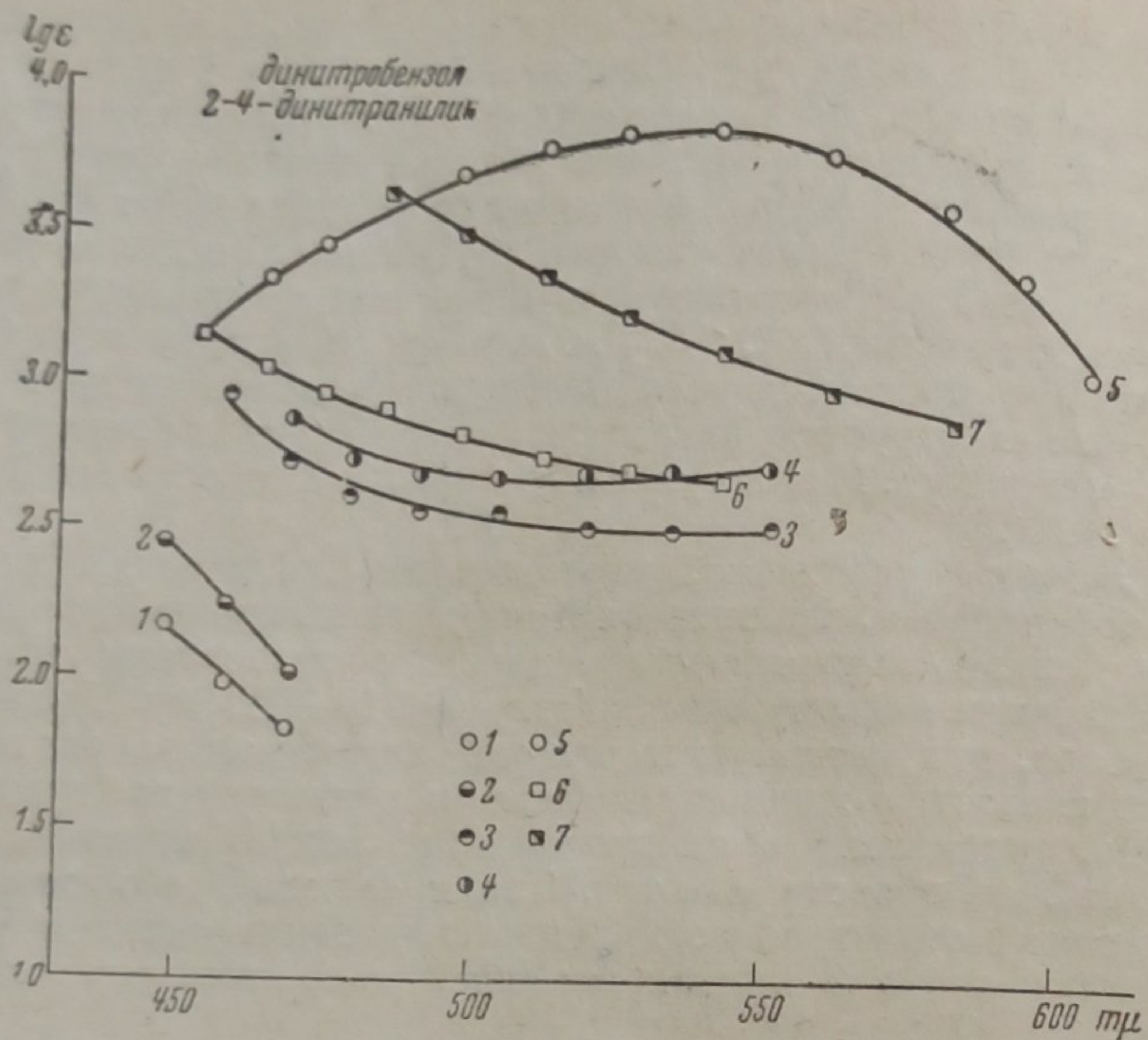


Рис. 10. *p*-дinitробензол. 1 — жидкий NH_3 (0,0034); 2 — тот же опыт через 20 мин.; 3 — тот же опыт через 5 час.; 4 — тот же опыт через 24 часа. 2-4-дinitранилин. 5 — KOH 1,0 *N* (0,0011); 6 — тот же опыт при $\pm 50^\circ$; 7 — жидкий NH_3 (0,00005)

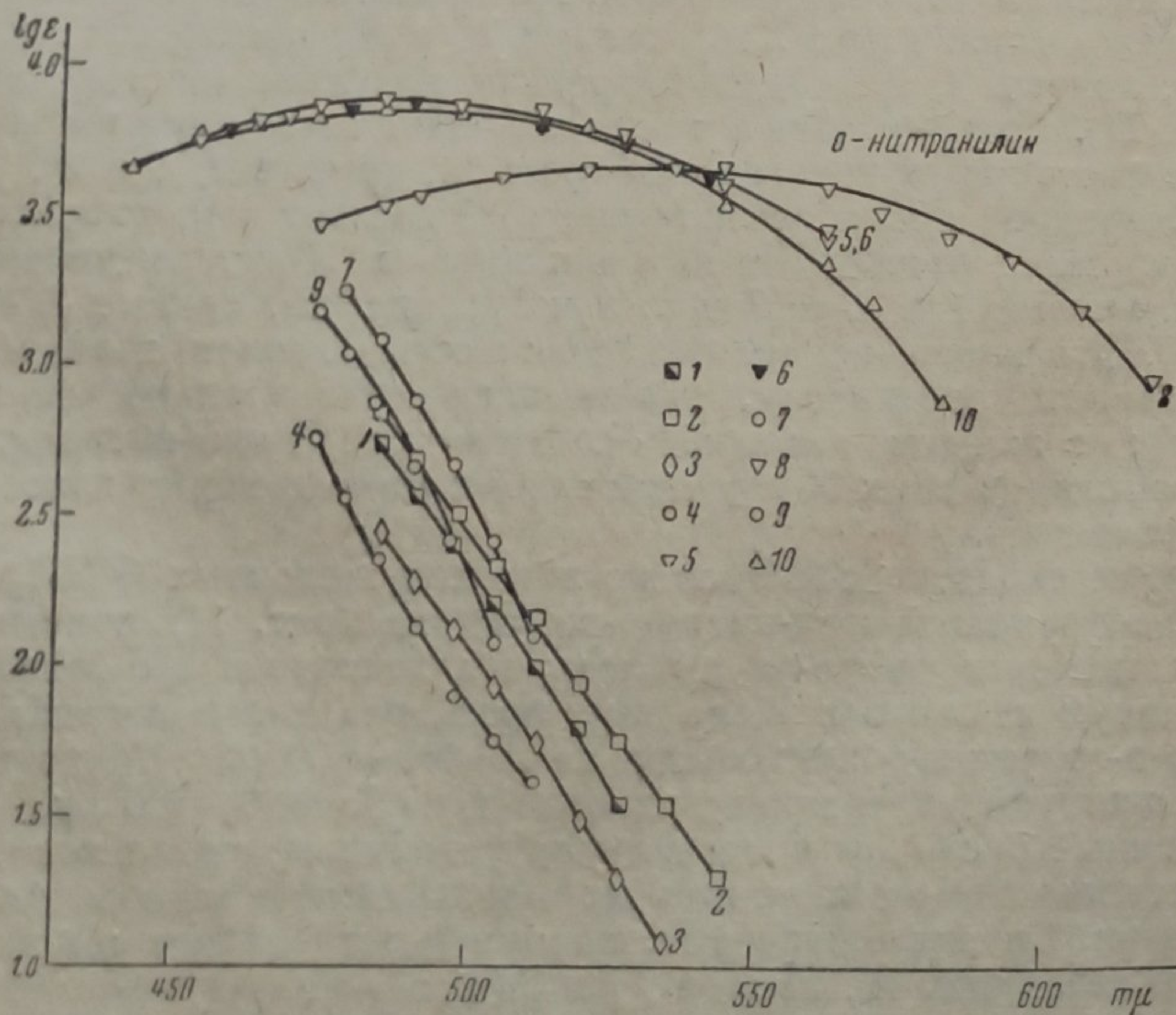


Рис. 11. *o*-нитранилин. 1 — KOH 0,1 *N* (0,0005); 2 — KOH 3,0 *N* (0,0005); 3 — KOH 1,0 *N* (0,0005); 4 — жидкий NH_3 (0,0005); 5 — KNH_2 0,01 *N* (0,002); 6 — KNH_2 0,1 *N* (0,002). *o*-нитрометиланилин. 7 — жидкий NH_3 (0,0024); 8 — KNH_2 0,01 *N* (0,0004). *m*-нитро-*p*-толуидин; 9 — жидкий NH_3 (0,0020); 10 — KNH_2 0,001 *N* (0,00005)

Мы предполагаем, что причиной изменений, происходящих в растворах нитросоединений¹⁾, является постепенно идущая реакция между нитрогруппой и основанием (молекулы аммиака, ионы NH_2^-). Так, например, бесцветный раствор *p*-динитробензола в жидком аммиаке с течением времени окрашивается в коричнево-жел-

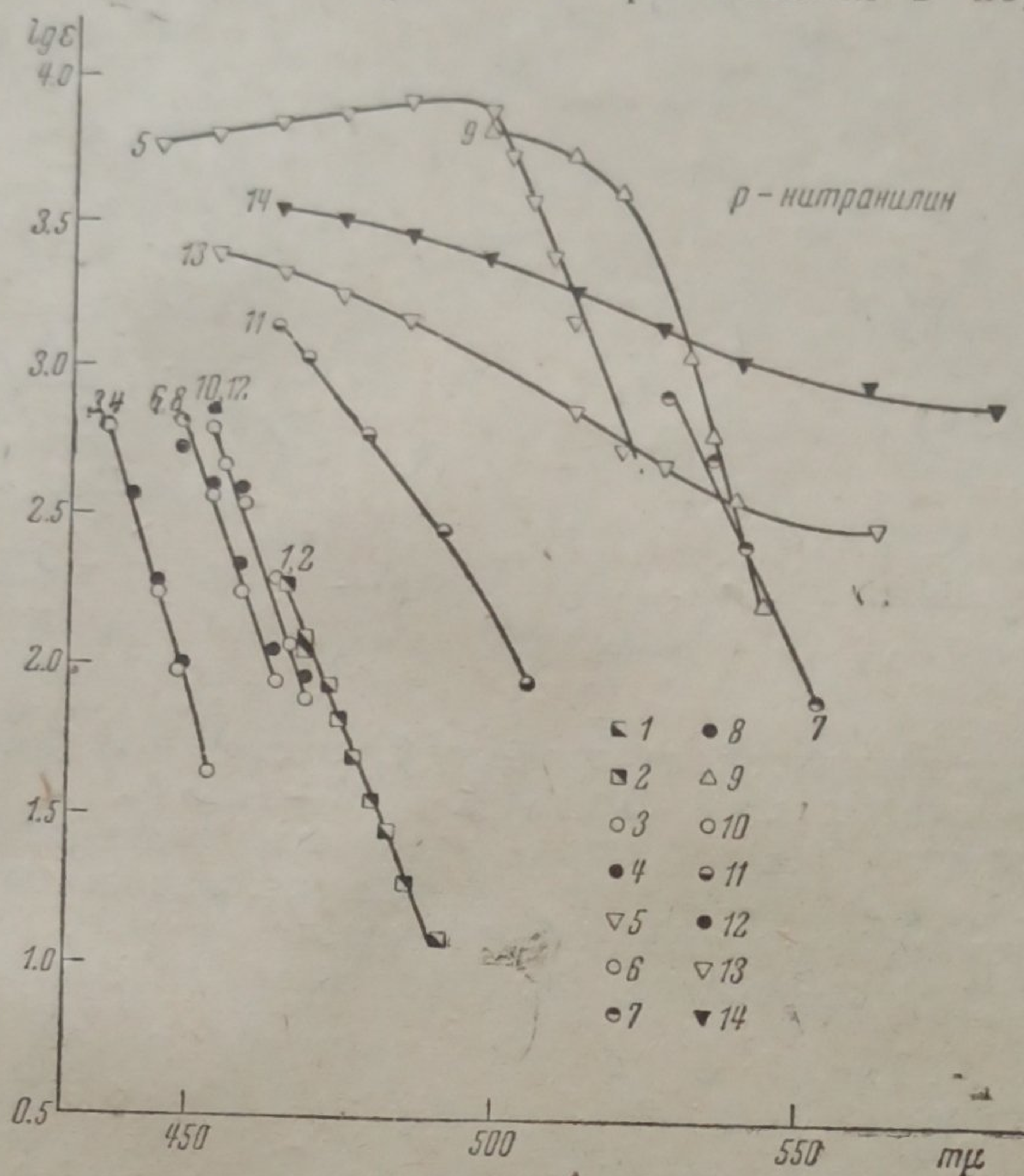
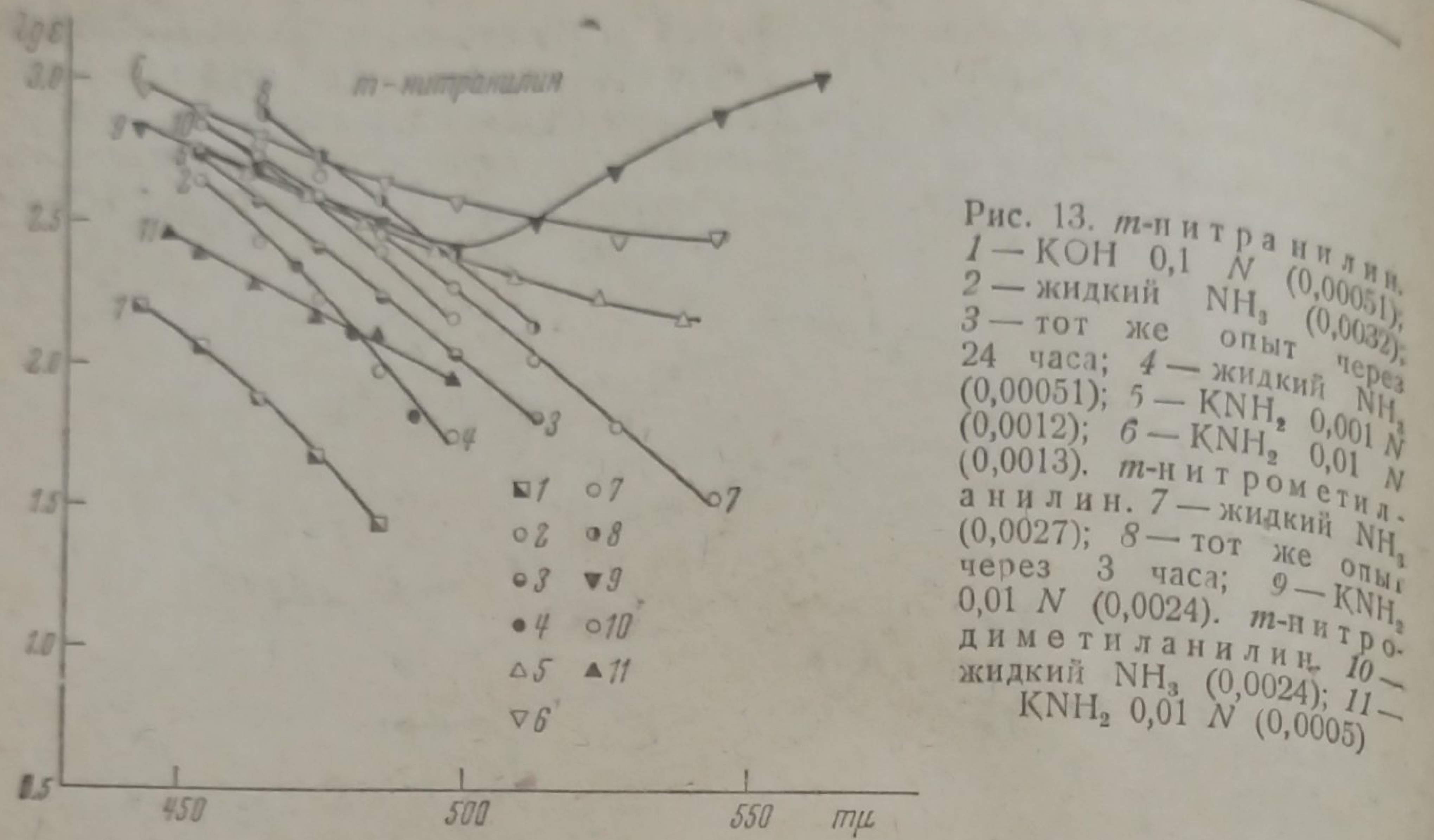


Рис. 12. *p*-нитранилин. 1 — KOH 0,1 N (0,0010); 2 — KOH 0,1 N (0,0010); 3 — жидкий NH_3 (0,0029); 4 — жидкий NH_3 (0,0032); 5 — KNH_2 0,001 N (0,0006). *p*-нитрометиланилин. 6 — жидкий NH_3 (0,0030); 7 — тот же опыт через 24 часа; 8 — жидкий NH_3 (0,0052); 9 — KNH_2 0,001 N (0,00064). *p*-нитродиметиланилин. 10 — жидкий NH_3 (0,0024); 11 — тот же опыт через 24 часа; 12 — жидкий NH_3 (0,0024); 13 — KNH_2 0,01 N (0,00051); 14 — тот же опыт через 2 часа

тый цвет (рис. 10, кривые 1—4). Известно^{1,21}, что реакционная способность нитрогруппы зависит от природы, числа и положения других заместителей (в том числе и нитрогрупп) в бензольном ядре и от силы основания, реагирующего с ней. Реакционная способность нитрогруппы особенно возрастает, если в мета-положении к ней находятся группы, обладающие сродством к электрону. Как уже указывалось, реакция с основанием облегчается в отсутствие группы, способной отщеплять протон. Приведенные выше наблюдения согласуются с этими правилами.

Азосоединения. Спектры поглощения раствора азобензола, *p*-аминоазобензола и *p*-диметиламиноазобензола в жидком аммиаке близки (рис. 14, кривые 1, 7 и 10). В то время как спектры поглощения растворов азобензола и *p*-диметиламиноазобензола в 0,001 N растворе амида калия и в жидком аммиаке близки (рис. 14, кривые 1, 2, 10 и 11), спектры поглощения таких же растворов *p*-аминоазобензола резко отличаются друг от друга (рис. 14, кривые 7, 8

¹⁾ Ср. также сказанное выше относительно неустойчивости раствора *m*-нитрофенола в жидком аммиаке.



и 9). Максимум на кривой щелочного раствора *p*-аминоазобензола в жидком аммиаке лежит в области $\lambda = 528 - 543 \text{ м}\mu$.

В 0,01 N растворах амида калия изменяется также спектр поглощения растворов азобензола и диметиламиноазобензола. Кривые поглощения почти совпадают (рис. 14, кривые 3 и 12, 13) и отличаются от кривой щелочного раствора аминоазобензола (рис. 14,

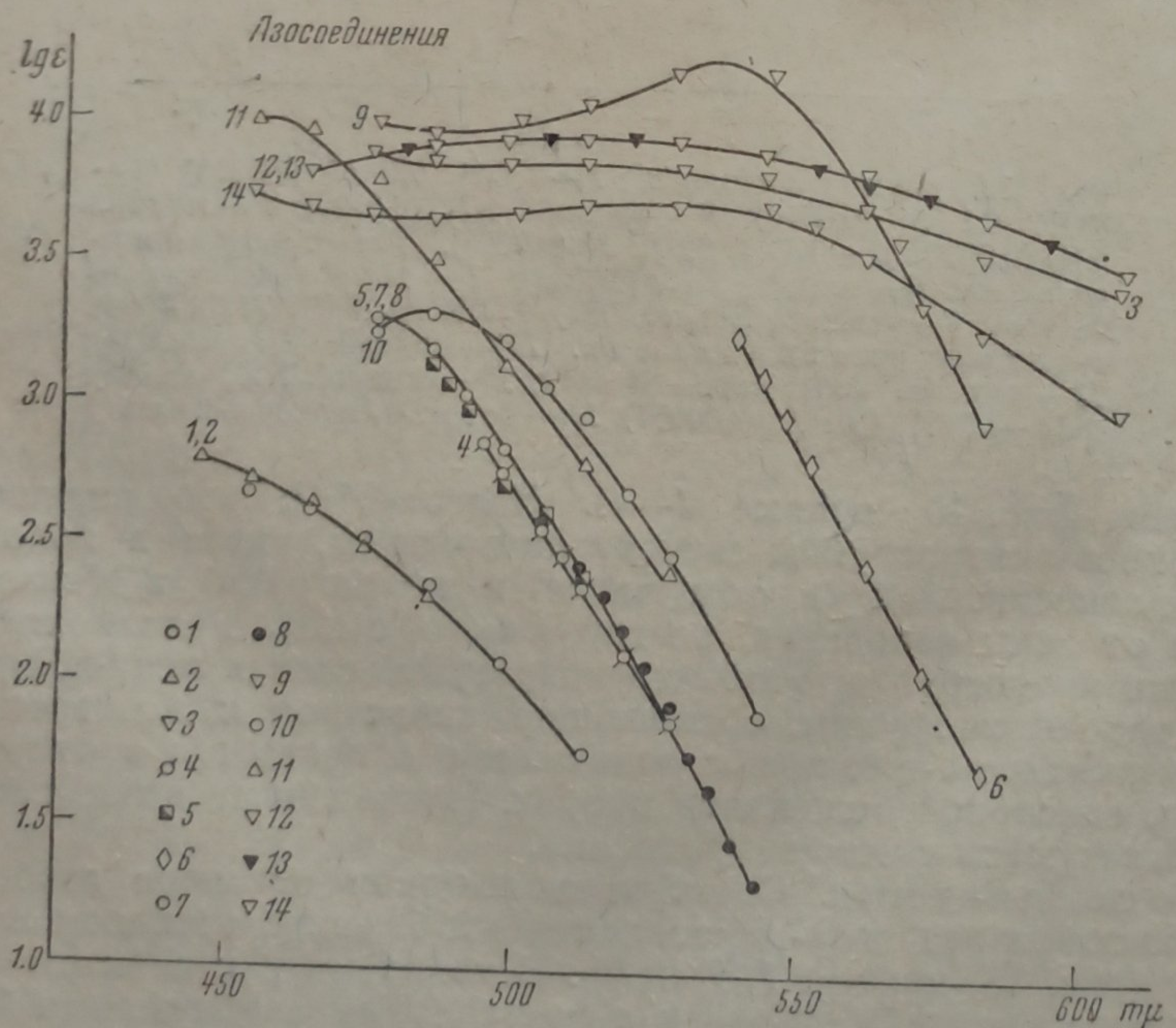


Рис. 14. Азобензол. 1 — жидкий NH₃ (0,0032); 2 — KNH₂ 0,001 N (0,0013); 3 — KNH₂ 0,01 N (0,00025). *p*-аминоазобензол. 4 — спирт (0,00042); 5 — KOH 0,1 N (0,00010); 6 — KOH 0,1 N (0,00020); 7 — жидкий NH₃ (0,0022); 8 — жидкий NH₃ (0,00086); 9 — KNH₂ 0,001 N (0,00043). *p*-диметиламиноазобензол. 10 — жидкий NH₃ (0,0027); 11 — KNH₂ 0,001 N (0,00039); 12 — KNH₂ 0,01 N (0,00038); 13 — KNH₂ 0,01 N (0,00059). Азоксибензол. 14 — KNH₂ 0,01 N (0,00043)

кривая 9). Кривая раствора азоксибензола в 0,01 *N* растворе амида калия (рис. 14, кривая 14) очень близка к кривым щелочных растворов азобензола и диметиламиноазобензола.

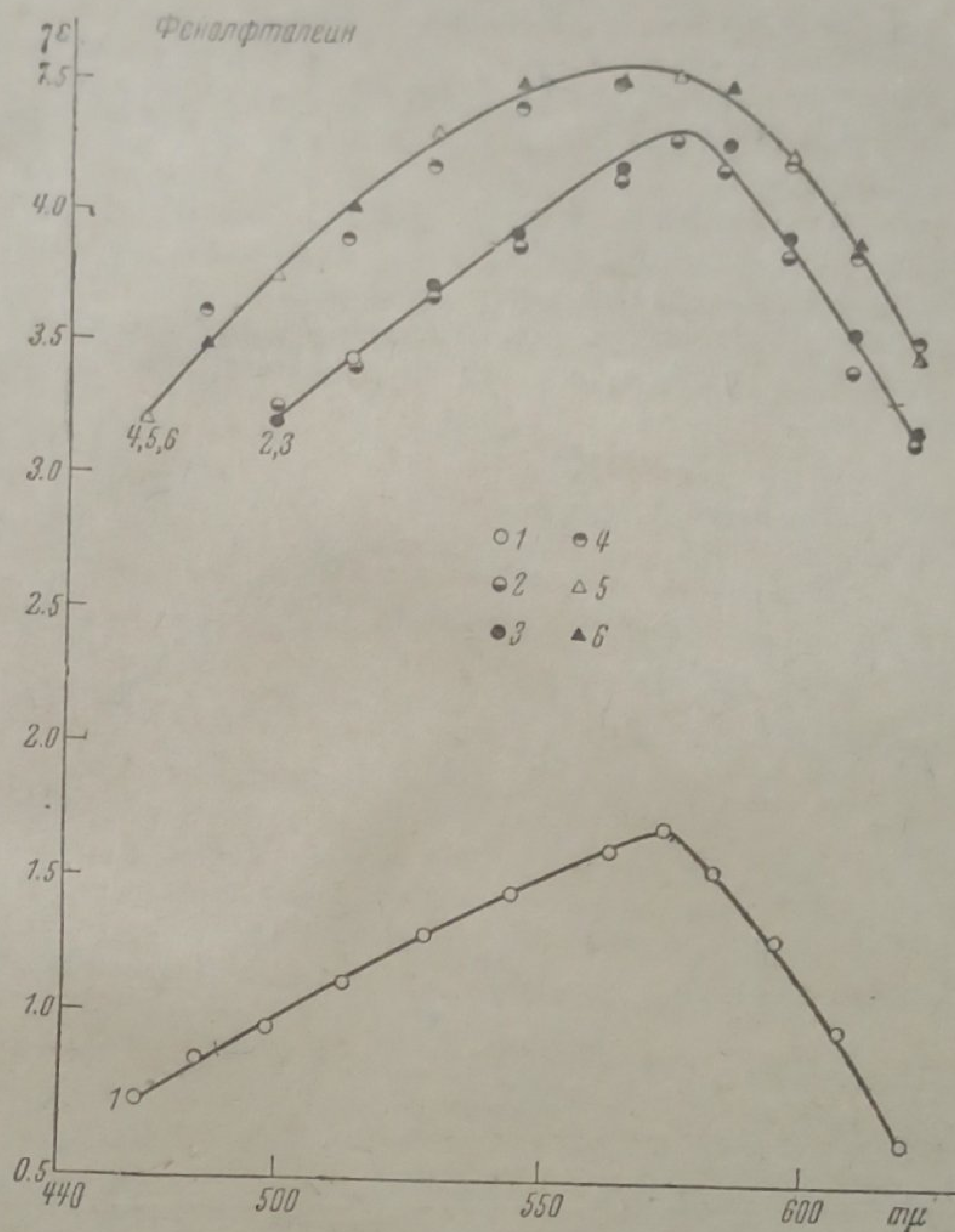


Рис. 15. Фенолфталеин. - 1 — жидкий NH_3 при 20° (0,0757); 2 — жидкий NH_3 (0,00025) при -35° ; 3 — жидкий NH_3 (0,00027) при -35° ; 4 — жидкий NH_3 (0,000124) при -50° ; 5 — NaNH_2 (0,00026); 6 — NaNH_2 (0,00025)

Эти результаты мы рассматриваем как подтверждение нашего предположения¹ о различном механизме реакции со щелочью в жидком аммиаке аминокислот, с одной стороны, и азо-, диметиламиноазо- и азоксисоединений — с другой стороны. Первые реагируют с основаниями как протонные кислоты за счет водорода аминогруппы, а вторые реагируют как апротонные кислотоподобные вещества за счет координационно-ненасыщенного азота азо- или азокси-группы.

Фенолфталеин. Разбавленный раствор (0,0002 моля) фенолфталеина в жидком аммиаке практически бесцветен. Повышение концентрации (0,08 моля) и понижение температуры раствора или прибавление к нему основания (NaNH_2) вызывает окрашивание раствора. Все кривые (рис. 15) характеризуются максимумом при $\lambda=572$ мμ. Причина окраски во всех случаях одинакова — образование соединения между фенолфталеином и основанием. При действии сильного основания (NH'_2) эта реакция протекает сполна уже при комнатной температуре. Если же в качестве основания фигурируют молекулы растворителя — аммиака, равновесие смещается в сторону образо-

вания соединения при повышении концентрации фенолфталеина и особенно при понижении температуры. Как видно из рис. 15, при достаточно сильном охлаждении реакция протекает полностью в разбавленных растворах индикатора (кривые щелочного раствора при комнатной температуре и раствора в чистом растворителе при низкой температуре совпадают¹⁾). Глаттфельд и Мак-Миллан³¹ действительно выделили нестойкое соединение фенолфталеина с амиаком красного цвета.

Бензол-азо- α -нафтиламин. Двоокись серы мы рассматривали³² в качестве кислотоподобного апротонного соединения, способного реагировать аналогично протонной кислоте. Приводим измерения спектра поглощения растворов бензол-азо- α -нафтиламина в жидкой двоокиси серы в качестве примера, подтверждающего наши соображения.

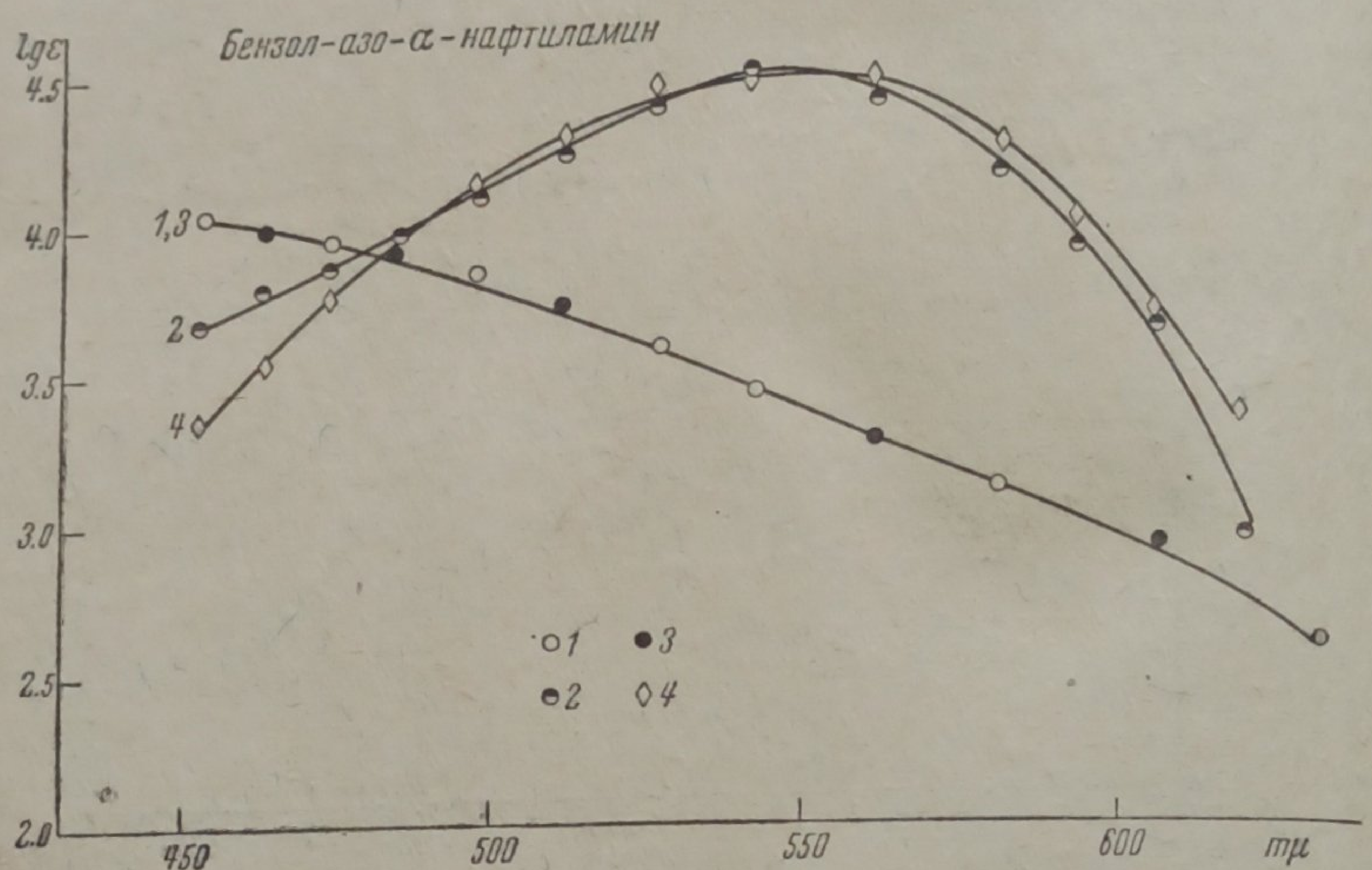


Рис. 16. Бензол-азо- α -нафтиламин. 1—жидкая SO_2 при 20° (0,00025); 2— тот же опыт при -35° ; 3— жидкая SO_2 при 20° (0,00031); 4— жидкая SO_2 + кислота при 20° (0,00024)

Спектр поглощения раствора этого индикатора в жидкой двоокиси серы при комнатной температуре (рис. 16, кривые 1, 3) резко изменяется при добавлении кислоты. Кривая подкисленного раствора проходит через максимум при $\lambda=540-550$ $m\mu$ (рис. 16, кривая 4). Совершенно аналогичная кривая получается при охлаждении раствора индикатора в чистом растворителе (рис. 16, кривая 2). При понижении температуры смещается равновесие реакции между индикатором и растворителем в сторону образования комплексного соединения между ними. В этом комплексном соединении атом серы, повидимому, насыщает ту же свободную валентность атома азота индикатора, которая насыщается присоединением к нему протона. Близкое строение обоих комплексов отражается на спектре.

Наблюдения, сделанные относительно изменения спектров поглощения растворов пикриновой кислоты, фенолфталеина и бензол-азо- α -нафтиламина при их охлаждении, можно суммировать в виде следующего положения.

¹⁾ В дальнейшем мы намеряем вычислить константу равновесия этой реакции из более точных спектрофотометрических данных.

Если растворитель участвует в равновесной реакции с растворенным в нем индикатором, то смещение равновесия, вызванное, например, понижением температуры, изменяет окраску раствора так же, как изменяет ее прибавление основания в основном растворителе, или так же, как изменяет ее кислота в кислом или кислотоподобном растворителе¹⁾.

То, что изложено в данной работе, мы рассматриваем как ориентировочные опыты, намечающие пути дальнейшего исследования спектров поглощения растворов индикаторов. Мы намечаем измерения в более широкой области спектра и надеемся усовершенствовать методику с тем, чтобы стала возможной проверка обратимости изменения спектра при повторном воздействии на индикатор кислоты или щелочи.

Выводы

1. Разработана методика спектрофотометрии растворов в сжиженных газах (толщина слоя которых составляет от 3 до 150 мм) в интервале температур от $+70$ до -70° при заданной и постоянной температуре, в случае необходимости — в отсутствии воздуха и следов влаги.

2. Измерены спектры поглощения (в видимой области спектра при комнатной температуре) растворов следующих индикаторов в водном растворе щелочи, жидком аммиаке и в растворе амида калия в жидком аммиаке: *o*-, *m*-, *p*-нитрофенол, *p*-нитроанизол, пикриновая кислота, *o*-, *m*-, *p*-нитранилин, *o*-, *m*-нитрометиланилин, *m*-, *p*-нитродиметиланилин, *m*-нитро-*p*-толуидин, 2,4-динитранилин, азоксибензол, *p*-аминоазобензол, *p*-диметиламиноазобензол, *p*-динитробензол, тринитробензол, а также раствора бензол-азо- α -нафтиламина в жидкой двуокиси серы.

3. Измерены спектры поглощения растворов пикриновой кислоты и фенолфталеина в жидком аммиаке и бензол-азо- α -нафтиламина в жидкой двуокиси серы при низкой температуре (-50°).

4. Полученные данные подтверждают высказанные ранее положения относительно зависимости кислотно-основного равновесия в растворе от свойств растворителя и относительно существования апротонных кислотоподобных веществ.

Приносим благодарность В. А. Каргину, предоставившему в наше распоряжение спектрофотометр, и В. Ф. Вержбицкой, синтезировавшей, очистившей препараты и определившей их константы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория сжиженных газов

Поступило в редакцию
22 июля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Шатенштейн, Acta Physicochimica URSS, 10, 121, 1939; Журнал физич. химии, 13, 366, 1939.
2. А. И. Шатенштейн Журнал общей химии (в печати).
3. O. Ruff, L. Necht, Z. anorg. Chem., 70, 49, 1911.
4. O. Ruff, Z. physik. Chem., 76, 49, 1911.

¹⁾ Предварительные опыты по измерению электропроводности растворов бензол-азо- α -нафтиламина в жидкой двуокиси серы и фенолфталеина в жидком аммиаке показали, что растворы характеризуются ярко выраженным отрицательным температурным коэффициентом электропроводности. Этот факт согласуется с предложенным нами объяснением углубления окраски растворов при их охлаждении. В настоящее время мы приступили к параллельному исследованию оптических и электрохимических свойств растворов индикаторов.

5. H. W. L. Absalom, *Phil. Mag.*, [6], 33, 450, 1917.
6. A. Hagenbach, *Ann. Phys.*, [4], 5, 308, 1901.
7. R. W. Wood, *Phys. Rev.*, 38, 1648, 1931.
8. R. Tréhin, B. Vodar, *C. r.*, 200, 1663, 1935.
9. G. Costeanu, *C. r.*, 200, 819, 1935.
10. G. Gibson, W. Argo, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1327, 1918.
11. W. Garner, H. Gilbe, *J. Chem. Soc.*, 1928, 2889.
12. H. Shiba, T. Inoue, *J. Chem. Soc. (Japan)*, 56, 213, 1935; *Chem. Abstr.*, 29, 3235, 1935.
13. А. И. Шатенштейн, *Acta Physicochimica URSS*, 3, 53, 1935; *Журнал физич. химии*, 6, 26, 1936.
14. А. И. Шатенштейн, *Сжиженные газы как растворители*, ч. 2, 111, 1939.
15. А. И. Шатенштейн, *Acta Physicochimica URSS*, 7, 691, 1937; *Журнал физич. химии*, 10, 777, 1937.
16. R. A. Ogg, P. A. Leighton, F. W. Bergstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1762, 1933.
17. Weigert, *Ber.*, 49, 1513, 1916.
18. O. L. Brady, C. V. Reynolds, *J. Chem. Soc.*, 1928, 199.
19. Weber, *Ber.*, 10, 761, 1877.
20. Ортнер-Рейхель, *Практикум по органической химии*.
21. А. И. Шатенштейн, *О кислотно-основном равновесии в жидком аммиаке в свете современной теории кислот и оснований*. Диссертация, Москва, И МГУ, 1939.
22. E. Hertel, J. Mischnat, *Ann.* 451, 179, 1927.
23. M. Giua, *Zbl.* 1916, 1, 555.
24. J. Eisenbrand, H. v. Hatban, *Z. physik. Chem.*, 146, 111, 1930.
25. P. Walden, H. Hilgert, *Z. physik. Chem.*, 168, 419, 1934.
26. E. S. Baly, F. O. Rice, *J. Chem. Soc.*, 103, 2085, 1913.
27. Г. С. Маркова, А. И. Шатенштейн, *Acta Physicochimica URSS*, 11, 117, 1939; *Журнал физич. химии*, 13, 1167, 1939.
28. M. Picon, *C. r.*, 175, 1213, 1923; *Zbl.* 1923, III, 121.
29. G. White, A. Morison, E. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 961, 1924.
30. A. Green, F. M. Rowe, *J. Chem. Soc.*, 103, 508, 1913.
31. J. W. Glattfeld, D. Macmillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 898, 1936.
32. А. И. Шатенштейн, *Acta Physicochimica URSS*, 7, 401, 1937; *Журнал физич. химии*, 10, 766, 1937.

НЕОБРАТИМЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕДИ

Г. В. Акимов и В. П. Батраков

Исследование необратимых электродных потенциалов в различных растворах представляет теоретический и практический интерес. В частности, этот вопрос имеет особое значение при изучении коррозии, так как практически процессы коррозии протекают почти исключительно в растворах, где, по крайней мере вначале, отсутствуют собственные ионы корродирующего металла.

В 1926 г. Изгарышев¹ получил вполне воспроизводимые значения для необратимых потенциалов меди, исследуя их электрохимическое поведение в 1 *N* растворах некоторых сульфатов.

К дальнейшим исследованиям необратимых потенциалов меди и других металлов следует отнести работы Френч и Каленберга² в 1928 г., Акимова^{3,4} в 1931 и 1938 гг., Крюгер и Каленберга⁵ также в 1931 г. Указанные работы были проведены для большого количества металлов и с этой точки зрения представляют определенную ценность, но они охватывали ограниченный круг растворов (KCl, NaCl, HCl, KOH) и почти совершенно не затрагивали вопроса о влиянии концентрации раствора на необратимый потенциал. Данные Крюгер и Каленберга особенно интересны, так как авторы произвели наиболее полное исследование потенциалов металлов в различных средах: кислой (HCl), нейтральной (KCl) и щелочной (KOH) в присутствии различных газов: O₂, H₂, N₂ и He.

Эти данные позволили установить характер изменения электродных потенциалов отдельных металлов в перечисленных растворах и выяснить роль газовой фазы. К числу исследований необратимых потенциалов меди следует отнести далее работу Шмидта и Винкельмана⁶, изучивших потенциалы меди в галоидных солях щелочных металлов и экспериментально установивших зависимость их от концентрации указанных растворов. В 1933 г. Уаттс⁷ получил ряд значений электродных потенциалов меди в серной кислоте в зависимости от характера обработки поверхности меди. Для подтверждения своих взглядов на природу необратимого потенциала Есин и Лоцманова⁸ исследовали электродные потенциалы меди в растворах солей с собственными ионами. Гетти и Спунер⁹ в 1938 г. выпустили книгу по теории необратимых потенциалов, где они подытожили некоторые работы и сообщили ряд своих новых исследований и взглядов в этой области. Из ряда исследований Гетти и Спунера следует указать на изучение потенциалов меди в HCl и частично в HNO₃, KNO₃ и Na₂SO₄, особенно в связи с присутствием O₂.

Весь экспериментальный материал, полученный различными исследователями в области электродных потенциалов меди, представлен в табл. 1.

Как видно из этой таблицы, полученные результаты, хотя и охватывают широкий круг растворов (особенно для 1 *N* концентрации), все же являются далеко не полными, мало систематическими и почти не поддающимися обобщению.

Таблица 1

Электродные потенциалы меди, полученные различными исследователями по водородной шкале (в вольтах)

Электролит	Концентрация (N)	Потенциал	Примечание и автор
K_2SO_4	1	0,2335	Гетти и Спунер
Na_2SO_4 ¹⁾	1	0,2288	Изгарышев. Атмосфера H_2
Na_2SO_4	1	0,2250	Уаттс
Na_2SO_4	0,02; 1	0,2500; 0,2308	Через 24 часа. Гетти и Спунер
$(NH_4)_2SO_4$	1	0,2197	Изгарышев. Атмосфера H_2
$MgSO_4$	1	0,2193	»
$MnSO_4$	1	0,2036	»
$ZnSO_4$	1	0,2142	»
$CdSO_4$	1	0,2161	»
H_2SO_4	0,1; 1	0,2146; 0,2170	Через 10 мин. Гетти и Спунер
H_2SO_4	1	0,1900	Уаттс
$CuSO_4$	1	0,3094	Изгарышев. Атмосфера H_2
$CuSO_4$	{ 0,025; 0,125; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2	{ 0,2820; 0,2990; 0,3030; 0,3095; 0,3125; 0,3150; 0,3185; 0,3215	Есин и Лоцманова
KCl	1	-0,021	Френч и Каленберг
KCl	{ 0,001; 0,01; 0,1; 1	{ 0,2005; 0,1620; 0,1033; 0,0115	Через 10 мин. Гетти и Спунер
KCl	1	0,035	Атмосфера O_2 . Крюгер и Каленберг
KCl	1	-0,025	Атмосфера H_2 . Крюгер и Каленберг
KCl	1	-0,015	Атмосфера N_2 . Крюгер и Каленберг
KCl	1	-0,020	Атмосфера He. Крюгер и Каленберг
KCl	{ 0,01; 0,1; 1; 2; 3; 4	{ 0,125; 0,088; -0,006; -0,041; -0,068; -0,085 0,125; 0,078; 0,004; -0,024; -0,050; -0,085; -0,094	Шмидт и Винкельман
NaCl	{ 0,01; 0,1; 1; 2; 3; 4; 5	{ 0,125; 0,078; 0,004; -0,024; -0,050; -0,085; -0,094	»
NaCl	0,5	0,02	Акимов
KBr	{ 0,01; 0,1; 1; 2; 3; 4	{ 0,116; -0,032; -0,085; -0,119; -0,142; -0,169	Шмидт и Винкельман
KF	{ 0,01; 0,1; 1; 2; 3; 4	{ 0,134; 0,125; 0,097; 0,059; 0,031; -0,023	»
HCl	{ 0,0001; 0,001; 0,01; 0,1; 1	{ 0,2170; 0,2390; 0,2225; 0,1592; 0,0225;	Гетти и Спунер
HCl	1	0,048	Атмосфера O_2 . Крюгер и Каленберг
HCl	1	-0,030	Атмосфера H_2 . Крюгер и Каленберг
HCl	1	-0,030	Атмосфера N_2 . Крюгер и Каленберг
HCl	1	-0,020	Атмосфера He. Крюгер и Каленберг
KNO_3	0,1; 1	0,250; 0,250	Через 48 час. Гетти и Спунер
HNO_3	0,1	0,250	Через 48 час. Гетти и Спунер
$Cu(NO_3)_2$	{ 0,00125; 0,125; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 3; 5; 7	{ 0,2979; 0,3079; 0,3331; 0,3402; 0,3468; 0,3569; 0,3658; 0,3820; 0,4082; 0,4298	Есин и Лоцманова

Таблица 1 (продолжение)

Электролит	Концентрация (N)	Потенциал	Примечание и автор
KOH	1	-0,035	Атмосфера O ₂ . Крюгер и Каленберг
KOH	1	-0,305	Атмосфера H ₂ . Крюгер и Каленберг
KOH	1	-0,300	Атмосфера N ₂ . Крюгер и Каленберг
KOH	1	-0,300	Атмосфера He. Крюгер и Каленберг

Исследования Шмидта и Винкельмана в Na₂SO₄ в таблицу не помещены, так как полученные ими результаты вызывают сомнения.

В настоящей работе мы поставили своей целью систематически изучать электродные потенциалы меди в присутствии воздуха, в зависимости от времени, природы электролитов и их концентраций.

Методика измерений

Были выбраны следующие электролиты: 1) Na₂SO₄; 2) MgSO₄; 3) ZnSO₄; 4) NiSO₄; 5) H₂SO₄; 6) CuSO₄; 7) NaNO₃; 8) Mg(NO₃)₂; 9) Zn(NO₃)₂; 10) Ni(NO₃)₂; 11) HNO₃; 12) NaCl; 13) MgCl₂; 14) NiCl₂; 15) NH₄Cl; 16) HCl; 17) NaOH; 18) NH₄OH; 19) Na₂CO₃; 20) MgCO₃; 21) K₂Cr₂O₇; 22) KMnO₄; 23) NaBr; 24) KJ; 25) Na₂S; 26) NaNO₂; 27) Na₂SO₃ и следующие концентрации: 0,00001 N (не для всех растворов); 0,0001 N; 0,001 N; 0,01 N; 0,1 N; 1 N; 2 N; 5 N; насыщенные растворы.

Для щелочей и кислот крайними концентрациями являлись 1 N, 2 N, 3 N или 5 N.

Значение электродного потенциала фиксировали через 5, 10, 15, 30 мин., далее через 1 час, 24 часа, 48 час., а иногда и через более продолжительное время (72 и 96 час. и больше¹). Параллельных опытов ставилось от двух до пяти (преимущественно четыре) в зависимости от сходимости результатов. Измерения электродного потенциала проводились методом компенсации Поггендорфа, осуществленным в потенциометре Рапса. Нуль-инструментом служил зеркальный гальванометр высокой чувствительности. В качестве стандартного электрода применялся однонормальный каломельный электрод с потенциалом 0,2867 V. Образцы изготовлялись из медной проволоки, которая одним концом свивалась спиралью в 5—6 витков, диаметром около 15 мм и заделывалась другим концом при помощи менделеевской замазки в стеклянную трубку так, чтобы раствор в последнюю не имел возможности проникать. При измерении на стеклянную трубку надевалась каучуковая пробка, с помощью которой образцы зажимались в штативе. Образцы предварительно зачищались мелкой шкуркой, обезжиривались ацетоном и спиртом, протирались фильтровальной бумагой, свивались в спираль и выдерживались в эксикаторе.

Через сутки подготовленные образцы погружались в стакан с исследуемым раствором (емкостью около 100 см³). Жидкостным контактом служил однонормальный раствор KCl с агар-агаром

¹) Измерения во времени за сокращением материала помещены в статье не полностью.

Результаты
Электродные потенциалы меди

Электролит	Время от начала опыта	К о н ц е н т					
		насыщенный	5	3	2	1	0,1
NaCl	5 мин.	—	-0,0863	—	0,0041	0,0386	0,1274
	15 »	—	-0,0899	—	0,0134	0,0378	0,1191
	1 час	—	-0,0933	—	0,0154	0,0315	0,1102
	24 часа	—	—	—	-0,0261	—	0,0964
	48 часов	—	-0,0848	—	—	-0,0054	—
NH ₄ Cl	5 мин.	-0,1049	—	—	—	0,0262	0,1322
	15 »	-0,1222	—	—	—	0,0247	0,1283
	1 час	-0,1226	—	—	—	0,0180	0,1331
	24 часа	—	—	—	—	—	—
	48 часов	-0,0929	—	—	—	0,0802	0,1085
MgCl ₂	5 мин.	-0,0791	—	—	—	0,0362	0,1317
	15 »	-0,0873	—	—	—	0,0324	0,1308
	1 час	-0,1023	—	—	—	0,0262	0,1234
	24 часа	-0,1405	—	—	—	0,0103	0,0953
NiCl ₂	5 мин.	-0,0299	—	—	—	0,0470	0,1128
	15 »	-0,0439	—	—	—	0,0384	0,1047
	1 час	-0,0758	—	—	—	0,0214	0,0993
	24 часа	-0,1167	—	—	—	0,0162	0,0903
HCl	5 мин.	—	—	—	-0,0280	0,0217	0,1711
	15 »	—	—	—	-0,0387	0,0172	0,1592
	1 час	—	—	—	-0,0402	0,0160	0,1452
	24 часа	—	—	—	-0,0085	0,0541	—
	48 часов	—	—	—	—	—	0,1871

Таблица 2

экспериментов
(по водородной шкале)

р а ц и я (N)				Число опы- тов, из кото- рых выводит- ся среднее	Максимальное отклонение от среднего (mV)	Изменение поверхности образца и электролита
0,01	0,001	0,0001	0,00001			
0,1853	0,2320	0,2577	—	4	3,5	Образцы через сутки по- сле погружения в кон- центрированных раство- рах приняли светозеле- новатый цвет, переходя- щий по мере разбавления в темножелтый
0,1815	0,2299	0,2563	—		4,0	
0,1685	0,2207	0,2429	—		3,3	
0,1697	0,2226	0,2353	—		9,2	
0,1917	0,2298	0,2487	—		9,0	
0,2237	0,2370	0,2562	—	4	8,0	В насыщенном и 1 N рас- творах электролит при- нимал сине-зеленоватый цвет, поверхность образ- цов оставалась без изме- нения. В разбавленных рас- творах наблюдалось по- темнение образцов с зеле- новатым оттенком
0,2232	0,2306	0,2555	—		9,1	
0,2215	0,2179	0,2373	—		5,6	
0,2585	0,2111	0,2181	—		18,1	
—	—	—	—		7	
0,2083	0,2317	0,2565	—	2	2,4	В насыщенном растворе поверхность образцов без изменений; по мере разбав- ления к концу опыта об- разцы покрывались тем- ной пленкой с синеватым оттенком. В 1 N и 0,1 N растворах выпадал незна- чительный осадок зелено- ватого цвета
0,2011	0,2316	0,2580	—		1,8	
0,1897	0,2274	0,2525	—		1,3	
0,1500	0,2255	0,2381	—		2,2	
0,1688	0,2032	0,2439	—	4	7,5	В разбавленных раство- рах потемнение образцов
0,1596	0,1951	0,2406	—		7,6	
0,1452	0,1860	0,2362	—		8,7	
0,1270	0,2297	0,2467	—		12,5	
0,2346	0,2614	0,2717	—	5	11,8	Электролит к концу опыта сине-зеленоватого цвета, интенсивность которого с концентрацией уменьша- лась. Образцы в концен- трированных растворах красновато-оранжевого цвета
0,2316	0,2596	0,2641	—		9,1	
0,2272	0,2548	0,2510	—		6,0	
0,2276	0,2496	0,2314	—		7,6	
0,2400	0,2434	0,2385	—		8,9	

Электролит	Время от начала опыта	К о н ц е н т р					
		насыщенный	5	3	2	1	0,1
NaBr	5 мин.	-0,2007	—	—	—	-0,0203	0,1010
	15 »	-0,2061	—	—	—	-0,0296	0,0880
	1 час	-0,2225	—	—	—	-0,0338	0,0765
	24 часа	-0,2119	—	—	—	-0,0362	0,0820
KJ	5 мин.	-0,3807	—	—	—	-0,2090	-0,0863
	15 »	-0,3943	—	—	—	-0,2150	-0,0895
	1 час	-0,4025	—	—	—	-0,2145	-0,0920
	48 часов	-0,3815	—	—	—	-0,1845	-0,1024
NaOH	5 мин.	—	—	—	-0,1638	-0,0920	0,0497
	10 »	—	—	—	-0,1592	-0,0878	0,0535
	15 »	—	—	—	-0,1574	-0,0850	0,0549
	1 час	—	—	—	-0,1451	-0,0786	0,0569
	24 часа	—	—	—	-0,1249	-0,0644	0,1124
NH ₄ OH	5 мин.	—	—	—	—	-0,2271	0,0749
	10 »	—	—	—	—	-0,2279	0,0825
	15 »	—	—	—	—	-0,2287	0,0869
	1 час	—	—	—	—	-0,2258	0,0935
	24 часа	—	—	—	—	-0,1065	0,1809
	48 часов	—	—	—	—	—	0,2993

Таблица 2 (продолжение)

радия (N)				Число опы- тов, из кото- рых выводит- ся среднее	Максимальное отклонение от среднего (mV)	Изменение поверхности образца и электролита
0,01	0,001	0,0001	0,00001			
0,1773	0,2174	0,2440	—	2	3,1	В насыщенном и концент- рированном растворах по- верхность образцов про- травилась, образцы розо- вого цвета; электролит помутнел с образованием на дне стакана осадка в виде пленки бледнозеле- новатого цвета. При до- бавлении Na_2S выпадал темнокоричневый осадок. В разбавленных растворах образцы покрывались не сплошной темнокоричне- вой пленкой; электролит оставался прозрачным
0,1699	0,2042	0,2378	—		3	
0,1677	0,1922	0,2246	—		2,6	
0,1562	0,1709	0,2065	—		3,6	
-0,0081	0,0712	0,1767	0,2541	2	3,2	В насыщенном и концент- рированном растворах об- разцы протравились и имели розовато-матовый цвет; с Na_2S электролит давал интенсивный осадок. В разбавленных раство- рах на образцах неравно- мерная желто-коричневая пленка, в очень разбавлен- ных переходящая в сплош- ную с фиолетовым оттен- ком. При добавлении NaOH в концентрированных рас- творах желтоватое окра- шивание электролита
-0,0222	0,0562	0,1601	0,2430		1,8	
-0,0289	0,0429	0,1473	—		1,4	
-0,0374	0,0346	0,2153	0,2439		3,9	
0,0933	0,1590	0,2740	—	3	5	Электролит окрашивался в синий цвет, особенно интенсивный в 1 N рас- творе. Образцы покрыва- лись черной пленкой, особенно заметной в кон- центрированных раство- рах; в разбавленных рас- творах наблюдалось не- равномерное почернение образцов
0,1001	0,1665	0,2752	—		3,8	
0,1050	0,1736	0,2737	—		4,7	
0,1174	0,1987	0,2636	—		2,9	
0,1820	0,2231	0,2633	—		7,7	
0,1815	0,1991	0,2379	—	4	6,4	К концу опытов электро- лит синего цвета, наибо- лее интенсивного в кон- центрированном растворе и значительно менее замет- ного в разбавленных рас- творах (0,001 N, 0,0001 N). Образцы в разбавленных растворах покрывались местами черной пленкой
0,1811	0,2095	0,2420	—	5	7,4	
0,1829	0,2171	0,2416	—	5	7,8	
0,1859	0,2415	0,2240	—	5	7,1	
—	—	—	—	4	12,5	
0,2680	0,2779	0,2406	—	4	18,1	

Электролит	Время от начала опыта	К о н ц е н т					
		насыщенный	5	3	2	1	0,1
Na ₂ CO ₃	5 мин.	-0,0358	—	—	—	0,0967	0,1272
	15 »	-0,0448	—	—	—	0,0991	0,1337
	1 час	-0,0569	—	—	—	0,1019	0,1424
	24 часа	-0,0611	—	—	—	0,1163	0,1649
	48 час	-0,0477	—	—	—	0,1243	0,1706
MgCO ₃	5 мин.	0,1455	—	—	—	—	—
	15 »	0,1350	—	—	—	—	—
	1 час	0,1710	—	—	—	—	—
	48 часов	0,2055	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	5 мин.	0,2181	—	—	—	0,2252	0,2390
	15 »	0,2187	—	—	—	0,2215	0,2327
	1 час	0,2174	—	—	—	0,2164	0,2260
	48 часов	0,2267	—	—	—	0,2274	0,2211
MgSO ₄	5 мин.	0,2420	—	—	—	0,2192	0,2400
	15 »	0,2388	—	—	—	0,2131	0,2312
	1 час	0,2298	—	—	—	0,2067	0,2236
	24 часа	—	—	—	—	—	0,2211
	48 часов	0,2139	—	—	—	0,2122	—
ZnSO	5 мин.	0,2389	—	—	—	0,2146	0,2319
	15 »	0,2362	—	—	—	0,2134	0,2285
	1 час	0,2322	—	—	—	0,2111	0,2207
	48 часов	0,2231	—	—	—	0,2114	0,2336
NiSO ₄	5 мин.	0,2334	—	—	—	0,2091	0,2440
	15 »	0,2283	—	—	—	0,2051	0,2428
	1 час	0,2222	—	—	—	0,1980	0,2283
	48 часов	0,2198	—	—	—	0,2203	0,2377

Таблица 2 (продолжение)

р а ц и я (N)				Число опы- тов, из кото- рых выводит- ся среднее	Максимальное отклонение от среднего (mV)	Изменение поверхности образца и электролита
0,01	0,001	0,0001	0,00001			
0,1387	0,1866	0,2447	—	2	5,6	В насыщенном растворе наблюдалось сильное по- темнение образцов и оса- ждение на поверхности их кристаллов соли. В растворах средних кон- центраций образцы оста- вались темными. В раз- бавленных растворах на образцах появлялся серо- ватый налет с синим от- тенком
0,1451	0,1914	0,2418	—		4,6	
0,1572	0,2002	0,2318	—		3,8	
0,1866	0,2070	0,2169	—		2,7	
0,1960	0,2186	0,2257	—		3,7	
—	—	—	—	2	0,6	Образцы и электролит без изменений
—	—	—	—		2,5	
—	—	—	—		1,1	
—	—	—	—		4,7	
0,2568	0,2648	0,2692	—	4	6	Местами потемнение об- разцов, наиболее заметное в слабых концентрациях
0,2516	0,2639	0,2715	—		5,4	
0,2383	0,2453	0,2583	—		5,1	
0,2455	0,2497	0,2654	—		7,7	
0,2510	0,2512	0,2441	—	4	4,6	В насыщенном растворе цвет образцов не изме- нялся; в 1 N растворе на образцах образовывалась сплошная темная пленка; в разбавленных раство- рах наблюдалось местами потемнение образцов
0,2496	0,2593	0,2433	—		6,2	
0,2309	0,2384	0,2317	—		10,3	
0,2235	0,2376	0,2298	—		9,2	
—	—	—	—		5,2	
0,2473	0,2558	0,2488	—	4	7,1	В насыщенном растворе образцы без изменения; в 1 N растворе на образ- цах образовывалась сплош- ная темная пленка; в раз- бавленных растворах на- блюдалось местами потем- нение образцов
0,2457	0,2499	0,2398	—		8,9	
0,2406	0,2422	0,2284	—		9,2	
0,2449	0,2604	0,2604	—		6,8	
0,2451	0,2551	0,2525	—	4	5,9	В насыщенном растворе образцы без изменений; в 1 N растворе на образ- цах образовывалась сплош- ная темная пленка; в раз- бавленных растворах на- блюдалось местами потем- нение образцов
0,2396	0,2572	0,2584	—		7,1	
0,2326	0,2436	0,2457	—		8,4	
0,2478	0,2463	0,2554	—		9,9	

Электролит	Время от начала опыта	К о н ц е н т					
		насыщенный	5	3	2	1	0,1
H_2SO_4	5 мин.	—	—	0,1611	0,1773	0,1988	0,2446
	15 »	—	—	0,1624	0,1689	0,1864	0,2166
	1 час	—	—	0,1451	0,1654	0,1814	0,2108
	24 часа	—	—	0,1876	0,1978	0,2127	0,2432
	48 часов	—	—	0,2224	0,2162	0,2184	0,2495
$CuSO_4$	5 мин.	0,3168	—	—	—	0,3143	0,2957
	15 »	0,3174	—	—	—	0,3125	0,2955
	1 час	0,3161	—	—	—	0,3098	0,2929
	24 часа	0,3145	—	—	—	0,3079	—
	48 часов	—	—	—	—	—	0,2813
Na_2SO_3	5 мин.	-0,2451	—	—	—	-0,1088	0,0521
	15 »	-0,2697	—	—	—	-0,1292	-0,0092
	1 час	-0,2833	—	—	—	-0,1550	-0,0345
	24 часа	-0,3045	—	—	—	-0,1662	0,0913

Таблица 2 (продолжение)

р а ц и я (N)				Число опы- тов, из кото- рых выводит- ся среднее	Максимальное отклонение от среднего (mV)	Изменение поверхности образца и электролита
0,01	0,001	0,0001	0,00001			
0,2614	0,2568	0,2585	—	2	16	Наблюдалась незначи- тельная коррозия, особенно заметная в 2 N растворе кислоты с постепенным ослаблением до концен- трации 0,01 N. В растворе 0,001 N местами образо- вывалась пленка серова- то-фиолетового цвета; в растворах 0,0001 N темно- коричневая пленка; к кон- цу опыта в концентриро- ванных растворах электро- лит слабо синеватого цвета
0,2351	0,2555	0,2532	—		10,9	
0,2263	0,2494	0,2419	—		6,6	
0,2551	0,2447	0,2110	—		1,9	
0,2605	—	—	—		1,2	
0,2847	0,2809	0,2695	—	4	5,2	Образцы без изменений
0,2807	0,2784	0,2659	—		5,4	
0,2768	0,2596	0,2429	—		6,7	
—	—	0,2410	—		1,6	
0,2770	0,2662	0,2384	—		5	
0,1594	0,2591	0,2705	—	2	1,7	В насыщенном растворе образцы оставались бле- стящими, электролит мут- ным, на поверхности рас- твора образовывалась корка твердой соли. В 1 N растворе образцы ро- зовато-матового цвета, слегка протравились, рас- твор мутный. В раз- бавленных растворах се- ро-желтовато - коричневая пленка, местами с желтыми участками. Электролит прозрачный; при добавле- нии Na ₂ S в насыщенном и концентрированном рас- творах моментально вы- падал темнокоричневый осадок, в разбавленных наблюдалось пожелтение растворов (взвешенный осадок)
0,1161	0,2609	0,2776	—		2,3	
0,0776	0,2499	0,2615	—		4,6	
0,2027	0,2328	0,2290	—		7,6	

Электролит	Время от начала опыта	К о н ц е н т р					
		насыщенный	5	3	2	1	0,1
Na_2S^1	5 мин.	-0,9061	—	—	—	-0,8690	-0,7999
	15 »	-0,9123	—	—	—	-0,8630	-0,7990
	1 час	-0,9164	—	—	—	-0,8583	-0,7943
	24 часа	-0,9070	—	—	—	-0,8447	-0,7925
NaNO_3	5 мин.	0,2631	—	—	—	0,2624	0,2639
	15 »	0,2671	—	—	—	0,2579	0,2592
	1 час	0,2647	—	—	—	0,2405	0,2450
	24 часа	—	—	—	—	0,2433	—
	48 часов	0,2624	—	—	—	—	0,2464
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	5 мин.	0,2744	—	—	—	0,2468	0,2504
	15 »	0,2790	—	—	—	0,2483	0,2486
	1 час	0,2861	—	—	—	0,2502	0,2441
	48 часов	0,2990	—	—	—	0,2590	0,2554
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	5 мин.	0,3463	—	—	—	0,2511	0,2540
	15 »	0,3390	—	—	—	0,2420	0,2514
	1 час	0,3350	—	—	—	0,2363	0,2458
	24 часа	—	—	—	—	—	0,2435
	48 часов	0,3452	—	—	—	0,2591	0,2469
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	5 мин.	0,2827	—	—	—	0,2483	0,2448
	15 »	0,2801	—	—	—	0,2469	0,2433
	1 час.	0,2691	—	—	—	0,2368	0,2370
	24 часа	0,2702	—	—	—	0,2197	—
	48 часов	0,2851	—	—	—	0,2519	—
	72 часа	0,2898	—	—	—	—	0,2449

¹⁾ В случае растворов Na_2S указанные концентрации необходимо умножить на 0,8.

Таблица 2 (продолжение)

рацна (N)				Число опы- тов, из кото- рых выводит- ся среднее	Максимальное отклонение от среднего (mV)	Изменение поверхности образца и электролита
0,01	0,001	0,0001	0,00001			
-0,7217	0,0148	0,1866	0,2246	2	4,9	В насыщенном растворе образцы темнорозоватого цвета; в 1 N растворе в момент погружения оставались желтыми, но через 24 часа чернели. В растворе средней концентрации в момент погружения в электролит образцы краснели, затем принимали фиолетовый цвет, переходящий в черно-серый. В разбавленных растворах желто-коричневая пленка с сероватым оттенком. По истечении суток насыщенный и концентрированные растворы желтоватые, остальные бесцветные
-0,7294	0,0228	0,1806	0,2281		4,9	
-0,7440	0,1332	0,2020	0,2298		2,7	
-0,6949	0,2024	0,1975	0,2314		4	
0,2644	0,2687	0,2696	—	4	6,1	Местами потемнение образцов
0,2626	0,2697	0,2644	—		5,3	
0,2465	0,2541	0,2493	—		6,8	
0,2311	0,2267	0,2348	—		12,5	
—	—	—	—	4	8,8	В насыщенном растворе образцы без заметных изменений; в 1 N растворе на образцах образовывалась сплошная темная пленка; в разбавленных растворах наблюдалась местное потемнение образцов
0,2471	0,2484	0,2353	—		9,2	
0,2496	0,2445	0,2526	—		12,9	
0,2361	0,2358	0,2611	—		14,3	
0,2655	0,2698	0,2625	—	2	10,1	В насыщенном растворе образцы без изменений в 1 N растворе образцы покрывались темнокоричневой сплошной пленкой; в разбавленных растворах наблюдалось местное потемнение образцов
0,2572	0,2573	0,2605	—		1	
0,2580	0,2561	0,2577	—		1,6	
0,2456	0,2425	0,2461	—		2,4	
0,2436	0,2391	0,2469	—	2	2,3	В насыщенном растворе незначительное потемнение образцов; в 1 N и 0,1 N растворах на образцах образовывалась сплошная темная пленка; в разбавленных растворах наблюдалось местное потемнение образцов
0,2554	0,2315	—	—		1,6	
0,2602	0,2672	0,2669	—		6,9	
0,2490	0,2626	0,2664	—		8	
0,2380	0,2517	0,2584	—	2	7,7	В насыщенном растворе незначительное потемнение образцов; в 1 N и 0,1 N растворах на образцах образовывалась сплошная темная пленка; в разбавленных растворах наблюдалось местное потемнение образцов
—	0,2465	0,2430	—		2,7	
—	0,2500	0,2409	—		2,9	
0,2612	—	—	—		3,8	

Электролит	Время от начала опыта	Концент					
		насыщенный	5	3	2	1	0,1
HNO ₃	5 мин.	—	—	—	0,2539	0,2398	0,2316
	15 »	—	—	—	0,2430	0,2329	0,2207
	1 час	—	—	—	0,2370	0,2242	0,2098
	24 часа	—	—	—	0,2773	—	—
	48 часов	—	—	—	0,2878	0,2351	0,2474
NaNO ₂	5 мин.	-0,0434	—	—	—	0,1577	0,2291
	15 »	-0,0526	—	—	—	0,1598	0,2518
	1 час	-0,0609	—	—	—	0,1501	0,2642
	48 часов	-0,0499	—	—	—	0,3011	0,3177
K ₂ Cr ₂ O ₇	5 мин.	0,2920	—	—	—	—	0,3747
	15 »	0,2821	—	—	—	—	0,3600
	1 час	0,2828	—	—	—	—	0,3433
	24 часа	—	—	—	—	—	0,4880
	48 часов	0,3930	—	—	—	—	—
KMnO ₄	5 мин.	0,7746	—	—	—	—	0,7627
	10 »	0,7835	—	—	—	—	0,7885
	15 »	0,7924	—	—	—	—	0,8108
	1 час	0,8282	—	—	—	—	0,8758
	48 часов	0,8730	—	—	—	—	0,8758

О характере коррозии судили по внешнему виду образца и по конечным продуктам реакции на поверхности образца и в стакане.

Измерения проводились при комнатной температуре и нормальном давлении. Конечные результаты перечислены на водородный электрод и изображены в полулогарифмических координатах, где по оси абсцисс откладывался логарифм концентрации, а по оси ординат — значение потенциала в вольтах; значения потенциалов на диаграмме относятся ко времени 5—10 мин. от начала опыта.

Отметим, что в сильно разбавленных растворах порядка 0,0001 N

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

р а ц и я (N)				Число опы- тов, из кото- рых выводит- ся среднее	Максимальное отклонение от среднего (mV)	Изменение поверхности образца и электролит	
0,01	0,001	0,0001	0,00001				
0,2387	0,2565	0,2737	—	4	6,83	В концентрированных рас- творах образцы подвер- гались сильной коррозии с неравномерным разъеда- нием; электролит приобре- тал интенсивно синий цвет, происходило бурное вы- деление окислов азота. По мере разведения ин- тенсивность взаимодейст- вия меди с кислотой зна- чительно ослабевала	
0,2304	0,2466	0,2680	—		6		
0,2225	0,2361	0,2452	—		5,5		
0,2452	0,2469	0,2342	—		5,4		
0,2621	0,2481	—	—	3	5,6		
0,2529	0,2577	0,2499	—	2	6		В насыщенном растворе образцы розовато-матово- го цвета, слегка протра- вились. В 1 N и разбавлен- ных растворах образцы покрывались местами те- мнокоричневой пленкой, переходящей в сплошную в очень разбавленных рас- творах. При добавке Na ₂ S в насыщенном и концент- рированном растворах вы- падал осадок
0,2514	0,2534	0,2426	—		12		
0,2534	0,2231	0,2281	—		8,3		
0,2921	0,2171	0,2261	—		7		
0,3400	0,3209	0,2988	—	4	15,4		
0,3280	0,3137	0,3071	—		14,6		
0,3179	0,2998	0,3031	—		11,1		
—	—	—	—		5,9		
0,4367	0,3923	0,3477	—	3	26		
0,7817	0,6909	0,3115	—	4	26,4	В насыщенном растворе образцы яркого желто- красного цвета; в более разбавленных растворах интенсивность окраски снижалась; в растворах 0,0001 N наблюдалось по- темнение образцов	
0,8284	0,7252	0,3165	—		25,1		
0,8474	0,7559	0,3121	—		26		
0,9064	0,8437	0,2869	—		20,9		
0,8820	0,8769	0,2826	—		14,3		

возможны некоторые искажения в результатах измерения за счет слишком большого сопротивления электролита в сравнении с сопротивлением потенциометра.

Обсуждение результатов и выводы

Результаты наших экспериментов изображены на рис. 1 и в табл. 2. В зависимости от природы электролитов и их концентрации электродный потенциал меди может изменяться в очень широких

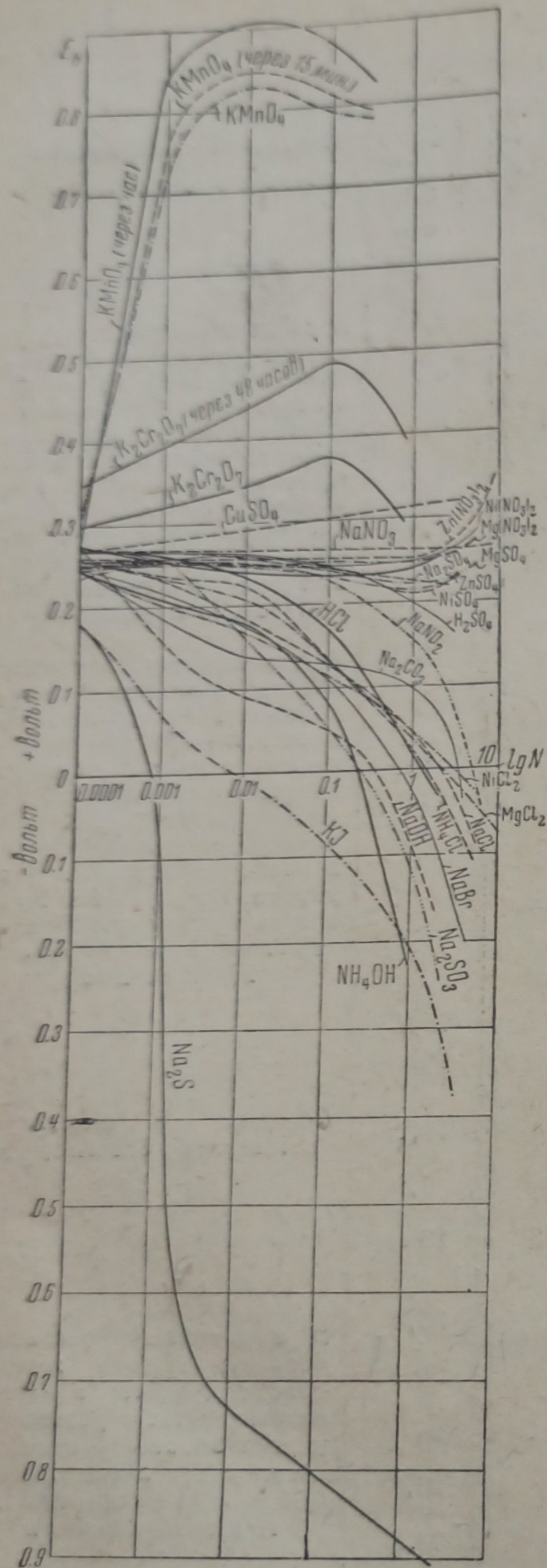


Рис. 1. Зависимость электродного потенциала Си от природы и концентрации электролитов (значения потенциала через 5 — 10 мин. после начала опыта)

При рассмотрении этой группы кривых следует принять во внимание, что почти во всех случаях неравновесных потенциалов меди

¹⁾ Экспериментально определенные значения электродных потенциалов при больших разбавлениях соответствуют, очевидно, сечению $\alpha\beta$ на рис. 2.

²⁾ По измерениям Есиа и Лоцмановой.

³⁾ По измерениям Шмидта и Винкельмана.

пределах: от $-0,9164$ V в Na_2S до $+0,9064$ V в KMnO_4 , т. е. почти на 2 V. Определяющим фактором величины потенциала является природа и концентрация аниона; природа же катиона лишь сказывается на незначительном сдвиге кривых относительно друг друга, который может быть также связан с различной активностью электролитов.

Все кривые неравновесных потенциалов (кроме кривых, соответствующих пассивирующим растворам) вообще лежат ниже кривой равновесных потенциалов.

В сильно разбавленных растворах потенциалы меди вне зависимости от природы раствора близки друг к другу (около 0,25 V для растворов 0,0001 N и 0,00001 N). Вероятно, при дальнейшем разбавлении как обратимые, так и необратимые потенциалы принимают одно значение.

Электродные потенциалы меди в зависимости от природы и концентрации электролита могут быть разбиты на четыре характерные¹⁾ группы (рис. 2).

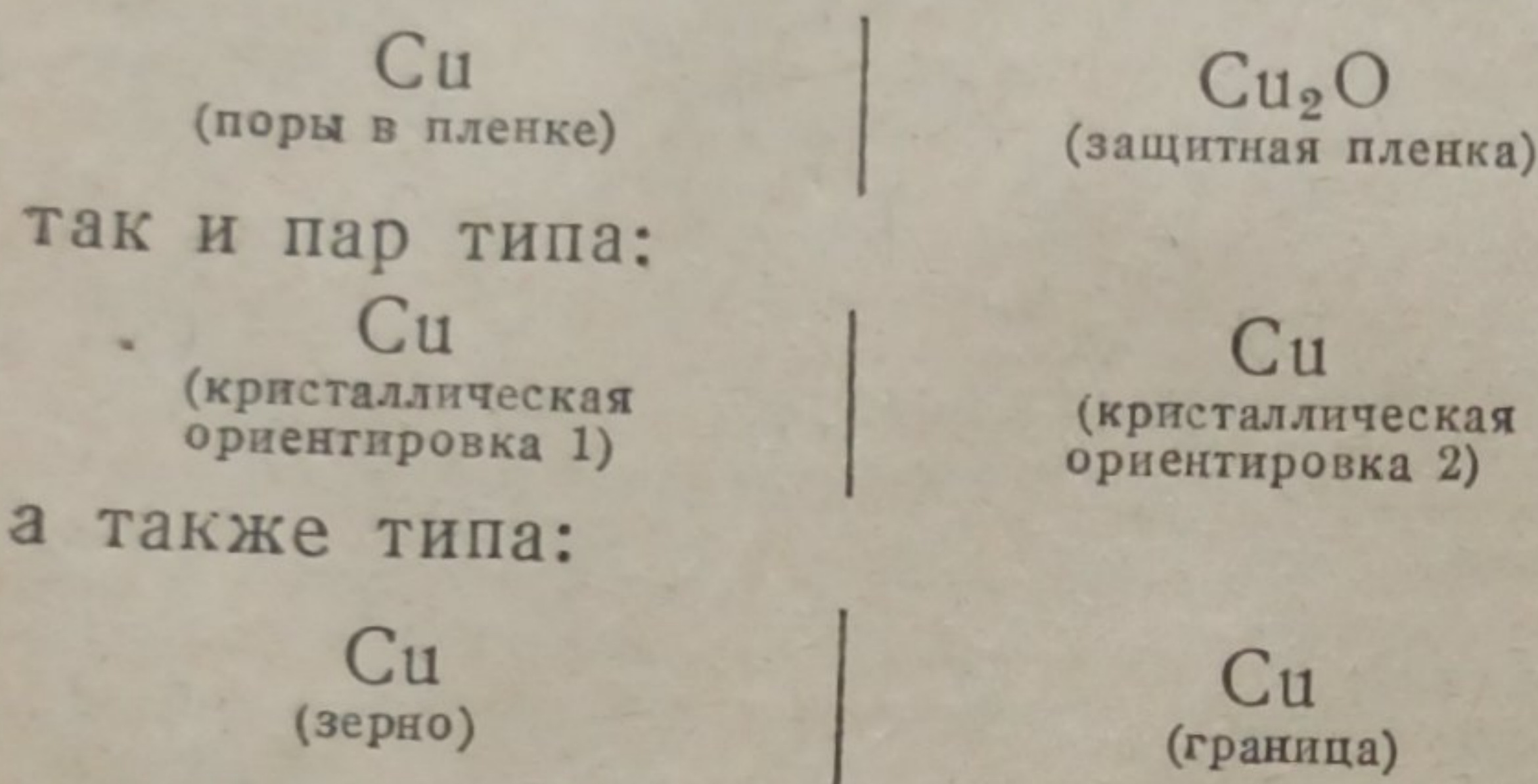
I. Электродный потенциал меди линейно облагораживается с увеличением логарифма концентрации, следуя формуле Нернста. Характер кривых потенциал — концентрация в этом случае определяется исключительно концентрацией собственных ионов меди. К этой группе относятся потенциалы²⁾ в растворах CuSO_4 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

II. Электродный потенциал меди разблагораживается с увеличением концентрации по кривой, наклон и кривизна которой определяются природой электролита. Сюда относятся потенциалы в растворах щелочей, карбонатов, кислот и солей галлоидов, сульфидов, сульфитов и нитритов (NH_4OH , NaOH , Na_2CO_3 , NH_4Cl , NaCl , MgCl_2 , NiCl_2 , HCl , KCl ³⁾, KBr ³⁾, NaBr , KF ³⁾, KJ , Na_2S , Na_2SO_3 , NaNO_2).

приходится иметь дело с одновалентными ионами меди (Cu'), так как в растворах с молярной концентрацией меди ниже $10^{-4,3}$ устойчивы ионы (Cu'), а не ионы (Cu'')^{9,10,11}.

В случае неравновесных потенциалов можно ожидать наличия в поверхностном слое на границе медь—электролит лишь малых концентраций собственных ионов меди.

Появление собственных ионов меди у поверхности медного электрода вероятно связано с работой микропар. Природа микропар на поверхности меди в настоящее время еще неизвестна, хотя здесь можно предполагать, как наличие пар типа:



Микропары будут работать при прочих равных условиях тем сильнее, чем больше кислорода подходит к катодным участкам, что связано с количеством растворенного в данной среде кислорода и скоростью его диффузии в растворе.

Согласно взглядам Мак Олей и Спунера¹² при очень низких концентрациях собственных ионов металла в растворе электродный потенциал уже не следует правилу Нернста, а остается постоянным, несмотря на дальнейшее разбавление (см. ветвь I' на рис. 2). Мак Олей и Спунер объясняют это существованием адсорбционного слоя собственных ионов у поверхности металла. Возможно, что этот эффект связан также и с возникновением на металле при низких концентрациях собственных ионов в присутствии кислорода поверхностной защитной пленки.

Однако к этому явлению, как нам кажется, можно подойти и с другой стороны. Если считать, что работа микропар всегда обеспечивает довольно заметную концентрацию собственных ионов $[\text{Cu}']$ у поверхности металла, то постоянство концентрации собственных ионов при постоянной концентрации ионов OH' в разбавленных растворах контролирует другой фактор, а именно — низкое значение произведения растворимости. $[\text{Cu}'] [\text{OH}'] = 1,10^{-14}$, благодаря чему электрод ведет себя как электрод второго рода, т. е. возникает потенциал $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}|\text{OH}'$.

Этот фактор, повидимому, является также важнейшим в ряду других факторов, влияющих на величину возникающего необратимого потенциала. В этом же направлении влияет очень низкая растворимость одновалентных солей меди, образующихся в результате присутствия анионов в растворе (Cl' , Br' , J' , F' , S'' , SO_3'' и т. п.), дающих с ионами меди труднорастворимые соли, характеризующиеся низким произведением растворимости. В случае рассмотренных нами электролитов к таким солям следует отнести:

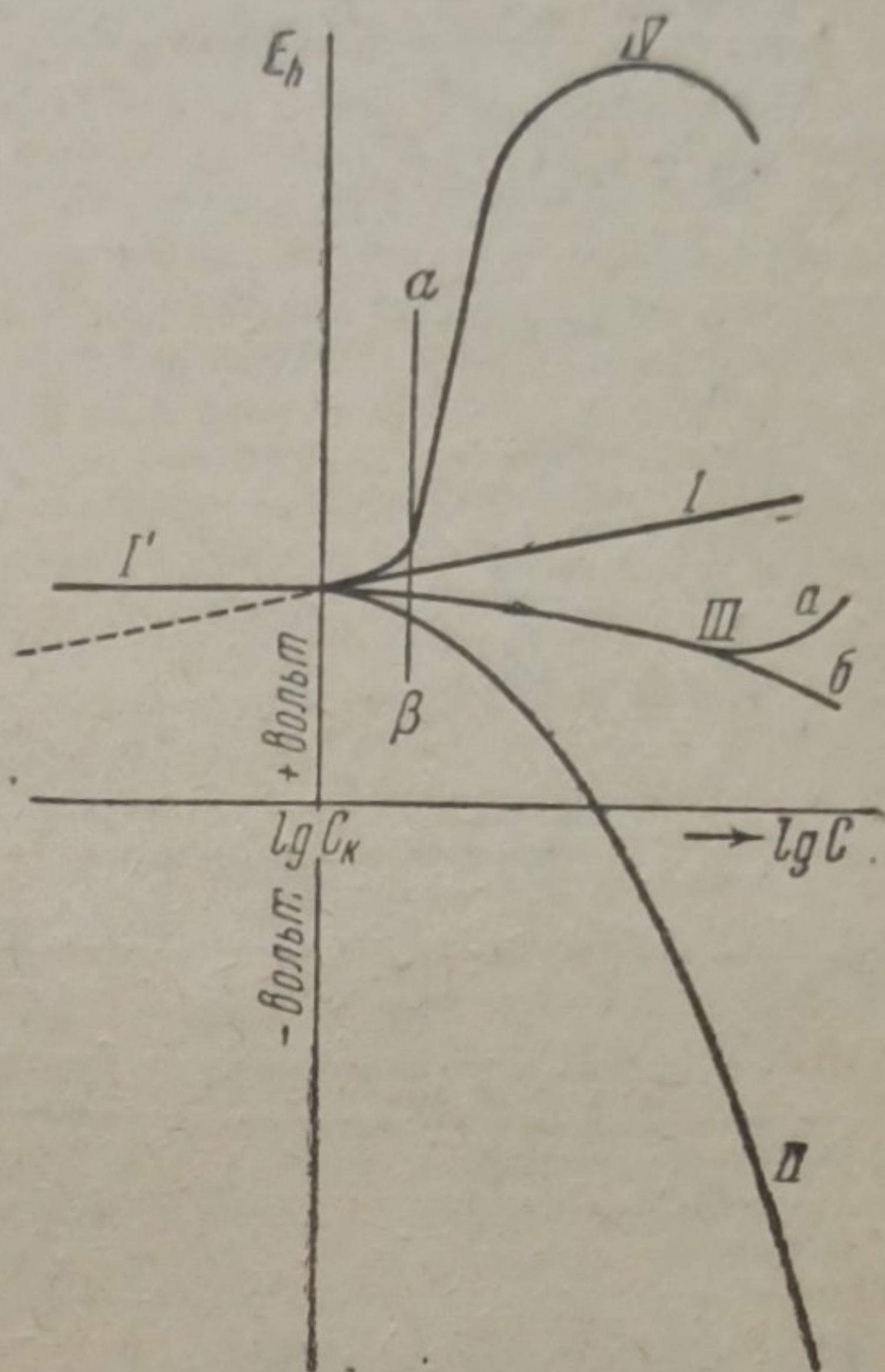
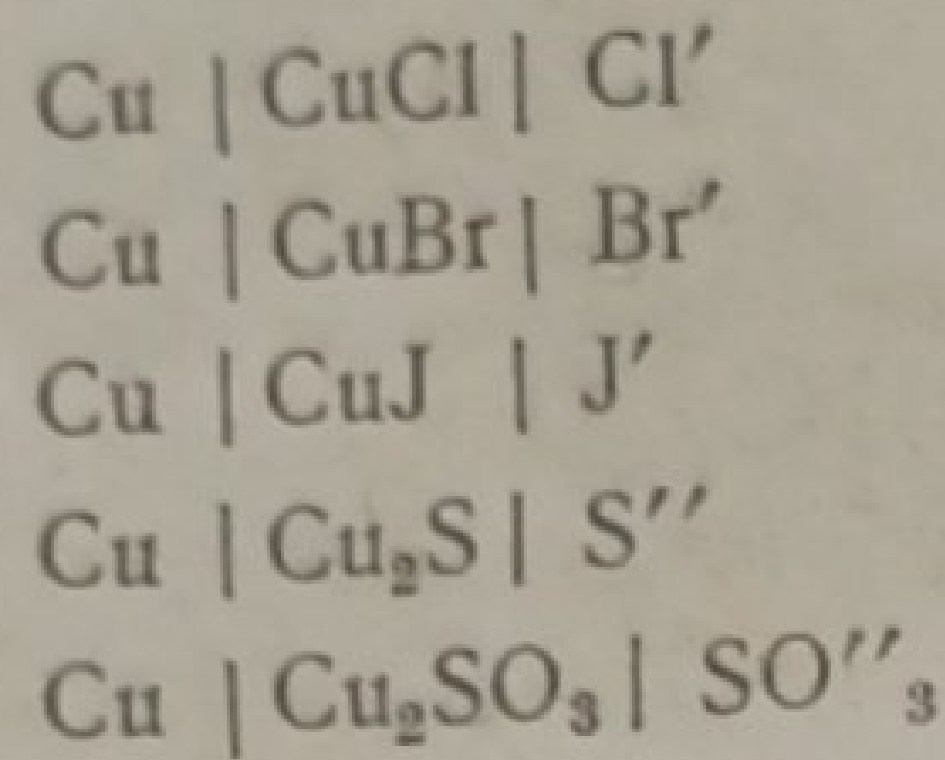


Рис. 2. Основные типы кривых потенциал — концентрация для меди в типичных растворах.

в хлоридах $[Cu'] [Cl'] = 1,7 \cdot 10^{-6}$
 в бромидов $[Cu'] [Br'] = 4,15 \cdot 10^{-8}$
 в иодидах $[Cu'] [I'] = 5,06 \cdot 10^{-12}$
 в сульфидах $[Cu']^2 [S''] = 2 \cdot 10^{-47}$

Cu_2SO_3 также является весьма труднорастворимым соединением, но точных данных по произведению растворимости этой соли в настоящее время еще не имеется.

В результате может иметь место возникновение электродов второго рода типа:



Поскольку увеличение концентрации анионов в растворе будет приводить к уменьшению (согласно вышеприведенным уравнениям

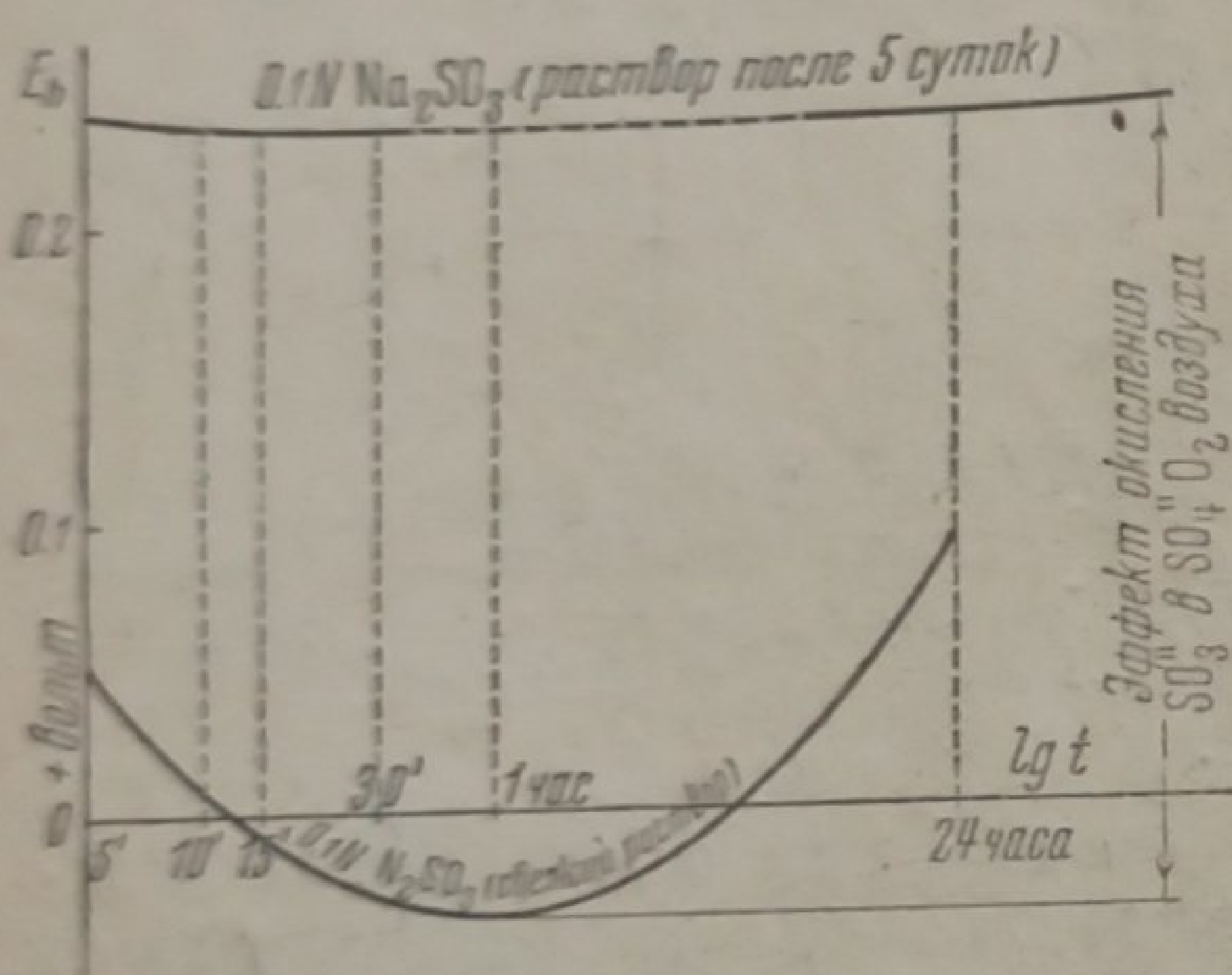


Рис. 3. Изменение электродного потенциала Cu в $0,1 N Na_2SO_3$ в зависимости от времени стояния раствора на воздухе

произведения растворимости) собственных ионов в пограничном слое, постольку электродный потенциал будет становиться более электроотрицательным с увеличением концентрации щелочей, хлоридов, бромидов, иодидов, сульфидов.

В растворах щелочей, хлоридов, бромидов, иодидов, карбонатов, аммиачных солей, нитритов, сульфитов, сульфидов возможно образование комплексных или основных соединений меди, что тоже уменьшает концентрацию собственных ионов в слое раствора у поверхности металла и соответственно понижает электродный потенциал.

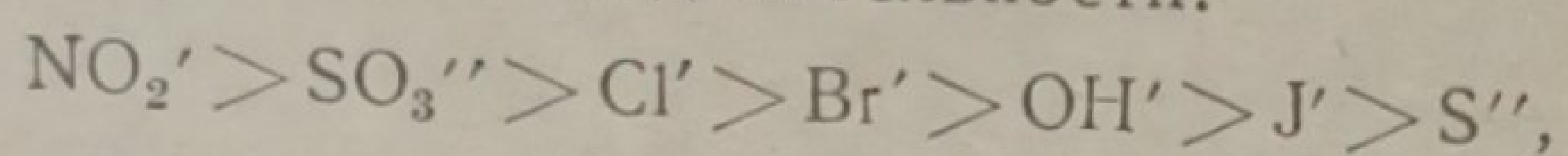
К таким комплексам можно отнести, например, в растворе галогенидов — $Cu\Gamma_2^{1)}$, $Cu\Gamma_3''$, $Cu\Gamma_4'''$, $Cu\Gamma_3'$, $Cu\Gamma_4''$, $Cu\Gamma_5'''$, карбонатов — $Cu(CO_3)_2$, $HO-Cu \rangle CO_2$, $HO-Cu \rangle CO_2$, щелочей — $HCuO_2'$, CuO_2'' , аммиачных соединений — $Cu(NH_3)_4$, сульфитов — $CuSO_3'$, $Cu(SO_3)_2''$, нитритов — $Cu(NO_2)_5'''$, $Cu(NO_2)_6''''$, сульфидов — Cu_8S_6'''' , Cu_2S_2'' , Cu_2S_7'' и многие другие, которые могут при этом образоваться^{13, 14}. Отметим, что для солей нитритов и сульфитов комплексы рассмотренных типов являются исключительно устойчивыми, чем в значительной степени и можно объяснить понижение электродного потенциала с увеличением концентрации ионов NO_2' и SO_3'' .

Повышение электродного потенциала меди в некотором интервале концентрации нитритов и сульфитов во времени несомненно связано с окислением ионов NO_2' и SO_3'' , соответственно в анионы NO_3' и SO_4'' кислородом воздуха. На рис. 3 показано изменение элек-

¹⁾ Γ — обозначает галоид.

тродного потенциала меди в $0,1 N Na_2SO_3$ в зависимости от времени стояния раствора на воздухе; результаты опыта говорят сами за себя. Образующиеся при этом соли меди, как известно, могут действовать каталитически, ускоряя процесс окисления.

Рассматриваемые кривые потенциал — концентрация распределяются по величине электродного потенциала меди в различных растворах в следующей последовательности:



что в общем соответствует последовательности изменения произведения растворимости соответствующих соединений меди — Cu_2SO_3 , $CuCl$, $CuBr$, $Cu(OH)_2$, Cu_2S . Исключение представляет ион J' , что, вероятно, связано прежде всего с его большой способностью образовывать устойчивые комплексные соединения с медью¹⁴. Проведенные нами опыты также показывают, что CuJ очень хорошо растворяется в избытке KJ с образованием бесцветных комплексов.

Понятно, что в случае растворов Na_2S и KJ даже при очень сильных разбавлениях потенциал меди будет устанавливаться низким в соответствии с малым значением произведения растворимости образующихся солей меди (особенно в случае Cu_2S) и стремлением их к образованию устойчивых комплексов (особенно в случае CuJ). Значение критической концентрации C_k (рис. 2), при котором потенциал меди принимает одно значение, в этих электролитах наступает таким образом при более сильном разбавлении, чем это имеет место для других рассмотренных нами растворов.

Образующаяся в весьма разбавленных растворах пленка Cu_2O , а также защитная пленка на меди до погружения в раствор, существование которой было доказано для меди Верноном¹⁵, Констейблем¹⁶ и Уайтби¹⁷, при действии ряда ионов (Cl' , Br' и др.) может разрушаться; избыток OH' -ионов также, как известно, способствует растворению этой пленки с образованием комплексных соединений. Из числа рассмотренных нами электролитов к растворителям защитных пленок меди следует отнести растворы щелочей и кислот, а к разрушителям — растворы галогенидов.

Известно, например, что, по измерениям Эванса и Бриттона¹⁸ ион Cl' обладает исключительной способностью проникать через поры пленок, в то время как по тем же измерениям ионы SO_4'' и NO_3' хотя и являются в некоторой степени разрушителями, но отличаются значительно меньшей проникаемостью.

Действием вышеописанных факторов, т. е.: а) возникновением электродных потенциалов второго рода типа: $Cu|Cu\Gamma|\Gamma'Cu|Cu_2O|OH'$, $Cu|Cu_2S|S''$, $Cu|Cu_2SO_3|SO_3''$; б) образованием комплексов и в) разрушением защитной пленки, объясняется ход кривых электродных потенциалов с увеличением концентрации электролита в растворах: $NaCl$, NH_4Cl , $MgCl_2$, $NiCl_2$, HCl , KCl , KBr , $NaBr$, KF , KJ , NH_4OH , $NaOH$, Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , $NaNO_2$.

Возникновением электродов второго рода объяснили также Морковко и Змачинский¹⁹ необратимые потенциалы серебра в растворах хлоридов.

В сторону повышения электродного потенциала влияет и работа микропар, так как прежде всего при этом увеличивается количество собственных ионов в слое раствора у микроэлектродов. Кроме того, мы измеряем фактически некоторую промежуточную величину потенциала, лежащую между значениями электродных потенциалов анодных и катодных участков²⁰.

Как уже было упомянуто, большое влияние на работу микропар оказывает кислород в растворе, и поэтому увеличение concentra-

ции кислорода в электролите вообще усиливает работу микропар за счет повышения потенциала катодных участков, что приводит к повышению общего измеряемого потенциала металла. Очевидно, действие этого фактора по сравнению с факторами, понижающими электродный потенциал, менее значительно.

Увеличение концентрации HCl ведет также к понижению потенциала меди, что, вероятно, связано с возникновением потенциала $\text{Cu}|\text{CuCl}|\text{Cl}'$, а также с возможным образованием комплексных ионов. Защитная пленка в кислых растворах также будет растворяться. Электрохимическое поведение меди в растворах Na_2CO_3 аналогично поведению в щелочах. Потенциал с увеличением концентрации становится более электроотрицательным; причина этого, вероятно, лежит в гидролизе Na_2CO_3 , в результате которого образуется активная щелочная среда. И в этом случае факторы, рассмотренные для щелочей, остаются в силе и для растворов Na_2CO_3 . Вместе с тем следует учесть также, что ионы CO_3^{2-} сами по себе могут образовывать трудно растворимые соли и комплексы основных солей меди, изменяющих концентрацию собственных ионов меди в соответствии с их произведением растворимости.

III. Электродный потенциал меди изменяется в зависимости от логарифма концентрации либо по кривой *a*, проходящей через минимум (рис. 2), либо по кривой *b*, приближающейся к логарифмике. К кривым (*a*) относятся потенциалы в растворах: MgSO_4 , ZnSO_4 , NiSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 , NaNO_3 (к концу опыта) (рис. 4).

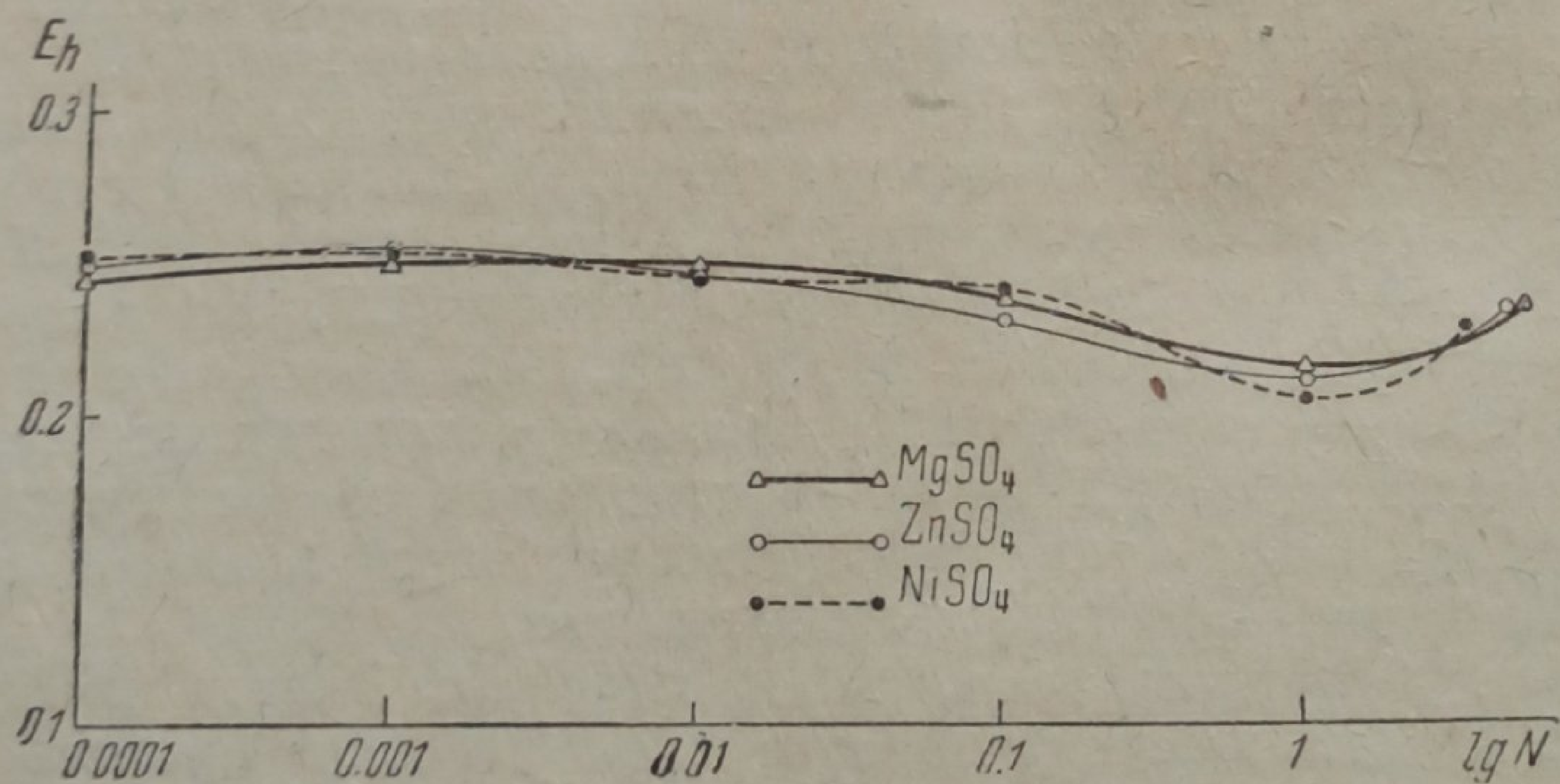
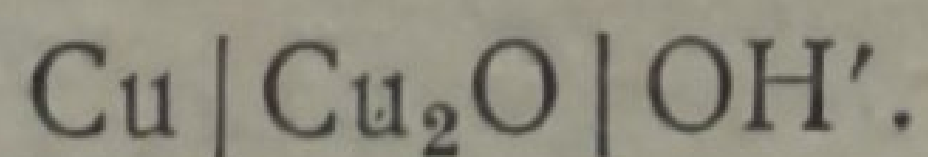


Рис. 4. Зависимость электродного потенциала Cu в MgSO_4 , ZnSO_4 , NiSO_4 от концентрации растворов (значения потенциала через 5 мин. после погружения)

К кривой *b* относятся потенциалы в растворах Na_2SO_4 , NaNO_3 (начало опыта) и H_2SO_4 .

Малые изменения электродного потенциала в растворах нитратов и сульфатов с концентрацией в обоих случаях можно также объяснить возникновением потенциала типа:



В результате работы микропар в раствор переходят ионы меди. Однако благодаря тому, что при этом освобождаются эквивалентные количества OH' -ионов, происходит образование гидрата закиси, который распадается на Cu_2O и воду или же окисляется присутствующим кислородом в гидрат окиси.

Таким образом и в этом случае электродный потенциал будет контролироваться произведением растворимости гидрата закиси меди $[\text{Cu}'][\text{OH}'] = 1 \cdot 10^{-14}$. Поскольку pH при изменении концентрации сульфатов и нитратов в растворе практически не меняется,

постольку и потенциал их не будет сильно изменяться. Величина электродного потенциала в этих случаях соответствует величине электродного потенциала меди при очень сильных разбавлениях (см. ветвь I' рис. 2). Небольшое разблагораживание потенциала с увеличением концентрации нитратов и сульфатов (до некоторого предела) можно объяснить образованием основных и может быть двойных комплексных солей меди типа $M_2[Cu(SO_4)_2]^1$, $M_2[Cu(NO_3)_2]$, $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ и рядом других, образование которых здесь возможно.

Изменение концентрации кислорода в растворе хотя и имеет некоторое значение, но, так же как и в предыдущих случаях, не является решающим. Подъем кривых потенциала при переходе к насыщенным растворам для солей двухвалентных металлов (Zn, Mg, Ni), вероятно, связан с выпадением невидимой пленки солей, обладающей защитными свойствами²¹. В кислотах HNO_3 и H_2SO_4 слабой концентрации, повидимому также приходится иметь дело с электродом второго рода типа $Cu|Cu_2O|OH'$.

В концентрированных растворах картина установления электродного потенциала значительно усложняется вследствие развития коррозионных процессов, особенно энергичных в растворах HNO_3 .

На основании проведенных исследований механизма коррозии меди в азотной кислоте^{22, 23, 24, 25} можно считать установленным, что в области концентрированных растворов с течением времени образуется азотистая кислота, которая, действуя каталитически, вызывает активные коррозионные процессы.

Согласно нашим исследованиям повышение концентрации ионов NO_2' в растворе понижает электродный потенциал меди. Вместе с тем бурные процессы коррозии приводят к значительному накоплению собственных ионов меди и, следовательно, к интенсивному облагораживанию потенциала по Нернсту. Понятно, что в случае HNO_3 как сильного окислителя нам приходится иметь дело с двухвалентными ионами меди (Cu^{++}). Таким образом характер изменения электродного потенциала меди в азотной кислоте определяется двумя факторами: с одной стороны — облагораживанием потенциала вследствие накопления собственных ионов меди в растворе и, с другой стороны, разблагораживанием потенциала вследствие накопления каталитически действующих ионов NO_2' .

Это положение с достаточной очевидностью также подтверждается и характером изменения электродного потенциала меди во времени (рис. 5).

Бурные процессы коррозии меди в азотной кислоте, а следовательно, и процессы образования собственных ионов меди развиваются не сразу, а только лишь по достижении определенной концентрации образующейся азотистой кислоты (Велей²², Центнершвер²⁵). Соответственно в начальный период после погружения (так назы-

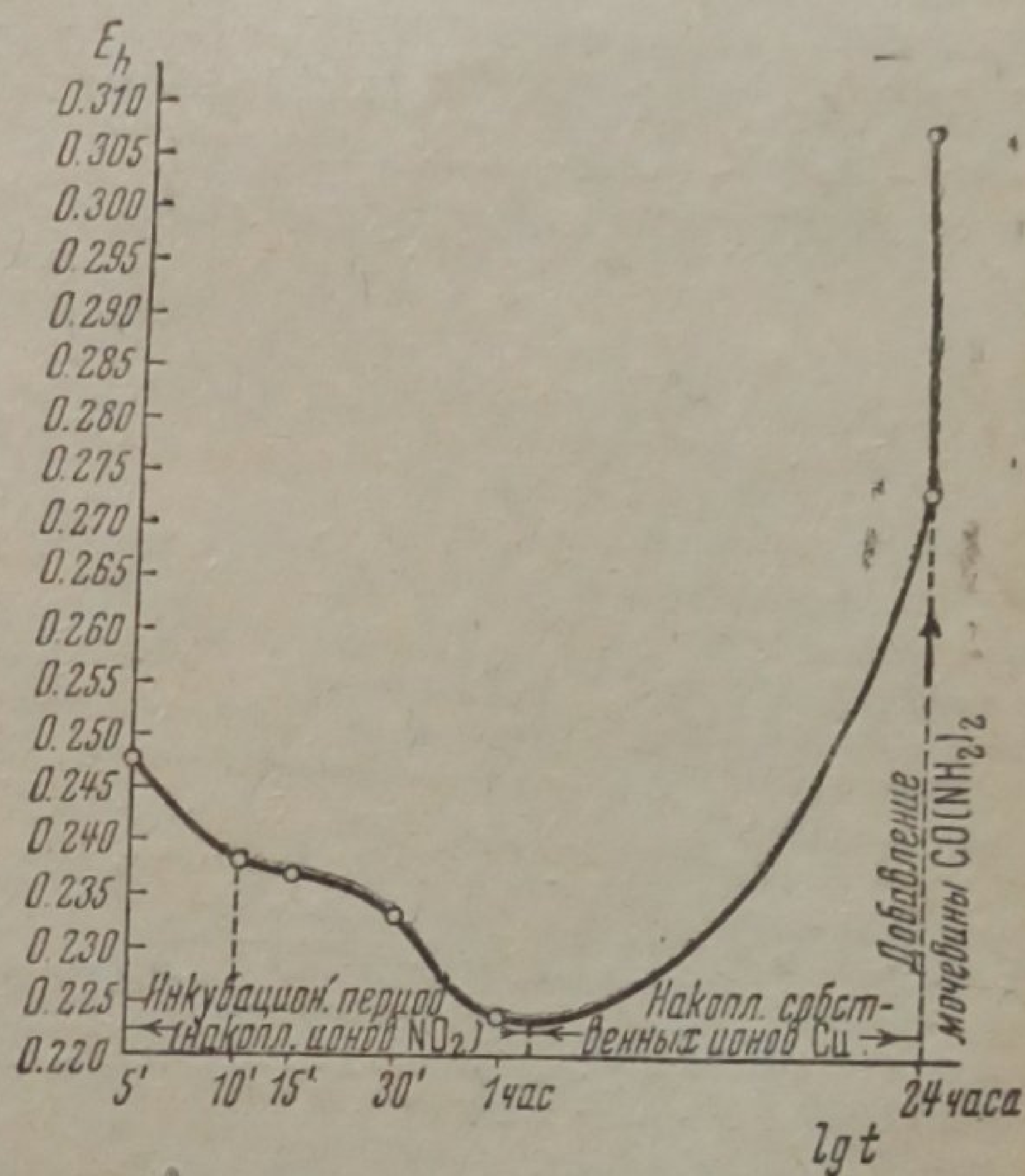


Рис. 5. Изменение электродного потенциала Cu в $2N HNO_3$ во времени

¹ Где M — металл (Na, K и т. д.).

ваемый инкубационный период) при незначительной концентрации собственных ионов имеет место постепенное увеличение концентрации ионов NO'_2 , а следовательно, разблагораживание потенциала. По достижении необходимого минимума концентрации ионов NO'_2 процесс коррозии значительно ускоряется, концентрация собственных ионов меди быстро увеличивается, следовательно, наступает интенсивное облагораживание потенциала. При добавлении мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ нитриты разлагаются, действие ионов NO'_2 сильно ослабляется и потенциал меди быстро принимает более положительное значение $E = 0,3055 \text{ V}$.

При этом следует указать, что потенциал меди в растворе мочевины такой же концентрации значительно более отрицателен, $E = 0,2061 \text{ V}$; таким образом эффект повышения потенциала никак не может быть связан с непосредственным влиянием мочевины на электродный потенциал меди.

В серной кислоте согласно исследованиям Роджерса²⁶ в результате взаимодействия с медью образуются, с одной стороны, собственные ионы меди, облагораживающие потенциал по Нернсту; при этом процесс коррозии здесь менее интенсивен, чем в HNO_3 . С другой стороны, образуются ионы SO''_3 с повышением концентрации которых, как мы показали, потенциал меди становится электроотрицательнее; разблагораживание потенциала здесь происходит в большей степени, чем это имело место в присутствии ионов NO'_2 .

Таким образом аналогично азотной кислоте изменение электродного потенциала меди в серной кислоте определяется двумя факторами: с одной стороны, увеличением концентрации собственных ионов меди, повышающих потенциал, и, с другой стороны, увеличением концентрации ионов SO''_3 , понижающих потенциал. Первый фактор, т. е. увеличение концентрации собственных ионов меди в растворе, определяет некоторый подъем кривой потенциал—концентрация в области концентрированных растворов

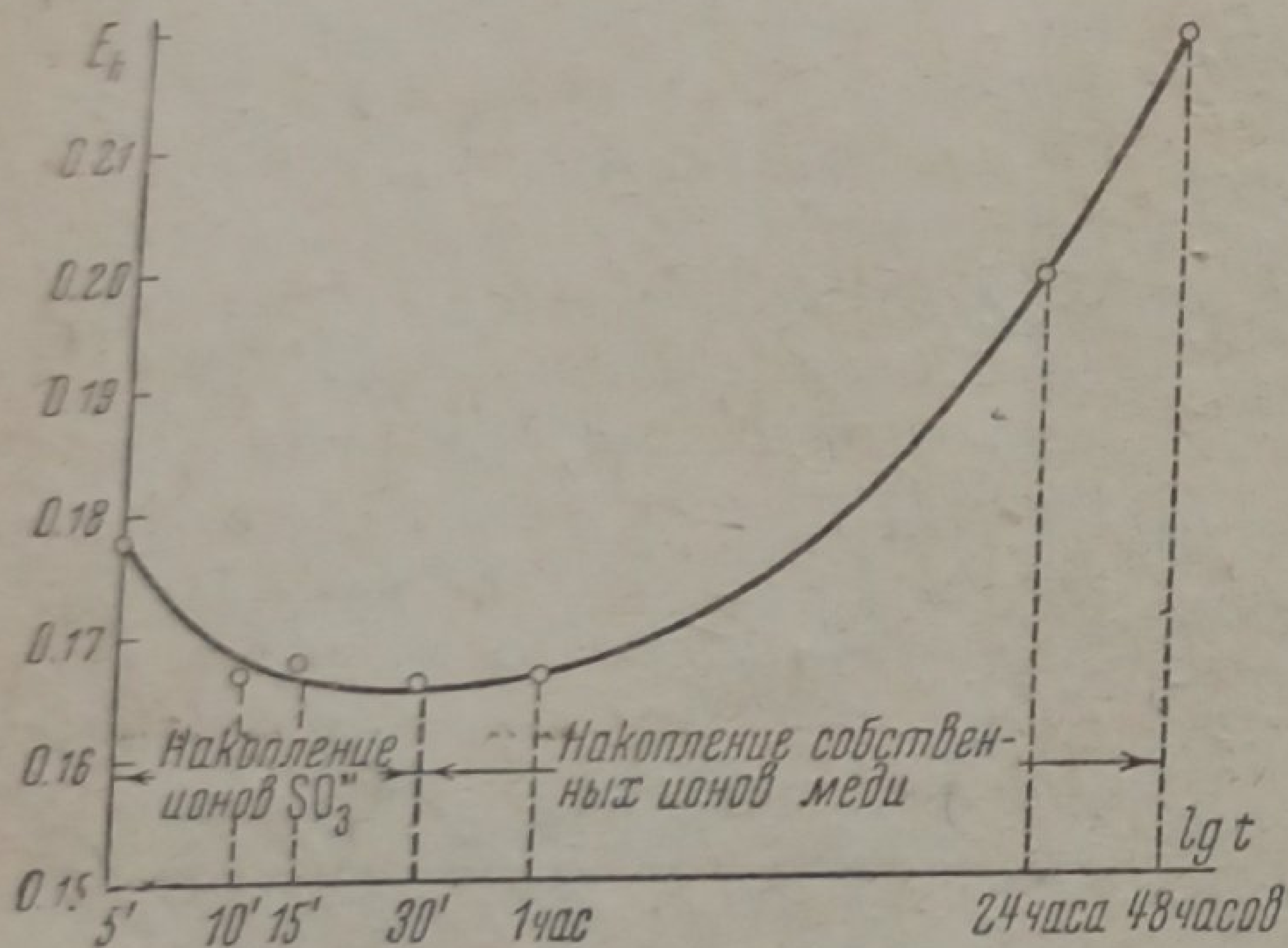


Рис. 6. Изменение электродного потенциала Cu в $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ во времени

HNO_3 . Вторым фактором — повышение концентрации ионов SO''_3 — определяет постепенное разблагораживание потенциала меди с концентрацией в H_2SO_4 . При изучении потенциала во времени, так же как и в случае HNO_3 , кривые потенциал—время с достаточной ясностью подтверждают высказанные нами положения (рис. 6). Разблагораживание потенциала в начальный момент связано с повышением концентрации продуктов восстановления серной кислоты — ионов SO''_3 . Дальнейший подъем кривой можно целиком отнести за счет увеличения концентрации собственных ионов меди.

IV. Электродные потенциалы меди с логарифмом концентрации резко повышаются по кривой, проходящей через максимум. Сюда относятся потенциалы в растворах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KMnO_4 .

Такой характер кривых связан с образованием на меди поверхностной пленки и определяется концентрацией пассиваторов в растворе.

Разблагораживание потенциала за некоторым пределом концентрации, вероятно, связано главным образом с разрывом защитных

пленок под влиянием внутренних напряжений, возникающих при росте пленки; возможно, что здесь также оказывает некоторое влияние и уменьшение pH раствора²⁷.

Электродные потенциалы меди изменяются во времени и в некоторых случаях довольно значительно (до 200mV).

К электролитам, в которых потенциал во времени изменяется сильно (в порядке сотен милливольт), следует отнести растворы окислителей, щелочей, сульфидов, нитритов и сульфитов ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, NH_4OH , $NaOH$, Na_2S , $NaNO_2$, Na_2SO_3).

Меньше изменяется потенциал (порядка десятков милливольт, грубо до 100 mV) в растворах хлоридов, бромидов, иодидов, карбонатов и кислот (NH_4Cl , $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $NiCl_2$, HCl , $NaBr$, KJ , Na_2CO_3 , $MgCO_3$, H_2SO_4 , HNO_3); и наконец, к электролитам, в которых электродный потенциал практически не изменяется, относятся растворы солей нитратов и сульфатов: $NaNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$. Здесь возможные изменения потенциала наблюдаются в пределах до 20 mV.

Из числа основных факторов, повышающих потенциал во времени, следут указать:

1. Образование поверхностной пассивной защитной пленки.
2. Образование собственных ионов меди.
3. Переход ионов раствора в более высокую степень окисления под влиянием O_2 воздуха.

К числу основных факторов, понижающих потенциал во времени, следует отнести:

1. Разрушение или растворение поверхностной пленки.
2. Образование другого типа электрода второго рода, дающего более электроотрицательный потенциал.
3. Постепенность процесса установления электрода второго рода.
4. Образование продуктов взаимодействия меди с электролитом, дающих более отрицательный потенциал (например, продуктов восстановления в серной и азотной кислотах, т. е. ионов SO''_3 и NO'_2).
5. Переход собственных ионов в комплекс.

Несомненно, что ряд из этих факторов может действовать одновременно (например, в растворах кислот и легко гидролизующих солей).

Заключение

1. Определены электродные потенциалы меди в 27 электролитах [$NaCl$, NH_4Cl , $MgCl_2$, $NiCl_2$, HCl , $NaBr$, KJ , $NaOH$, NH_4OH , Na_2CO_3 , $MgCO_3$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $NiSO_4$, H_2SO_4 , $CuSO_4$, Na_2SO_3 , Na_2S , $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, HNO_3 , $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$] в широком диапазоне концентраций (насыщенные растворы, 5N; 3N или 2N; 1N, 0,1N; 0,01N; 0,001N; 0,0001N; 0,00001N) и времени (5', 10', 15', 1 час, 24 часа, 48 час. и для некоторых растворов 72 часа, 96 час. и больше).

2. Предложены основные типы кривых потенциал — концентрация для меди в типичных растворах электролитов и высказаны предположения относительно факторов, определяющих форму этих кривых.

Москва
ВИАМ

Лаборатория физики металлов

Поступило в редакцию
14 августа 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. Isgarischew, Z. Elektrochem., 32, 281, 1926; Журнал русского физико-химич. об-ва (физич. часть), 58, 1175, 1926.
2. French a. Kahlenberg, Trans, Am. Elektrochem. Soc., 54, 149, 1928.

3. Г. В. Акимов, Труды ЦАГИ, 70, 1931.
 4. Г. В. Акимов, Труды ВИАМ, 56, 1938.
 5. Kruger a. Kahlenberg, Trans. Am. Elektrochem. Soc., 58, 107, 1931.
 6. A. Schmidt, W. Winkelmann, Helv. Chim. Acta, 13, 304, 1930.
 7. Watts, Trans. Am. Elektrochem. Soc., 64, 125, 1933.
 8. О. Есин и Лоцманова, Z. physik. Chem., 167, 209, 1933; Журнал общей химии, 4, 1138, 1934.
 9. O. Gatty a. E. C. R. Spooner, The Elektrode Potential Behaviour of corroding Metals in Aqueous Solutions, Oxford, 1938.
 10. А. Эйкен, Курс химической физики, 129, 1933.
 11. Е. М. Зарецкий и Г. В. Акимов, Журнал прикл. химии, 11, 1161, 1938.
 12. A. L. Mc Alay a. E. C. R. Spooner, Proc. Roy Soc., (A), 138, 1932.
 13. J. M. Mellor, D. Sc., A comprehensive treatise on inorganic a. theoretical chemistry, 3, 1929.
 14. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 2, 1938.
 15. N. H. J. Vernon, J. Am. Chem. Soc., 2273, 1926; 1853, 1934; J. Inst. Metals, 52, 93, 1933.
 16. F. H. Constable, Nature, 569, 123, 1929.
 17. W. H. J. Vernon, Whitby, J. Inst. Metals, 42, 181, 1929; 44, 389, 1930.
 18. Britton a. Evans, J. Chem. Soc., 1781, 1930.
 19. Морковко и Змачинский, ДАН СССР, новая серия, 17, 4, 1937.
 20. Г. В. Акимов и Н. Д. Томашев, Журнал физич. химии, 8, 623, 1936.
 21. U. Evans, Metallic Corrosion Passivity a. Protection, London, 1937.
 22. V. H. Veleu, J. Soc. chem. Ind., 8, 858, 1889; Phil. Trans., A 182, 279, 1891.
 23. N. R. Dhor, J. Phys. Chem., 29, 142, 1925.
 24. E. S. Hedges. J. Chem. Soc., 561, 1930.
 25. M. Centnerszwer et W. Heller, Métaux et Corrosion, 163, 37, 1939.
 26. C. W. Rogers, Trans. Chem. Soc., 254, 1926.
 27. В. О. Крениг и С. Е. Павлов, Труды ВИАМ, 6, 1934.
-