

620.193

и 35

НБ
УДНТ
(ПБТ)

620.193

Н. А. Изгарышевъ,

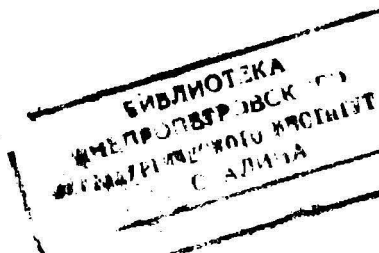
И 35

магистръ химіи, преподаватель Московскаго Коммерческаго
Института.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРІЯ РАЗРУШЕНІЯ МЕТАЛЛОВЪ.

161735

ОТДѢЛЬНЫЙ ОТТИСКЪ ИЗЪ
„ВѢСТНИКА ПРИКЛАДНОЙ ХИМІИ
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГІИ“.



МОСКВА.—1916 г.

НЕ
УДУНТ
(ПБТ)

Электрохимическая теорія разрушенія металловъ.

Н. А. Изгарышевъ.

ВВЕДЕНІЕ.

Значеніе металловъ, какъ строительнаго матеріала, увеличивается все въ большей и большей степени, принимая грандіозные размѣры, какъ для сооружений на поверхности земли, такъ и для подземныхъ и подводныхъ. Но во всѣхъ трехъ стихіяхъ — землѣ, водѣ и воздухѣ, въ средѣ которыхъ протекаетъ жизнь металлическихъ сооружений, таятся многочисленныя враждебныя начала, стремящіяся разрушить то, что было создано путемъ великихъ усилій человѣческой мысли, а также громадныя матеріальныя затраты. Самыми извѣстными факторами разрушенія съ давнихъ временъ считаются воздухъ и вода, а также по послѣднимъ даннымъ, — кислоты и, въ особенности, всепроникающая угольная кислота. Но помимо этихъ химическихъ агентовъ разрушенія, являющихся до нѣкоторой степени открытыми врагами металловъ, въ зависимости отъ возрастающей сложности металлическихъ сооружений все большее и большее значеніе приобретаетъ иной факторъ, остававшійся долгое время совершенно скрытымъ и недоступнымъ раціональному изученію. Этимъ чрезвычайно важнымъ агентомъ являются нѣкоторые электрохимическіе процессы, возникающіе самопроизвольно въ металлическихъ сооруженияхъ при соприкосновеніи различныхъ металловъ

въ присутствіи водныхъ растворовъ и влекущіе за собою разрушеніе одного изъ металловъ или обоихъ вмѣстѣ.

Разрушеніе или разѣданіе металловъ подѣ влияніемъ всевозможныхъ факторовъ въ западно-европейской и американской литературѣ обыкновенно характеризуется словомъ „коррозія“ (Korrosion или corrosion), а потому въ силу общепринятости этого термина я буду имъ пользоваться въ настоящей статьѣ.

Электрохимическая коррозія — этотъ скрытый и опасный врагъ, въ тиши проявлявшій свою разрушительную дѣятельность, начиная съ эпохи примитивныхъ металлическихъ инструментовъ первобытнаго человѣка — могъ быть обнаруженъ сравнительно недавно, лишь послѣ появленія на свѣтъ искусственныхъ гальваническихъ элементовъ; раціональное же изслѣдованіе электрохимической коррозіи металловъ получило свое начало еще гораздо позднѣе, именно въ концѣ девятнадцатаго столѣтія, прогрессируя по мѣрѣ дальнѣйшихъ успѣховъ теоріи гальваническихъ элементовъ, пролившей свѣтъ на истинную сущность процессовъ коррозіи, часто осложненныхъ на практикѣ цѣлымъ рядомъ второстепенныхъ явленій, протекающихъ параллельно основной реакціи.

Такимъ образомъ, нашей первой задачей намѣчается установленіе съ помощью существующихъ электрохимическихъ теорій тѣхъ основныхъ типическихъ условій, которыя являются вообще необходимыми для возникновенія и функціонированія гальваническихъ элементовъ.

Кромѣ той коррозіи, которая возникаетъ въ результатѣ гальванической работы нѣкоторыхъ частей сооруженія, въ настоящее время приходится сильно считаться съ совершенно новымъ факторомъ, — разрушительнымъ дѣйствіемъ, такъ называемыхъ, блуждающихъ электрическихъ токовъ, появляющихся въ почвѣ городовъ, обслуживаемыхъ электрическимъ трамваемъ. Вредное дѣйствіе блуждающихъ токовъ на подземныя сооруженія очень значительно и также можетъ подлежать правильному изученію и учету, такъ какъ

относится къ области явленій въ достаточной мѣрѣ освѣщенныхъ современной теоріей электролиза.

ТЕОРІЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХЪ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Мы не будемъ останавливаться на исторіи ученія о **электродвижущихъ силахъ**, берущей свое начало со **времени Гальвани**, отмѣтивъ только нѣсколько важнѣйшихъ **этаповъ** въ эволюціи электрохимическихъ **появленій**. Первымъ моментомъ первостепенной **важности** было, конечно, изобрѣтеніе гальваническихъ **элементовъ** и появленіе теоріи Вольты, какъ извѣстно **положившаго** въ ея основу гипотезу о самопроизвольномъ возникновеніи **потенціаловъ** на границѣ соприкосновенія двухъ различныхъ металловъ, отведя при этомъ весьма второстепенную роль жидкой промежуточной **средѣ**. Эта гипотеза, построенная на совершенно **ошибочныхъ** началахъ долгое время царила въ **наукѣ**, сильно тормозя развитіе теоретической электрохиміи, несмотря на **цѣлый рядъ работъ**, установившихъ связь между возникновеніемъ электрической **энергіи** и химическимъ процессомъ, служащимъ въ зависимости отъ обстоятельствъ **причиной** или **слѣдствиемъ** первой. Принципіально наиболѣе важными въ этомъ отношеніи являются изслѣдованія **Фарадея**, положившаго начало эпохѣ современной, „**количественной**“ электрохиміи, точно установивъ связь между **матеріальными превращеніями** и электрической энергіей **своими двумя законами**, которые формулируются, какъ **извѣстно**, слѣдующимъ образомъ.

1) *Степень химическаго разложенія, произведеннаго при прохожденіи тока, пропорціональна количеству электричества, прошедшаго черезъ проводникъ.*

2) *Количества различныхъ элементовъ, выделяющіяся при дѣйствіи одною и тою же количества электричества — относятся между собою, какъ эквивалентные вѣса этихъ элементовъ.*

Если выразить этотъ законъ въ болѣе узкой и конкретной **формѣ**, то мы получимъ слѣдующее поло-

женіе: одинъ граммъ-эквивалентъ любого элемента переноситъ при прохожденіи тока 96540 кулоновъ.

Но окончательное ниспроверженіе теоріи Вольты послѣдовало послѣ того, какъ Гельмгольцъ примѣнилъ принципы перваго и втораго закона сохраненія энергіи къ ученію о гальваническихъ элементахъ, введя тѣмъ самымъ ученіе объ электродвижущихъ силахъ въ кругъ точныхъ наукъ и упрочивъ представленіе о химизмѣ электродныхъ процессовъ. Появленіе путеводной звѣзды современной электрохиміи — теоріи электролитической диссоціаціи Аррениуса и Вантъ-Гоффа — повлекло за собою созданіе осмотической теоріи Нернста, подъ знаменемъ которой развивается и прогрессируетъ вся современная техническая и отчасти научная электрохимія.

Осмотическая теорія.

Осмотическая теорія въ своей основѣ построена на слѣдующемъ, отчасти гипотетическомъ, но крайне образномъ представленіи о причинѣ возникновенія потенціала на границѣ металла и раствора. Предположимъ, что всѣ металлы, погруженные въ растворы своихъ солей, проявляютъ большую или меньшую способность растворяться, образуя іоны; эта способность, называемая «упругостью растворенія», есть величина столь же характерная для каждого металла, какъ его упругость паровъ, температура плавленія, удѣльный вѣсъ и т. д. Упругость растворенія стремится перевести металлъ въ іонное состояніе $Met \rightarrow Met^{+} \dots$. Подвергающіяся превращенію частицы металловъ увлекаются въ растворъ, видимымъ образомъ, аналогично тому, какъ растворяется частица твердой соли, образуя іоны, или, вѣрнѣе, подобно тому, какъ іоны диффундируютъ подъ вліяніемъ осмотическаго давленія отъ мѣста большей концентраціи къ менѣе концентрированнымъ участкамъ. Вооружившись такою гипотезою, разберемъ причину возникновенія электродвижущей силы въ какомъ-либо гальваническомъ элементѣ, на примѣръ, элементѣ Даніэля. Какъ извѣстно, онъ состоитъ изъ цинка—анода, помещеннаго въ рас-

творъ цинковаго купороса и мѣднаго катода, погруженного въ растворъ мѣднаго купороса, и можетъ быть изображенъ слѣдующей схемою

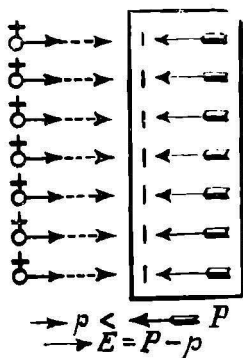


Представимъ себѣ элементъ въ разомкнутомъ видѣ. Подъ вліяніемъ упругости растворенія, выраженной для цинка величиной P , металлическій цинкъ стремится перейти въ растворъ, образуя іоны Zn . При этомъ цинкъ уноситъ положительные заряды, оставляя электроду отрицательные или электроны, благодаря чему растворъ вблизи цинка заряжается положительно, а самъ цинкъ отрицательно, и мы получаемъ нѣкоторый электрическій двойной слой. На мѣдномъ электродѣ явленіе протекаетъ принципиально аналогичнымъ образомъ, съ тою только разницею, что величина упругости растворенія мѣди — P_1 — нестравненно меньше. Это стремленіе металловъ переходитъ въ растворъ очень скоро вполнѣ парализуется электростатическимъ притяженіемъ іоновъ, противоположно заряженнымъ металломъ, не достигая практически измѣримыхъ величинъ. Иное дѣло, если мы замкнемъ элементъ проволокою, въ послѣднемъ случаѣ электроны, образующіеся на цинкѣ, потекутъ въ видѣ отрицательнаго тока по проволокѣ къ мѣдному электроду; это произойдетъ потому, что мѣдь, обладая меньшею P_1 , является мѣстомъ меньшаго отрицательнаго потенціала по сравненію съ цинкомъ. Достигнувъ мѣднаго полюса, электроны входятъ во взаимодействіе съ близлежащимъ растворомъ, содержащимъ мѣдные іоны, въ результатъ чего слѣдуетъ нейтрализація Cu^{++} и выдѣленіе металлической мѣди на электродѣ. Такимъ образомъ, возникновеніе гальваническаго тока является тѣсно связаннымъ съ реакціей растворенія цинка и осажденія мѣди. Переносъ тока черезъ растворъ совершается при посредствѣ содержащихся въ немъ іоновъ.

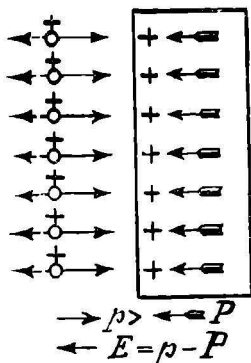
Кромѣ того, мы должны считаться еще съ однимъ условіемъ. Когда металлъ погруженъ въ растворъ соотвѣтствующихъ ему іоновъ, обладающихъ опредѣленнымъ осмотическимъ давленіемъ — p , то такая среда

сопротивляется проникновению въ нее новыхъ іоновъ, при чемъ это сопротивление пропорціонально концентрации уже находящихся въ растворѣ іоновъ. Въ связи съ этимъ можно себѣ представить три слѣдующихъ типа электродовъ.

Въ первомъ случаѣ P больше p и въ связи съ этимъ происходитъ, въ большей или меньшей степени, образование новыхъ іоновъ, благодаря чему электродъ заряжается отрицательно, а растворъ положительно. Во второмъ случаѣ p больше P , поэтому осмотическое давленіе іоновъ раствора пересиливаетъ упругость



Черт. № 1;



Черт. № 2;

растворенія металла; іоны осаждаются на электродѣ, металлъ заряжается положительно, а растворъ отрицательно. Наконецъ, въ третьемъ случаѣ, при равенствѣ P и p между металломъ и растворомъ не создается какой-либо разности потенциаловъ. (См. черт. № 1, 2, 3).

Примѣры электродовъ первой и второй категорій мы встрѣчаемъ въ томъ же Даніэлевскомъ элементѣ, гдѣ цинкъ является отрицательнымъ, а мѣдь положительнымъ. Третья категория электродовъ до сихъ поръ еще не была реализована въ дѣйствительности.

Для того, чтобы выразить высказанное въ общей формѣ положеніе въ видѣ математической формулы, мы, согласно Нернсту, прибѣгнемъ къ слѣдующему

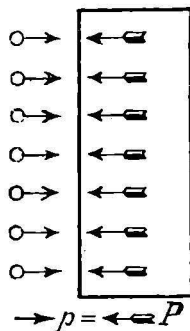
разсужденію, начавъ съ опредѣленія максимальной работы A , получаемой при реакціи обратимаго перехода металловъ въ іонное состояніе. Мы можемъ въ сильной степени облегчить задачу, если воспользуемся выраженіемъ A для какого-либо аналогичнаго, но хорошо изученнаго процесса. Такъ какъ законы, управляющіе разбавленными растворами, тождественны съ газовыми законами, то мы найдемъ сначала общее выраженіе максимальной работы на примѣрѣ процесса изотермическаго расширенія идеальнаго газа.

Представимъ себѣ наполненный газомъ цилиндръ a , въ которомъ движется поршень—невѣсомый, но герметически его закупоривающій. Пусть подъ давленіемъ груза p_1 газъ займетъ нѣкоторый объемъ v_1 . Замѣнимъ давленіе p_1 другимъ, равнымъ p_2 . Тогда газъ будетъ расширяться и приметъ объемъ v_2 . Раздѣлимъ мысленно процессъ расширенія газовъ отъ v_1 до v_2 на безконечное большое количество интерваловъ, при чемъ каждому изъ нихъ будетъ соответствовать расширеніе газа на безконечно малую величину dv . Пусть газъ расширится съ объема v_1 до объема $v_1 + dv$.

Такъ какъ объемъ v_1 увеличился на безконечно малую величину, то мы можемъ съ нѣкоторою очень малою погрѣшностью принять, что давленіе p_1 при этомъ осталось неизмѣннымъ. Тогда работа, совершонная газомъ при расширеніи въ теченіе перваго интервала, будетъ равна $a = p dv$. Чтобы представить себѣ всю работу A , совершающуюся при расширеніи газовъ отъ v_1 до v_2 , мы должны суммировать всю работу отдѣльныхъ безчисленныхъ интерваловъ, т. е. интегрировать выраженіе $p dv$ отъ v_1 до v_2 .

Такимъ образомъ,

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$



Черт. № 3;

По извѣстному уравненію Клапейрона $p v = RT$; подставляя значеніе

$$p = \frac{RT}{v}$$

въ выраженіи 1), получаемъ

$$A = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT dv}{v}.$$

Рѣшая этотъ интегралъ, получаемъ

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Такъ какъ по закону Бойля-Мариотта

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

то

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Точно также можно изобразить работу, совершаемую при переходѣ отъ большаго осмотического давленія p_1 къ меньшему p_2 . Предполагая, что переходъ металла въ іонное состояніе происходитъ подъ вліяніемъ давленія P , аналогичнаго осмотическому, и принимая, что осмотическое давленіе іоновъ въ растворѣ равно p , получаемъ для этого послѣдняго случая максимальную работу

$$A = RT \ln \frac{P}{p}$$

Какъ извѣстно, величина, выражающая какую-либо работу, является произведеніемъ двухъ величинъ — фактора емкости и фактора интенсивности, при чемъ электрическая энергія равна произведенію количества электричества F на разность потенциаловъ ε . По закону Фарадея количество электричества, принимающее участіе въ химическомъ процессѣ, равно

n . 96540, гдѣ n — число эквивалентовъ. Замѣняя A выраженіемъ ε 96540, получаемъ:

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}, \quad (2)$$

основное уравненіе, дающее общее выраженіе для всѣхъ потенціаловъ металловъ въ растворахъ солей. Эта формула показываетъ, что абсолютная величина электроднаго потенціала ε на каждомъ электродѣ зависитъ отъ величины P , являющейся неизмѣнной и характерной для каждого отдѣльнаго металла, а также отъ осмотическаго давленія p , которое можно предположить равнымъ концентраціи іоновъ c .

Электродвижущая сила E какого-либо цѣлаго элемента можетъ быть представлена алгебраической разностью обоихъ электродныхъ потенціаловъ:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{n'F} \ln \frac{P_2}{p_2} \quad (3)$$

Этотъ столь важный для теоріи выводъ, сдѣланный исключительно на основаніи теоретическихъ соображеній, былъ вполне подтвержденъ цѣлымъ рядомъ экспериментовъ.

Концентраціонные элементы.

Наиболѣе простое и доказательное подтвержденіе теоріи Нернста можетъ быть получено при изученіи, такъ называемыхъ, концентраціонныхъ элементовъ, какъ это видно изъ слѣдующаго примѣра. Представимъ себѣ нѣкоторый гальваническій элементъ. Одинъ полюсъ его образованъ серебрянымъ электродомъ, погруженнымъ въ растворъ іоновъ серебра концентраціи c_1 , а другой представляетъ такой же электродъ, погруженный въ растворъ Ag какой-либо другой концентраціи, напр., c_2 . Разберемъ съ точки зрѣнія осмотической теоріи работу подобнаго элемента, примѣнивъ къ данному случаю уравненіе (3) и принимая, что P и p

одинаковы для обоихъ полюсовъ; въ такомъ случаѣ мы имѣемъ

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P}{c_1} - \frac{RT}{n_2 F} \ln P$$

(4)

или

$$E = \frac{RT}{n F} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Уравненіе (4) показываетъ намъ, что въ данномъ элементѣ возникаетъ нѣкоторая разность потенциаловъ, числовое значеніе которой можетъ быть опредѣлено простымъ вычисленіемъ съ помощью извѣстныхъ величинъ c_1 и c_2 . Въ случаѣ справедливости теоріи, математическое вычисленіе и экспериментальное измѣреніе электродвижущихъ силъ должны давать одинаковыя числа, что и было установлено изслѣдованіями концентраціонныхъ серебряныхъ элементовъ и подтверждено на примѣрахъ другихъ солей и металловъ.

Въ разсмотрѣнномъ нами элементѣ существуетъ еще нѣкоторое мѣсто возникновенія электродвижущихъ силъ, именно на границѣ болѣе концентрированного раствора c_1 и менѣе концентрированного раствора c_2 . Такъ какъ осмотическое давленіе p_1 раствора c_1 больше, чѣмъ p_2 раствора c_2 , то іоны Ag и NO_3 подъ вліяніемъ разности осмотическаго давленія будутъ двигаться по направленію къ послѣднему раствору. Извѣстно, что всѣ іоны движутся съ различными скоростями, и въ данномъ случаѣ относительная скорость NO_3 , равная 61,78, больше скорости Ag , равной 54,02, вслѣдствіе чего іоны NO_3 опережаютъ іоны Ag и скопляются въ относительно большихъ количествахъ въ растворѣ c_2 , сообщая отрицательный зарядъ этому раствору; въ то же время избытокъ іоновъ серебра обуславливаетъ положительный зарядъ раствора c_1 . Это движеніе іоновъ продолжается до тѣхъ поръ, пока заряды обѣихъ жидкостей не увеличатся до такой степени, что оказываемое ими электростатическое притяженіе будетъ въ состояніи воспротивиться дальнѣй-

шему перемѣщенію іоновъ. Въ результатѣ описанныхъ явленій, между жидкостями c_1 и c_2 возникаютъ, такъ называемые, диффузіонные потенціалы, величина которыхъ тоже можетъ быть рассчитана на основаніи скоростей движенія іоновъ и ихъ концентраціи. Сравненіе результатовъ опыта и теоретическихъ вычисленій дало достаточно удачное совпаденіе, какъ для даннаго случая, такъ и для другихъ, болѣе сложныхъ. Абсолютныя величины диффузіонныхъ потенціаловъ вообще очень не велики и обычно измѣряются милли- и центи-вольтами.

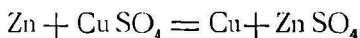
Обращаясь къ вопросу объ источникѣ электрической энергіи въ разсматриваемыхъ элементахъ, мы не можемъ приписать ея возникновеніе химической реакціи, такъ какъ въ конечномъ счетѣ въ элементѣ имѣетъ мѣсто исключительно физическій процессъ выравниванія первоначально различныхъ концентрацій. Дѣйствительно, въ случаяхъ концентраціонныхъ элементовъ можно представить себѣ слѣдующій механизмъ явленія. Металлъ, погруженный въ менѣе концентрированный растворъ, встрѣчаетъ меньшее сопротивленіе со стороны растворенныхъ іоновъ, чѣмъ металлъ, помѣщенный въ болѣе концентрированную среду; поэтому первый металлъ растворяется, а второй выдѣляется на электродѣ.

Такимъ образомъ, дѣятельность концентраціонныхъ элементовъ *въ своей основѣ тоже сопровождается химическимъ процессомъ растворенія и осажденія металловъ*, но въ конечномъ итогѣ полное измѣненіе химической энергіи въ данномъ случаѣ равно нулю, такъ какъ энергія, выдѣлившаяся при одномъ электродномъ процессѣ, поглощается другой электродной реакціей, равной по измѣненію энергіи и противоположно направленной. Въ результатѣ, работа концентраціонныхъ элементовъ совершается исключительно на счетъ тепла окружающей среды, что было доказано прямыми опытами съ концентраціонными элементами, работающими въ калориметрѣ.

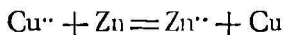
Источникомъ диффузіонныхъ потенціаловъ является несомнѣнно тоже физическій процессъ.

„Химическіе“ элементы.

Несравненно большія величины потенциаловъ и, слѣдовательно, матеріальныя измѣненія возникаютъ въ томъ случаѣ, когда источникомъ электричества являются химическіе процессы. Съ примѣромъ одного такого элемента, именно элемента Даніэля мы уже до нѣкоторой степени познакомились. Протекающіе въ послѣднемъ электродные процессы заключаются въ раствореніи цинка и осажденіи мѣди. Какъ извѣстно, эта реакція возникаетъ самопроизвольно также и внѣ элемента при погруженіи цинка въ мѣдный купоросъ, сопровождаясь значительнымъ выдѣленіемъ тепла, но, конечно, не можетъ служить источникомъ электрическаго тока. Все отличіе электрохимическаго процесса отъ химическаго заключается въ томъ, что въ первомъ случаѣ вмѣсто тепловой энергіи выдѣляется эквивалентное количество электрической энергіи. Это различіе объясняется слѣдующимъ образомъ. Несомнѣнно то, что разъ химическій процессъ сопровождается переходомъ въ іонное состояніе металла, то подобное явленіе вызываетъ перемѣщеніе электроновъ. Такъ напр., химическая реакція:



или



можетъ быть съ іонной точки зрѣнія представлена слѣдующимъ образомъ. Цинкъ теряетъ 2θ , т.-е. два электрона, мгновенно соединяющихся съ ближайшими іонами Cu^{++} , образуя нейтральную металлическую мѣдь, не успѣвъ заявить о своемъ существованіи какимъ-либо способомъ. Если же оба химическихъ процесса раздѣлить пространственно и помѣстить на пути электроновъ металлическую проволоку, то въ ней получается гальваническій токъ, а въ элементѣ возникаетъ электрохимическій процессъ.

Элементы, аналогичные по идеѣ даніэлевскому — могутъ быть образованы при помощи паръ различ-

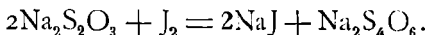
ныхъ другихъ металловъ, а также и газовъ. Такъ, напр., существуютъ водородные, кислородные и хлорные электроды, въ принципѣ не отличающіеся отъ металлическихъ, но на практикѣ представляющіе слѣдующія особенности. Въ то время какъ металлическіе электроды, являясь хорошими проводниками электричества, сами служатъ мѣстомъ входа и выхода тока, газовые электроды не могутъ состоять изъ однихъ газовъ, не проводящихъ гальваническаго тока. Поэтому въ газовую среду и соприкасающіеся съ ней участки раствора вводится такой металлъ, который бы самъ не растворялся и не принималъ участія въ электродномъ процессѣ, являясь исключительно передатчикомъ электроновъ съ одного полюса на другой; самымъ удобнымъ металломъ для газовыхъ электродовъ является платина, но во многихъ случаяхъ могутъ быть примѣнены также золото, графитъ, уголь, пассивное желѣзо и никель, перекись марганца и другіе.

Окислительные элементы.

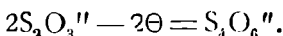
Разсмотримъ электродные процессы, свойственные элементамъ типа даніелевскаго, нѣсколько съ иной точки зрѣнія. Раствореніе металла на отрицательномъ полюсѣ и осажденіе его на положительномъ, по существу—представляются реакціями окисленія и возстановленія. Дѣйствительно, болѣе электроположительный металлъ, напр., цинкъ, переходитъ въ растворъ, образуя іоны Zn^{++} , являющіеся продуктами диссоціаціи нѣкоторой соли окиси цинка, напр., цинковаго купороса; выдѣленіе мѣди изъ раствора, гдѣ она существовала въ качествѣ составной части диссоціированнаго мѣднаго купороса, является, слѣдовательно, реакціей возстановленія. Если распространить такое воззрѣніе на различныя пары растворимыхъ и обратимыхъ электродовъ, то всѣ свойственные имъ электрохимическіе процессы необходимо причислить къ реакціямъ окисленія и возстановленія.

Отсюда вполне допустимо сдѣлать заключеніе, что помимо реакціи окисленія и возстановленія металловъ,

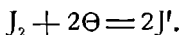
цѣлый рядъ другихъ окислительныхъ и восстановительныхъ процессовъ можетъ также служить источникомъ электрической энергіи, разыгрываясь на раздѣленныхъ анодѣ и катодѣ гальваническаго элемента. Разсмотримъ для примѣра извѣстную реакцію между гипосульфитомъ и іодомъ, примѣняющуюся въ аналитической химіи:



Пусть на одномъ полюсѣ гальваническаго элемента, на томъ, которому предстоитъ сдѣлаться отрицательныхъ, будетъ находиться восстановитель - гипосульфитъ, на другомъ — положительномъ — растворъ іода въ іодистомъ калии. Если мы соединимъ обѣ жидкости при помощи какого-либо проводящаго токъ раствора, погрузимъ въ нихъ по платиновому электроду и замкнемъ ихъ проволокой, то въ послѣдней возникнетъ нѣкоторый токъ. Причиною его появленія послужитъ то обстоятельство, что послѣ замыканія цѣпи на отрицательномъ полюсѣ начнется процессъ окисленія гипосульфита или вѣрнѣе его аніоновъ $\text{S}_2\text{O}_3''$ съ выдѣленіемъ электроновъ:



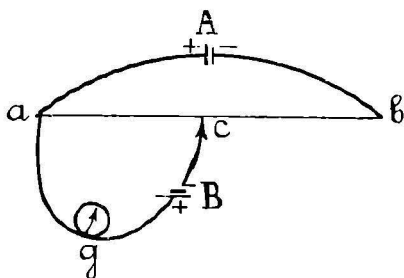
Электроны, перемѣстятся по проволоцѣ въ видѣ гальваническаго тока, вызываютъ реакцію восстановленія іода, т.-е. переводятъ его въ іонное состояніе на положительномъ полюсѣ:



Такимъ образомъ, сопоставляя все вышеуказанное, приходимъ къ слѣдующему выводу. Чтобы получить химическій гальванический элементъ, необходимо подобрать подходящую пару изъ окислителя и восстановителя и раздѣлить ихъ пространственно, предоставивъ возможность возникающимъ электронамъ свободно перемѣщаться подъ вліяніемъ разности потенциаловъ по проводнику, соединяющему оба полюса.

Измѣреніе электродвижущихъ силъ элементовъ и отдѣльныхъ электродовъ ¹⁾.

Послѣ ознакомленія съ основными законами, управляющими процессами взаимнаго превращенія электрической и химической энергіи намъ необходимо получить представленіе о практическихъ методахъ опредѣленія малыхъ электродвижущихъ силъ. Наиболѣе точнымъ и цѣлесообразнымъ является, какъ извѣстно, такъ назыв., компенсаціонный методъ, съ помощью котораго электродвижущія силы элементовъ могутъ быть измѣрены во время отсутствія тока въ послѣд-



Черт. 4.

нихъ. Для этой цѣли требуются слѣдующіе приборы. Аккумуляторъ, чувствительный гальванометръ или капиллярный электрометръ, платиновая проволока, натянутая на деревянную шкалу съ дѣленіями, по которой ходитъ плотно прилегающій къ проволоцѣ подвижной контактъ ²⁾, нормальный элементъ, обладающій опредѣленной и неизмѣнной электродвижущей силой; въ качествѣ такого можетъ служить кадмевый элементъ Вестона: $\text{Cd} / \text{CdSO}_4 / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{Hg}$; $E = 1,0186$. Принципъ метода уясняется чертежомъ № 4. Акку-

¹⁾ См. Ostwald—Luther, Physiko—Chemische Messungen. 1910. Центнершверъ. Практическое введеніе въ физическую химію и электрохимію. Рига. 1913 г.

²⁾ Этотъ послѣдній приборъ часто замѣняется „декаднымъ“ реостатомъ Ричардса. (см. Оствальдъ—Лютеръ и т. д.).

муляторъ А включается на концы проволоки а и в. Измѣряемый источникъ тока В присоединяется однимъ полюсомъ къ гальванометру g, а затѣмъ къ концу а такъ, чтобы токъ, направленный къ послѣднему, былъ одного знака съ токомъ, направленнымъ отъ А къ а. Отрицательный полюсъ В соединяется съ подвижнымъ контактомъ с. Элементъ В долженъ имѣть меньшую электродвижущую силу, чѣмъ А. По закону Кирхгофа разность потенциаловъ между пунктами а и с опредѣляется слѣдующимъ образомъ $\Sigma \varepsilon = \Sigma i w$, гдѣ Σ — есть знакъ суммы; i и w — сила тока на отдѣльныхъ участкахъ контура и сопротивление. Тогда для контура с B g a c мы имѣемъ слѣдующее соотношеніе: $i_{ac} \cdot W_{ac} + i_{cBga} \cdot W_{cBga} = E$ если i и w — сила тока и сопротивленія на участкахъ, обозначенныхъ соответствующими буквами. Приступая къ измѣренію, регулируютъ положеніе подвижного контакта такъ, чтобы сила тока $i_{cBga} = 0$, тогда мы имѣемъ $i_{ac} \cdot W_{ac} = E$. При этомъ W_{ac} всегда пропорціонально длинѣ отрѣзка $ac = l$. Такимъ образомъ, при равной силѣ тока i_{ac} , двѣ различныхъ компенсированныхъ электродвижущихъ силы 2-хъ различныхъ элементовъ E_1 и E_2 относятся какъ соответствующія длины l_1 и l_2 . Если, произведя измѣреніе длины l_1 для элемента В —, замѣнить послѣдній нормальнымъ элементомъ N и, достигнувъ вновь отсутствія тока въ контурѣ сBga измѣрить l_2 , то мы получимъ отношеніе $\frac{E_1}{E_2 \text{ (норм.)}} = \frac{l_1}{l_2}$, откуда опредѣляемъ E_1 въ вольтахъ.

Во многихъ случаяхъ требуется знать также потенциалы отдѣльныхъ электродовъ, т.-е. разность потенциаловъ, возникающую между металломъ и растворомъ. Для этой цѣли измѣряемый электродъ слѣдуетъ соединить въ пару съ такимъ электродомъ, электродвижущая сила котораго уже извѣстна; опредѣливъ электродвижущую силу E , получившагося элемента, находимъ искомую электродвижущую силу E_x изъ уравненія $E = \varepsilon - E_x$. Конечно, наиболѣе удобный для измѣреній былъ бы нормальный полуэлементъ, ε котораго равнялось бы нулю, тогда мы бы имѣли непо-

средственно $E = E_x$, но, къ сожалѣнію, до сихъ поръ не удалось создать полуэлемента съ нулевой электро-движущей силой и потому приходится удовольствоваться условно нулевымъ электродомъ, получившимъ названіе нормального электрода. Въ настоящее время самымъ распространеннымъ нормальнымъ полуэлементомъ является, такъ назыв., водородный, состоящій изъ платинированнаго платинового электрода, наполовину находящагося въ атмосферѣ водорода, наполовину въ двухъ-нормальной сѣрной кислотѣ. Соединяя измѣряемый электродъ въ пару съ такимъ полуэлементомъ, получаютъ электродные потенціалы, условно обозначаемые — E_0 . Другимъ распространеннымъ полуэлементомъ служитъ каломельный, состоящій изъ ртутнаго электрода, погруженнаго въ деци-нормальный или нормальный растворъ хлористаго калия, насыщенный каломелью ¹⁾. Широкое распространеніе этихъ полуэлементовъ обусловливается ихъ простотою, воспроизводимостью, неизмѣняемостью во времени и отсутствіемъ значительнаго температурнаго коэффиціента, но при этомъ возможно также примѣненіе другихъ нормальныхъ электродовъ.

Рядъ напряженій.

Всѣ металлы, какъ уже было упомянуто, отличаются другъ отъ друга своей упругостью растворенія, которая является важнѣйшей характеристикой электрохимическихъ свойствъ металла. Но практически удобнѣе пользоваться непосредственно опредѣленными «нормальными» потенціалами возникающими при концентраціи іоновъ металла равной единицы. Нормальный потенціалъ стоитъ въ прямой пропорціональности съ упругостью растворенія, такъ какъ согласно уравненію Нернста: $\epsilon = RT \ln \frac{P}{p}$, а потому при $p = 1$, $\epsilon = RT \ln P$, гдѣ газовая константа R равна 8, 315 джаулей, а T — есть абсолютная температура.

¹⁾ Потенціалы, измѣренные по каломельному электроду, обозначаются знакомъ E_c .

Величины нормальныхъ потенциаловъ были найдены непосредственными опытами для большинства металловъ и только для нѣкоторыхъ, въ случаѣ невозможности прямыхъ измѣреній, были вычислены теоретическимъ путемъ.

Если мы расположимъ нормальные потенциалы, измѣренные по нормальному водородному электроду въ порядкѣ возрастанія ихъ алгебраическихъ величинъ, то мы получимъ нѣкоторый рядъ, такъ назыв., рядъ напряженій.

РЯДЪ НАПРЯЖЕНІЙ ¹⁾.

К а т и о н ы .

Электродъ	ЕР
$K \rightarrow K^{\cdot}$	— 3,2
$Na \rightarrow Na^{\cdot}$	— 2,8
$Ca \rightarrow Ca^{\cdot\cdot}$	— 2,6 *
$Mg \rightarrow Mg^{\cdot\cdot}$	— 1,55
$Al \rightarrow Al$	— 1,3 ? *
$Mn \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}$	— 1,1 ? *
$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot}$	— 0,76
$Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$	— 0,43
$Cd \rightarrow Cd$	— 0,40
$Co \rightarrow Co^{\cdot\cdot}$	— 0,29
$Ni \rightarrow Ni^{\cdot\cdot}$	— 0,22
$Pb \rightarrow Pb^{\cdot\cdot}$	— 0,12
$Sn \rightarrow Sn$	— 0,10
$H_2 \rightarrow 2H$	$\pm 0,00$
$Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$	+ 0,34
$Ag \rightarrow Ag^{\cdot}$	+ 0,80
$Hg \rightarrow Hg^{\cdot\cdot}$	+ 0,86
Pt	+ 0,863 *
$Au \rightarrow Au^{\cdot}$	+ 1,5

¹⁾ ЕР — нормальные потенциалы — приведены въ округленныхъ цифрахъ. (См. Abegg, Auerbach und Luther; Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten — 1911 г.). Величины, отмѣченные звѣздочками, взяты изъ учебника Ле-Блана (Lehrbuch der Elektrochemie 232 стр.) и не отличаются достоверностью.

Аніоны.

$S'' \rightarrow S$ (твѣрд.)		— 0,55
$4OH' \rightarrow O_2 + 2H_2O$		+ 0,41
$2I' \rightarrow I_2$ (твѣрд.)		+ 0,54
$2Br' \rightarrow Br_2$ (жид.)		+ 1,08
$2Cl' \rightarrow Cl_2$ (газ.)		+ 1,35
$2F' \rightarrow F_2$ (газ.)		+ 1,9

Теоретическое и практическое значеніе ряда напряженій заключается въ томъ, что при пользованіи имъ создается возможность расклассифицировать всѣ элементы въ зависимости отъ ихъ электрохимическихъ свойствъ. Какъ видно, водородъ занимаетъ въ рядѣ центральное положеніе, выше его расположены электроотрицательные металлы со сравнительно большею упругостью растворенія, которая постепенно повышается по направленію къ натрію и калию; ниже водорода находятся элементы положительные. При образованіи гальваническаго элемента изъ какихъ-либо электродовъ можно заранѣе предугадать его свойства, пользуясь рядомъ напряженій, такъ какъ изъ двухъ металловъ, при равной концентраціи іоновъ, стоящій выше металлъ образуетъ всегда отрицательный полюсъ, а стоящій ниже — положительный, при чемъ электродвижущая сила такого элемента будетъ равна алгебраической разности потенциаловъ перваго и втораго металловъ: аналогичное разсужденіе можно примѣнить къ случаю металлоидныхъ электродовъ.

Кромѣ того, рядъ напряженій устанавливаетъ параллелизмъ между электрохимическими и химическими свойствами металловъ. Такъ, съ одной стороны выше водорода расположены металлы неблагородные, способные легко окисляться, — въ то время, какъ ниже водорода помѣщаются благородные, сравнительно инертные металлы.

Каждый металлъ, расположенный выше въ ряду, способенъ вытѣснять всѣ ниже стоящіе металлы изъ ихъ солеобразныхъ соединений. Аналогичнымъ образомъ выясняется отношеніе металловъ къ водороду:

всѣ «неблагородные» металлы способны вытѣснять водородъ или растворяясь въ кислотахъ или даже разлагая чистую воду. Особенной энергіей въ этомъ послѣднемъ направленіи отличаются калий и натрій, но и другіе металлы, какъ, напр., желѣзо въ активномъ состояніи также разлагаютъ воду, при чемъ этотъ процессъ, протекая очень медленно при низкой температурѣ, становится весьма интенсивнымъ при достаточномъ повышеніи послѣдней.

Обращаясь къ благороднымъ металламъ, мы должны отмѣтить для нихъ отсутствіе способности къ вытѣсненію водорода при обычныхъ условіяхъ, что, между прочимъ, подтверждается тѣмъ фактомъ, что раствореніе ихъ въ кислотахъ идетъ гораздо сложнѣе и состоитъ не въ простомъ вытѣсненіи водорода, но протекаетъ, по меньшей мѣрѣ, двѣ стадіи: 1) окисленіе металла; 2) раствореніе кислотою образовавшихся окисловъ.

Потенціалы сплавовъ.

Основные законы ученія объ электродвижущихъ силахъ были выведены въ предположеніи, что металлы, о которыхъ шла рѣчь являются совершенно чистыми веществами. На практикѣ мы почти никогда не имѣемъ дѣла съ издѣліями изъ чистыхъ металловъ, но въ каждомъ техническомъ металлѣ встрѣчается цѣлый рядъ элементовъ, находящихся въ разнообразныхъ и сложныхъ взаимоотношеніяхъ другъ съ другомъ. Не вдаваясь въ детали, мы рассмотримъ электрохимическія свойства сплавовъ, состоящихъ изъ двухъ компонентовъ, такъ какъ этотъ случай представляетъ наибольшее удобство для установленія общихъ точекъ зрѣнія по данному вопросу.

Сплавы двухъ металловъ А и В могутъ по своей природѣ различаться слѣдующимъ образомъ:

- 1) вещества А и В образуютъ простую механическую смѣсь;
- 2) вещества А и В даютъ твердые растворы;
- 3) вещества А и В образуютъ какія-либо химическія соединенія $AxBy$.

1) Въ первомъ случаѣ, оба компонента, не будучи связаны между собою какими-либо химическими силами, не оказываютъ взаимнаго вліянія на электрохимическую природу другъ друга. Такъ какъ одинъ изъ нихъ, напр., А—обладаетъ болѣе электроотрицательными свойствами, то онъ именно и долженъ переходить въ растворъ, обуславливая величину электроднаго потенціала даннаго сплава, которая будетъ оставаться постоянной во время работы элемента, пока на поверхности изслѣдуемаго электрода будутъ сохраняться слѣды болѣе электроотрицательнаго металла. То же самое можно сказать о всякихъ системахъ, механически соприкасающихся металловъ, будутъ ли они равномерно распредѣлены одинъ среди другого или образуютъ большіе или меньшіе островки одного металла среди массы другого. При этомъ послѣднемъ условіи, впрочемъ, потенціалъ можетъ нѣсколько измѣниться по слѣдующей причинѣ. Пусть, напр., болѣе электроотрицательный металлъ А заключенъ въ видѣ крупнаго вкрапленія въ средѣ В. Будучи погруженъ въ растворъ электролита въ видѣ электрода, этотъ металлъ уже самъ по себѣ образуетъ сложную систему элементовъ съ отрицательнымъ электродомъ А и положительнымъ В накоротко замкнутыми между собою. Нѣтъ никакого сомнѣнія, что подобные элементы: А /растворъ электролита/ В въ конечномъ счетѣ могутъ оказывать большее или меньшее вліяніе на электрохимическія свойства всего изслѣдуемаго электрода, но и въ этомъ случаѣ переходитъ въ растворъ исключительно металлъ А.

Когда одинъ металлъ покрываетъ другой идеально сплошнымъ поверхностнымъ слоемъ, то электродъ будетъ показывать потенціалъ послѣдняго, такъ какъ дающіе токъ процессы возникаютъ исключительно на границѣ металла и жидкости.

2) Если металлы способны образовывать между собою твердые растворы, то въ томъ случаѣ, когда электроотрицательный—А растворяется въ электроположительномъ—В, упругость растворенія перваго понижается подобно тому, какъ упругость паровъ рас-

твореннаго въ водѣ эфира пріобрѣтаетъ величину меньшую, свойственной чистому эфиру. Тоже самое можно сказать о болѣе электроположительномъ металлѣ В, упругость растворенія котораго понижается совсѣмъ такъ же, какъ упругость пара воды въ присутствіи раствореннаго эфира. Такимъ образомъ, въ случаѣ возникновенія твердыхъ растворовъ, потенціалы сплава, по мѣрѣ увеличенія концентраціи электроположительнаго металла, будутъ стремиться къ величинѣ, характерной для послѣдняго. Обратное произойдетъ, конечно, въ случаѣ увеличенія концентраціи электроотрицательнаго металла.

Въ качествѣ простѣйшихъ примѣровъ подобныхъ сплавовъ можно привести системы *кадмій—олово*¹⁾ и *мѣдь—серебро*. Принципіальное различіе двухъ случаевъ заключается въ томъ, что кадмій плохо растворимъ въ оловѣ въ то время, какъ мѣдь хорошо растворима въ серебрѣ (см. табл. № 1 и № 2).

Таблица № 1.

Таблица № 2.

Молярные проц. кадмія.		Молярные проц. мѣди.	
89,3	+ 0,2	93,9	— 11,0
57,1	+ 0,2	91,3	— 12,0
41,8	+ 0,0	57,5	— 13,6
25,8	+ 0,4	23,1	— 27,0
10,7	— 0,2	16,5	— 29,6
5,3	— 0,4	6,6	— 37,0
2,7	— 2,6	1,7	— 70,0
1,1	— 137,6		
0	— 163		

Потенціалы сплавовъ мѣди и серебра измѣрены по мѣдному электроду въ нормальномъ растворѣ Cu SO_4 ,

1) Гершковицъ. Zeit. phys. Chem. 27, 123 стр. 1898 г.

потенціалъ сплава кадмія и олова по кадміевому электроду въ нормальномъ сѣрнокисломъ кадміи. Такъ какъ кадмій очень мало растворимъ въ оловѣ, то въ присутствіи малыхъ количествъ послѣдняго кадмій существуетъ въ растворѣ въ свободномъ видѣ и какъ болѣе электроотрицательный металлъ сообщаетъ свой потенциалъ всему сплаву, который сохраняетъ его съ небольшими колебаніями до того момента, когда количество кадмія понижается до 1,1%. Послѣ этого потенциалъ постепенно достигаетъ величины, свойственной олову. Въ случаѣ сплавовъ мѣди и серебра, ихъ потенциалъ непрерывно измѣняется отъ величины, соответствующей первому металлу до величины характерной для послѣдняго.

Кромѣ того, встрѣчаются такіе примѣры, когда оба металла могутъ образовывать растворы другъ въ другѣ въ различныхъ отношеніяхъ. Случай возникновенія двухъ растворовъ наблюдался Shepherd'омъ для сплавовъ свинца и висмута ¹⁾, изученныхъ въ хлористомъ свинцѣ. Если къ свинцу прибавлять висмутъ, то потенциалъ получающагося сплава постепенно возрастаетъ, пока содержаніе висмута не достигнетъ 10%; при дальнѣйшемъ увеличеніи его концентраціи, потенциалъ остается постояннымъ и лишь по достиженіи концентрации висмута — 90% вновь начинаетъ расти, стремясь къ величинѣ, свойственной чистому висмуту. Въ этомъ случаѣ существованіе устойчиваго потенциала для опредѣленной области количественныхъ соотношеній металловъ указываетъ на вѣроятность образованія двухъ насыщенныхъ растворовъ: 90% свинца, 10% висмута и 10% свинца — 90% висмута.

3) Какъ извѣстно, въ нѣкоторыхъ случаяхъ при затвердѣваніи сплавовъ образуются опредѣленные химическія соединенія, напр., $AxBy$, что аналогично выпаданію изъ водныхъ растворовъ кристалловъ, содержащихъ кристаллизационную воду. Подобно тому, какъ упругость пара послѣдней имѣетъ меньшую величину, чѣмъ это свойственно чистой водѣ, такъ и

¹⁾ Journ. phys. Chem. 7, 15, 1903 г.

упругость растворенія вступившаго въ соединеніе металла меньше, чѣмъ свободнаго. На этомъ основанъ обычный химическій методъ выдѣленія болѣе положительнаго металла изъ сплава съ избыткомъ болѣе отрицательнаго при посредствѣ кислотъ или иныхъ реактивовъ, легко растворяющихъ болѣе отрицательный металлъ, оставляя въ осадкѣ его болѣе положительныя соединенія. Такъ напр., былъ выдѣленъ изъ цинка Zn, Cu ¹⁾ изъ алюминіевыхъ сплавовъ $Al, Ni, Al_3, Pt_3, Al_{10}$ ²⁾ и т. д. Изъ желѣза CFe_3 ³⁾.

Прослѣдимъ, какъ будетъ измѣняться потенциалъ сплава, состоящаго изъ болѣе электроотрицательнаго олова и положительной — мѣди (см. кривая III черт. № 5, а также таблица № 3).

Таблица № 3 ⁴⁾.

Таблица № 4 ⁵⁾.

Олово—мѣдь.		Цинкъ—серебро.	
Мол. проц. олова.	$(Sn/SnCl_2)$.	Мол. проц. цинка.	$\varepsilon (Zn/ZnSO_4)$.
80,9	0,3 м. в.	89,0	16,0 м. в.
68,1	0,4	86,3	16,0
49,7	0,6	35,58	18,0
34,5	5,5	82,64	144
30,3	18,0	80,85	224
28,19	125	77,09	720
25,43	195	68,4	874
20,7	190	57,9	896
11,8	188	41,5	870
0	190	0	950

1) Le Chatelier. C. R., 120, 835, 1895 г.

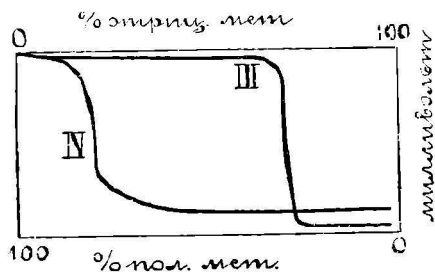
2) Brunck. Ber.; 34, 2733 (1901 г.)

3) Mylius, Foerster und Schöne. Zeit. anorg. Chem., 13, 38, (1896 г.).

4) Foerster. Elektrochemie Wässeriger Lösungen. 210 стр.

5) ibidem.

При увеличені содержанія олова, потенциалъ сплава сначала остается почти постояннымъ; затѣмъ, когда содержаніе металла дѣлается равнымъ 28,19—30,3%, внезапно потенциалъ сильно измѣняется со 125-ти до 18 милли-вольтъ, что выражается въ рѣзкомъ паденіи кривой. Это даетъ основаніе предположить образованіе соединенія SnCu_2 , обладающаго болѣе электроположительными свойствами, чѣмъ олово. Аналогичное явленіе наблюдается для сплава цинка и серебра, при чемъ въ этомъ случаѣ образуется соединеніе Zn_4Ag болѣе электроположительное, чѣмъ цинкъ (см. таблица № 4 и кривая IV черт. № 5).



Черт. 5.

На предыдущихъ страницахъ мы рассматривали самые простые случаи зависимости потенциаловъ отъ свойствъ наименѣе сложныхъ бинарныхъ сплавовъ, но какъ извѣстно, металлическіе сплавы являются мѣстомъ возникновенія чрезвычайно разнообразныхъ соединеній, часто находящихся въ сложныхъ взаимоотношеніяхъ другъ съ другомъ, и поэтому въ подобныхъ случаяхъ можно ожидать чрезвычайнаго и многообразнаго колебанія потенциаловъ, въ зависимости отъ состава сплавовъ и отъ условій ихъ полученія.

ТЕОРІЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА.

Краеугольными камнями ученія объ электролизѣ являются, конечно, извѣстные законы Фарадея и, такъ наз., законъ Ле-Блана. Послѣдній не имѣетъ опредѣ-

ленной формулировки и вытекает непосредственно изъ теоріи Нернста, устанавливая тотъ минимумъ разности потенціаловъ, который необходимъ для того, чтобы при помощи нѣкотораго внѣшняго источника электричества вызвать тотъ или иной процессъ на электродахъ, при условіи его нормальнаго теченія. Такъ напр., для осажденія какого-либо металла изъ раствора на катодъ требуется сообщить электроду нѣкоторую электродвижущую силу, превышающую хотя бы на очень малую величину потенціалъ, свойственный металлу при данныхъ условіяхъ, и тѣмъ самымъ подавить стремленіе послѣдняго къ обратному переходу въ растворъ подъ вліяніемъ упругости растворенія. Если пользоваться другимъ способомъ выраженія, то мы можемъ сказать, что гальваническій токъ вызываетъ на катодъ явленія поляризаціи, и возникающій потенціалъ поляризаціи ¹⁾ противодѣйствуетъ электролизирующему току, пока послѣдній не пріобрѣтетъ достаточную величину для преодоленія поляризаціоннаго тока. Въ соотвѣтствіи съ этимъ для растворенія металла на анодъ необходима разность потенціаловъ, способная преодолѣть стремленіе іоновъ, самопроизвольно выдѣляться въ металлическомъ состояніи или, выражаясь иначе, способная превысить электро-движущую силу анодной поляризаціи. Минимальный потенціалъ, достаточный для разложенія какого либо электролита, называется его упругостью разложенія и является алгебраической разностью упругости разложенія аніона и катиона (см. таблицу № 5, представляющую упругости разложенія важнѣйшихъ соединений въ нормальныхъ растворахъ).

Въ настоящее время въ литературѣ имѣется цѣлый рядъ экспериментальныхъ опредѣленій величинъ разложенія, что даетъ намъ возможнымъ предвидѣть теоретически ту разность потенціаловъ, которую слѣдуетъ примѣнить для выдѣленія на электродахъ тѣхъ или иныхъ іоновъ. Къ этому слѣдуетъ добавить, что

¹⁾ Назовемъ данный случай поляризаціи «нормальной поляризаціей».

для полученія O_2 , Cl_2 и H_2 приходится, при употребленіи нѣкоторыхъ электродовъ, примѣнять много большія, чѣмъ это требуется по закону Ле-Блана. Такое явленіе, зависящее отъ природы и поверхности электродовъ, называется «перенапряженіемъ».

Таблица № 5.

$ZnSO_4$ — 2,55	вольтъ	H_2SO_4 — 1,67	вольтъ.
$NiSO_4$ — 2,09	»	HNO_3 — 1,69	»
$NiCl_2$ — 1,85	»	HCl — 1,31	»
$AgNO_3$ — 0,70	»		
$CuSO_4$ — 1,49			
$NaOH$ — 1,69	»		

Электродные процессы при электролизѣ раздѣляются на анодные и катодные. Примѣромъ первыхъ процессовъ являются: раствореніе металловъ на анодѣ, выдѣленіе въ свободномъ видѣ электроотрицательныхъ элементовъ (хлора, кислорода и т. д.), и другіе виды электроокисленія. Примѣромъ катодныхъ процессовъ служить: выдѣленіе металловъ и водорода, переходъ въ іонное состояніе электроотрицательныхъ элементовъ (напр., хлора, кислорода, іода и др.) и другіе процессы электровозстановленія.

Такъ какъ для уясненія вопроса о коррозиіи имѣютъ значеніе почти исключительно анодные процессы, то мы познакомимся съ важнѣйшими подробностями въ данномъ направленіи.

Всѣ аноды могутъ быть раздѣлены на три главнѣйшихъ категоріи: 1) растворимые аноды, 2) нерастворимые аноды и 3) полурстворимые аноды.

1) Аноды первой категоріи легко растворяются подъ вліяніемъ тока, при чемъ переносъ электричества съ электрода въ электролитъ совершается исключительно при посредствѣ процесса перехода металла въ іонное состояніе. На практикѣ растворимые аноды являются вполне достойными своего названія лишь въ строго опредѣленныхъ условіяхъ, при чемъ къ числу такихъ анодовъ, съ извѣстной оговоркой, можно

отнести серебро, мѣдь, цинкъ и нѣкоторые другіе металлы.

2) Нерастворимые аноды, въ противоположность первымъ, видимымъ образомъ не принимаютъ активной роли въ электродномъ процессѣ, являясь простыми передатчиками электричества; что же касается характерныхъ электродныхъ процессовъ, разыгрывающихся на разсматриваемыхъ анодахъ, то они заключаются, главнымъ образомъ, въ разложеніи аніоновъ и въ выдѣленіи соотвѣтствующихъ веществъ въ свободномъ видѣ. Кромѣ того, на нерастворимыхъ анодахъ могутъ производиться различные другіе процессы электроокисленія, напр., окисленіе сѣрной кислоты въ надсѣрную, тиосульфата въ тетратіоновую кислоту и такъ далѣе.

Въ качествѣ нерастворимыхъ анодовъ употребляются, главнымъ образомъ, платина, палладій, ириди-стая платина, отчасти золото, графитъ, уголь, пассивированный никель и желѣзо, перекись марганца и др.

Для иллюстраціи процессовъ, происходящихъ на подобныхъ металлахъ, можно привести извѣстнѣйшій электролизъ слабой сѣрной кислоты. При прохожденіи тока, іонъ SO_4^{--} выдѣляется на анодѣ; такъ какъ свободная группа SO_4 неспособна къ самостоятельному существованію, то она разлагается на $\text{SO}_3 + \text{O}$, при чемъ O выдѣляется въ свободномъ видѣ; на катодѣ при этомъ образуется водородъ. Отсюда слѣдуетъ, что при электролизѣ воды между нерастворимыми, напр., платиновыми электродами въ присутствіи сѣрной кислоты весь процессъ въ конечномъ итогѣ сводится къ выдѣленію на электродахъ кислорода и водорода, а потому электродвижущая сила тока должна быть выбрана достаточной, чтобы преодолѣть поляризаціонную электродвижущую силу возникающихъ кислороднаго и водороднаго полуэлементовъ.

Подобнымъ же образомъ на анодѣ могутъ выдѣляться при соотвѣтствующемъ подборѣ растворовъ галоиды и іоны OH' , разлагающіеся при этомъ съ выдѣленіемъ кислорода.

3) Къ третей категоріи относятся металлы, растворимые въ ограниченной степени и притомъ въ строго опредѣленныхъ условіяхъ. При электролизѣ такихъ металловъ обычный электродный процессъ только отчасти бываетъ выраженъ переходомъ металловъ въ іонное состояніе, уступая мѣсто, въ большей или меньшей степени, процессу выдѣленія газовъ, напр., кислорода на электродѣ. При извѣстныхъ условіяхъ первый процессъ можетъ даже цѣликомъ замѣниться вторымъ, и въ такомъ случаѣ анодный металлъ становится нерастворимымъ подобно платинѣ (напр., пассивные Ni и Fe и т. д.).

Естественно, что такая измѣнчивость химизма электродныхъ процессовъ при электролизѣ должна отражаться въ сильной степени на величинахъ самихъ электродныхъ потенциаловъ, т. е. обуславливать поляризацию послѣднихъ. Углубляясь болѣе детально въ сущность явленій поляризации, слѣдуетъ принять два основныхъ типа поляризации — концентраціонную и химическую, не говоря о такихъ «нормальныхъ» поляризационныхъ явленіяхъ, какъ упомянутыя выше (21 стр.).

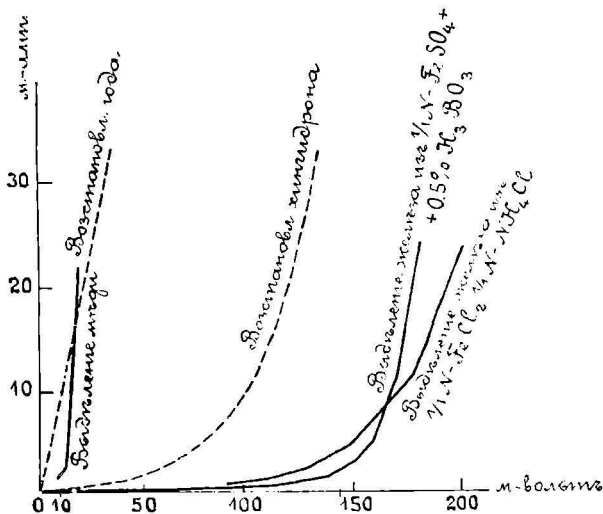
Концентраціонная поляризація.

При быстромъ электролизѣ, производимомъ токами большой плотности (плотность тока $= \frac{\text{сила тока}}{\text{плоск. поверхн.}}$), концентрація ближайшихъ къ катоду участковъ раствора можетъ уменьшаться столь быстро, что диффузія электролита изъ болѣе концентрированныхъ частей не успѣваетъ пополнить постоянную убыль катионовъ. Такъ какъ, по уравненію Нернста, концентрація іоновъ влияетъ на электродные потенциалы, то является вполне понятнымъ измѣненіе этихъ послѣднихъ подъ вліяніемъ поляризующаго тока, пропорциональное его силѣ. Аналогичнымъ образомъ объясняется анодная поляризація, возникающая вслѣдствіе накопленія вновь образовавшихся анионовъ на анодѣ. Отсюда слѣдуетъ, что прямымъ средствомъ борьбы съ кон-

центраційної поляризацією служить можливо болѣе интенсивное перемѣшиваніе раствора.

Химическая поляризация.

При нѣкоторыхъ опредѣленныхъ электродныхъ процессахъ возникаютъ такіа поляризаціонныя явленія, которыя не могутъ быть объяснены предыдущей теоріей, такъ какъ не устраняются самымъ интенсивнымъ



Черт. 6.

перемѣшиваніемъ. Кромѣ того, прямымъ доказательствомъ иной сущности подобной поляризації служитъ то обстоятельство, что она представляетъ изъ себя явленіе строго специфичное, свойственное вполнѣ опредѣленнымъ металламъ, въ присутствіи особыхъ электролитовъ и даже растворителей. На основаніи этихъ соображеній слѣдуетъ признать существованіе особой «химической поляризації» ¹⁾ въ предположеніи,

¹⁾ См. Le Blanc. Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation—1910.

что ся причиной является слишком малая скорость самого электродного процесса, заключающагося въ образованіи и разрядѣ іоновъ, въ результатъ чего должна получиться болѣе или менѣе ненормальная убыль или накопленіе іоновъ на электродахъ. Такое измѣненіе концентраціи можетъ совершаться столь интенсивно, что съ нимъ, оказывается не въ состояніи бороться самос энергичное перемѣшиваніе, а потому электродный потенціалъ неминуемо долженъ измѣнять свою величину *въ зависимости отъ силы поляризующаго тока* ¹⁾.

Степень поляризації электрода можетъ быть представлена при помощи, такъ назыв., кривыхъ поляризації. Если на оси ординатъ отложить примѣняемыя плотности тока, а на оси абсциссъ соотвѣтствующія измѣненія электродныхъ потенціаловъ, то мы получаемъ кривую, характеризующую явленія поляризації для даннаго электрода.

На чертежѣ № 6 мы имѣемъ рядъ кривыхъ для нѣсколькихъ электродныхъ процессовъ. Тѣ изъ нихъ, которыя менѣе отдалены отъ оси ординатъ и идутъ менѣе полого, свойственны процессамъ со слабо выраженной химической поляризаціей (напр., электролизъ мѣди, электровозстановленіе іода); наоборотъ, большая отдаленность кривыхъ отъ оси ординатъ, ихъ болѣе пологій ходъ указываютъ на существованіе болѣе ясно выраженной химической поляризації (напр. электролизъ желѣза).

При электролизѣ нечистыхъ металловъ мы, конечно, встрѣчаемся съ различными болѣе сложными явленіями, въ зависимости отъ природы того сплава, съ которымъ имѣемъ дѣло. Подобно предыдущему, и въ этомъ случаѣ слѣдуетъ различать механическія смѣси, твердые растворы и химическія соединенія.

¹⁾ Haber und Russ. Zeit. phys. chem. 47, 257.

Н. А. Изгарышевъ. Изслѣдованія въ области электродныхъ процессовъ. Москва. 1914. Извѣстія Моск. Комм. Института III. Опрассивности металловъ. Ж. Р. Х. О.—47, 1337, 1915 г.

Въ первомъ случаѣ растворенію подвергаются сначала болѣе отрицательныя составныя части анода, благодаря чему этотъ процессъ совершается крайне неравномѣрно и въ металлѣ образуются сперва углубленія, а затѣмъ каналы, куда проникаетъ электролитъ. При дальнѣйшемъ разѣданіи анодъ постепенно начинаетъ осыпаться и, наконецъ, можетъ совершенно разрушиться, причемъ болѣе благородныя его части будутъ находиться въ нерастворившемся остаткѣ. Явленія разрушенія анода, конечно, бываютъ тѣмъ болѣе рѣзко выражены, чѣмъ больше неблагороднаго металла находится въ сплавѣ. Кромѣ того, здѣсь очень большое вліяніе играетъ структура сплава. Если неблагородные металлы вкраплены въ массу анода въ видѣ широкихъ и глубокихъ участковъ, то очевидно, при ихъ раствореніи легко образуются каналы и ходы въ электродѣ, ускоряющіе его механическое и химическое разрушеніе. При болѣе правильномъ распредѣленіи составныхъ частей и при болѣе мелкой структурѣ сплава, раствореніе менѣе благородныхъ веществъ совершается равномѣрнѣе, распространяясь постепенно отъ периферіи во внутрь электрода.

Образованіе твердыхъ растворовъ и химическихъ соединений, конечно, вноситъ большое разнообразіе въ анодныя свойства металла, мѣняя электродныя потенциалы, какъ отдѣльныхъ участковъ, такъ и цѣлаго электрода, при чемъ наиболѣе растворимыми являются составныя части, обладающія болѣею упругостью растворенія, будь то элементы или химическія соединения. Эти послѣднія иногда переходятъ въ растворъ при электролизѣ, сохраняя тѣ же соотношенія составныхъ частей, какими они обладали въ твердомъ видѣ, такъ напр., при электролизѣ сплавовъ мѣди и кадмія соединеніе Cu Cd_3 ¹⁾ можетъ нацѣло переходить въ растворъ; въ другихъ же случаяхъ наблюдаются еще болѣе сложныя явленія.

Знакомясь съ основными положеніями теоріи галь-

¹⁾ Denso. Zeit. Elektr. 9, 135 (1903 г.).

ваническихъ элементовъ ¹⁾, мы ясно видѣли сколь многочисленны, разнообразны и даже внѣшне незначительны тѣ причины, которыя обусловливаютъ существованіе гальваническихъ элементовъ. Дѣйствительно, гальваническія пары возникаютъ и въ томъ случаѣ, если замкнуть накоротко два различныхъ металла, погруженныхъ въ растворы электролитовъ или, если помѣстить части одного и того же металла въ растворы различныхъ концентрацій или, наконецъ, если вызвать какой-либо иной процессъ окисленія или возстановленія на металлахъ, а также при наличности многихъ иныхъ аналогичныхъ причинъ. Всѣ эти условія могутъ безспорно имѣть мѣсто въ самыхъ разнообразныхъ металлическихъ сооруженіяхъ, а потому уже а priori представляется несомнѣннымъ, что роль электрохимическихъ факторовъ въ болѣзняхъ и смерти металловъ имѣетъ громадное, если только не первенствующее значеніе. Но прежде, чѣмъ перейти къ примѣненію теоріи, въ различныхъ практическихъ случаяхъ, мы, временно не задаваясь какими-либо теоретическими представленіями, прослѣдимъ на нѣсколькихъ примѣрахъ коррозіи тѣ внѣшніе признаки, которые наиболѣе характерны для этого явленія и выяснимъ вліяніе окружающей обстановки, а также различныхъ химическихъ и физическихъ агентовъ на этотъ процессъ.

Химическая коррозія.

Кислородъ воздуха, вода и кислоты занимаютъ, какъ извѣстно, самое видное мѣсто въ ряду многочисленныхъ враговъ, стремящихся какими то ни было способами разрушить металлы, предоставленные дѣйствию различныхъ силъ природы. Такъ какъ роль этихъ

¹⁾ Литература къ вопросу о теоріи гальв. элем. и электролиза: Le-Blanc. Lehrbuch der Elektrochemie. (Русск. пер. под. ред. Титова). Foerster. Elektrochemie wässriger Lösungen. 1905 г. Ostwald. Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. Оствальдъ. Исторія Электрохиміи. 1911. Мюллеръ. Основные законы электрохиміи СПб. 1912 г. Lüpke—Bose. Grundzüge der Elektrochemie. 1907 г. и т. д.

агентовъ очень хорошо извѣстна изъ литературы и практики технического обихода, то мы не будемъ останавливаться на подробномъ изложеніи этого отдѣла, ограничившись необходимыми краткими свѣдѣніями въ этомъ направленіи.

Явленія коррозіи лучше всего изучены для наиболѣе распространенныхъ металловъ, которыми являются различные сорта технического желѣза, а поэтому и въ настоящей статьѣ главное вниманіе будетъ удѣлено этимъ металламъ, какъ имѣющимъ наибольшее техническое значеніе.

Химическая коррозія желѣза.

Желѣзо при низкой температурѣ имѣетъ очень значительное сродство къ кислороду, при чемъ процессъ окисленія происходитъ самопроизвольно, сопровождаясь выдѣленіемъ значительныхъ количествъ энергіи; теплота реакціи выражается слѣдующими величинами: теплота образованія Fe O — 65700 калорій ($\text{Fe} + \text{O}$), Fe (OH)_2 — 68930 калорій, $\text{Fe}_2 \text{ O}_3$ — 197700 ($\text{Fe}_2 + \text{O}_3$) и $\text{Fe}_3 \text{ O}_4$ — 264600 калорій ¹⁾. Но эта реакція окисленія сама по себѣ совершается крайне медленно, приобретаая значительную скорость или при высокой температурѣ или въ присутствіи воды и водяныхъ паровъ, при чемъ, конечно, единовременная наличность обоихъ факторовъ болѣе всего благоприятствуетъ теченію процесса. Что касается продуктовъ реакціи, то какъ извѣстно, они въ значительной части, состоятъ изъ ржавчины, образуемой окислами $\text{Fe}_2 \text{ O}_3$ и $\text{Fe}_3 \text{ O}_4$, а также ихъ гидратами; въ растворахъ, омывающихъ ржавящее желѣзо встрѣчаются іоны Fe^{++} .

Дѣйствіе сухого кислорода.

Остановимся прежде всего на разсмотрѣніи окисленія желѣза совершенно сухимъ воздухомъ. Въ этомъ случаѣ скорость окисленія при низкихъ температурахъ

¹⁾ Оствальдъ. Grundriss der allgemeinen Chemie. Chemick. Kallender.

практически равна нулю, что, между прочимъ, можетъ быть иллюстрировано слѣдующимъ наблюденіемъ Цумштейна ¹⁾. Онъ водрузилъ желѣзный полированный крестъ на вершинѣ Монте-Роза въ августѣ 1820 г., при посѣщеніи вершины ровно черезъ годъ крестъ былъ найденъ совершенно свободнымъ отъ ржавчины.

При повышеніи температуры градусовъ до 170°—200° возникаетъ реакція, приводящая къ образованію на поверхности слоя нѣкоторыхъ окисловъ, вызывающихъ различныя окраски, зависящія отъ температуры опыта, такъ, напр., наблюденія Howe ²⁾ даютъ намъ слѣдующую шкалу цвѣтовъ.

Таблица № 6 ³⁾.

Цвѣтъ окисла.	Температура.
Блѣдно-желтый	220
Соломенно-желтый	230
Золотисто-желтый	243
Коричневый..	255
Пурпурово-коричневый	265
Пурпуровый.	277
Свѣтло-синій	288
Синій.	293
Темно-синій	316

То, что причиной этихъ окрасокъ служатъ образовавшіеся окислы доказываютъ опыты Робертса ⁴⁾, который, нагревая желѣзо въ вакуумѣ не обнаружилъ появленія какой бы то ни было окраски. Процессы окисленія въ сухомъ воздухѣ обычно разыгрываются исключительно на поверхности металла, не распространяясь глубоко внутрь, такъ какъ повидимому образующіеся окислы покрываютъ неокисленные части сплошной пленкой, препятствующей дальнѣйшему

¹⁾ British. Association Reports, 1838 г., 255 стр.

²⁾ The Metallurgy of Steel I, 23, 1891 г. New-York.

³⁾ Другіе изслѣдователи получали нѣсколько иную шкалу окрасокъ. См. Guillet et Portevin; Revue Metallurgie VI, 102 стр.

⁴⁾ Transc. Inst. Mech. Eng. 1881 г., 710 стр.

распространенію кислорода; согласно анализу Friend'a ¹⁾ эта пленка состоитъ изъ Fe_3O_4 , но въ то же время не исключается возможность первоначальнаго образованія FeO , переходящей затѣмъ въ высухую степень окисленія. Образование подобныхъ пленокъ дѣйствіемъ высокой температуры при прокаткѣ стали и затвердѣваніи чугуна способствуетъ, въ значительной степени, ихъ устойчивости по отношенію къ окислительнымъ процессамъ.

Коррозія въ присутствіи кислорода и воды.

Совсѣмъ иной характеръ носитъ процессъ окисленія желѣза въ водѣ или во влажномъ воздухѣ. Въ этомъ случаѣ реакція и при обыкновенной температурѣ протекаетъ достаточно быстро, сопровождаясь возникновеніемъ гидратовъ окисловъ желѣза, образующихъ, въ противоположность вышеописаннымъ безводнымъ окисламъ, рыхлую массу, легко проницаемую для воздуха, который получаетъ такимъ образомъ доступъ къ болѣе внутреннимъ частямъ металла и можетъ вызвать полное окисленіе и разрушеніе послѣдняго. Къ тому же, рыхлая ржавчина способна въ значительной степени впитывать воду, что тоже способствуетъ болѣе интенсивному ржавленію желѣза. На основаніи вышеизложенныхъ соображеній, слѣдовательно, представляется яснымъ, что при разсмотрѣніи ржавленія металловъ *на практикѣ* слѣдуетъ отправляться отъ слѣдующихъ исходныхъ положеній.

Всѣ условія, способствующія притоку воздуха и влаги къ разсматриваемому предмету, тѣмъ самымъ содѣйствуютъ его ржавленію. Съ этой точки зрѣнія можно обсуждать, напримѣръ, вопросъ о томъ, какая вода дѣйствуетъ разрушительнѣе на желѣзные свай мостовъ — стоячая или проточная. Послѣдняя оказывается вреднѣе, такъ какъ она приноситъ непрерывно новыя порціи кислорода на мѣсто потребленныхъ при реакціи окисленія. Это видно изъ таблицы № 7, кото-

¹⁾ N. Friend. The Corrosion of Iron and Steel. London. 1911 г.

рая также показываетъ, что для опредѣленной скорости теченія имѣется optimumъ коррозіи, и дальнѣйшее увеличеніе скорости теченія не причиняетъ уже большаго вреда металлу. Сравнительное изученіе различныхъ сортовъ желѣза дало результаты, представленные на таблицѣ № 8 ¹⁾.

Таблица № 7.

Скорость тока воды въ литрахъ.	Потеря въ вѣсѣ чугуна.	Относительная коррозія.
0	0,0350	100
6,6	0,2971	849
36	0,2912	732
240	0,1470	420

Таблица № 8.

Литейное же- лѣзо; относ. коррозія.	Кузнечное же- лѣзо; относ. коррозія.	Чугунъ; относ. коррозія.	
100	113	111	Покойная вода.
154	169	272	Проточная вода.
190	225	291	Перемѣшива- емая вода.

Ржавленіе въ проточной и перемѣшиваемой водѣ, совершается по большей части неравномѣрно, особенно въ случаѣ литейнаго и кузнечнаго желѣза, такъ какъ скорость воды вблизи различныхъ участковъ желѣзныхъ пластинокъ — очень различна, и поэтому нѣкоторыя мѣста представляются болѣе склонными къ ржавленію, чѣмъ другія.

Аналогичнымъ образомъ можетъ быть объясненъ также извѣстный изъ практики фактъ, что въ случаѣ новыхъ котловъ, еще не успѣвшихъ покрыться накипью, вода, полученная изъ горныхъ потоковъ, дѣйствуетъ болѣе разрушительно на желѣзные стѣн-

¹⁾ Heyn und Bauer. «Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässrige Lösungen» Mitteilungen aus dem Königlichen Material-prüfungsamt. Berlin, 1910 г. 28 т., 93 стр. См. также реф. Foerster'a. Zeit. Elektr. 15 т. 792 стр.; 16 том. 980 стр. 1910 г.

ки, чѣмъ какая-либо иная. Это разрушительное дѣйствіе объясняется тѣмъ, что горные ручьи и рѣчки, устремляясь въ видѣ водопадовъ со скалы на скалу или проносясь пѣнящимся потокомъ по каменистому ложу, въ значительной степени превращаются въ брызги и пѣну, которыя поглощаютъ максимальное количество кислорода, сообщаяго въ свою очередь водѣ корродирующее свойство ¹⁾).

По наблюденію Блахера ²⁾ котлы подвергаются наибольшему развѣданію на участкахъ, ближайшихъ къ мѣсту входа питающей воды. Кромѣ того коррозія котла зависитъ также отъ той высоты, на которую должны подавать воду питающіе насосы, такъ какъ при подъемѣ на большую высоту вода обогащается кислородомъ въ большей степени.

Помимо этого, неисчислимое количество различныхъ другихъ явленій коррозіи также можетъ быть объяснено съ разсматриваемой точки зрѣнія.

Кислородъ и вода, оказывая наибольшій эффектъ при совмѣстномъ участіи въ процессахъ окисленія, въ то же время дѣйствуютъ на металлъ отдѣльно другъ отъ друга. Дѣйствительно, какъ уже было указано выше, сухой воздухъ при нѣкоторыхъ условіяхъ окисляетъ желѣзо, что же касается воды въ отсутствіи воздуха, то она, до извѣстной степени, способна замѣнять свой водородъ на желѣзо, образуя при этомъ $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Дѣйствіе воды.

Возможность вытѣсненія водорода желѣзомъ представляется уже *a priori* вѣроятной, если мы припомнимъ во вниманіе рядъ напряженій металловъ. Въ этомъ ряду желѣзо стоитъ выше водорода, а потому оно обладаетъ способностью вытѣснить послѣдній изъ водныхъ растворовъ въ случаѣ его присутствія въ видѣ іоновъ. Какъ теоретическія разсужденія, такъ и

¹⁾ Rowan. British. Association Reports. 1876 г., Friend loc. cit. 71 стр.

²⁾ Blachier. Chem. Ztg. 35 т., 398 стр.

прямые опыты Кольтрауша и Гейдвейлера ¹⁾ показали, что чистая вода, хоть и въ очень незначительной степени, является іонизированной, причемъ концентрація водородъ-іона и гидроксилъ-іона выражается слѣдующими числами: 1 граммъ Н' и 17 граммъ ОН' содержатся въ 13000000 литрахъ воды приблизительно. То, что іоны находятся въ очень малыхъ количествахъ не можетъ служить, конечно, препятствіемъ для теченія реакціи между Fe и водою, такъ какъ, по мѣрѣ потребленія уже существующихъ іоновъ, вода, постепенно и самопроизвольно диссоціируясь, будетъ все время поддерживать должную концентрацію іоновъ Н' и ОН'. Разсуждая теоретически, слѣдовательно, реакція между желѣзомъ и водою представляется вполнѣ вѣроятной; что же касается ея скорости, то при обычныхъ условіяхъ она крайне незначительна и лишь при высокой температурѣ приобретаетъ замѣтную величину, въ особенности если желѣзо будетъ примѣняться въ видѣ мелкихъ опилокъ. Такъ, по опытамъ Рамана ²⁾ 10 граммовъ желѣзнаго порошка выдѣляли въ теченіе часа 12 кубическихъ сантиметровъ водорода изъ кипящей воды. Еще болѣе убѣдительные опыты Ричардса и Бэра ³⁾, получившихъ аналогичные результаты, а также Фэрстера ⁴⁾, который непосредственно наблюдалъ разложеніе воды желѣзомъ, при обыкновенной температурѣ. Изслѣдуя потенціалъ электрода изъ прессованныхъ желѣзныхъ опилокъ, онъ замѣтилъ, что послѣднія выдѣляли непрерывно токъ водорода, который могъ быть обнаруженъ съ несомнѣнностью при помощи газоваго анализа. Такимъ образомъ, всѣ данныя говорятъ за то, что вода можетъ реагировать съ желѣзомъ все же настолько быстро, что съ этимъ процессомъ приходится считаться, если мы желаемъ получить полную картину изучаемыхъ процессовъ коррозіи. Помимо теоретиче-

¹⁾ Zeit. phys. Chem. 14, 317, 1894.

²⁾ Ber. 14, 1433, 1881.

³⁾ Zeit. phys. Chem. 58, 361, 1907.

⁴⁾ Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens. 1909.

скаго значенія, реакція между желѣзомъ и водою представляется немаловажной съ практической точки зрѣнія, являясь однимъ изъ прямыхъ факторовъ коррозіи желѣзныхъ котловъ и обусловливая, по даннымъ Блахера ¹⁾, разѣданіе всей внутренней поверхности — равномерное и независимое отъ присутствія воздуха, а также отъ его распредѣленія въ различныхъ участкахъ жидкости.

Дѣйствіе водяного пара.

Горячій паръ тоже оказываетъ сильное корродирующе дѣйствіе, причемъ реакція, протекающая по уравненію: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ возникаетъ лишь при нѣкоторыхъ высокихъ температурахъ, что видно изъ таблицъ №№ 9 и 10, составленныхъ на основаніи опытовъ, произведенныхъ St. Claire Deville и Friend'омъ надъ чистымъ желѣзомъ.

Таблица № 9 (St. Claire Deville) ²⁾.

Температура желѣза.	Давленіе водян. пара въ милли- метрахъ.	Давленіе водор. въ миллиметрахъ.
200	4,6	95,9
265	4,6	54,2
360	4,6	40,4
440	4,6	25 8
860	4,6	12,8
1040	4,6	9,2
1600	4,6	5,1

Таблица № 10 (Friend) ³⁾.

Температура желѣза.	Продолжительность опыта въ минутахъ.	Объемъ водор., получивш. въ течен. часа.
318	120	0
407	120	0,44
456	120	1,0
570	10	18

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ С. R. 70, 1105 и 1201, 1871 г., 71, 30 с.

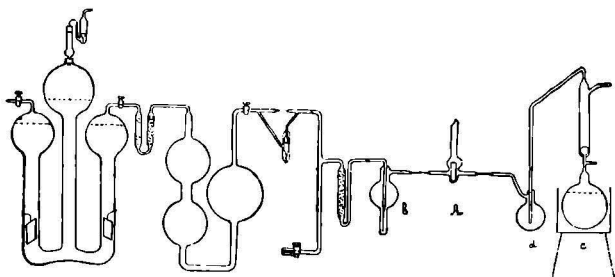
³⁾ При атм. давленія; N. Friend. loc. cit.—22 стр.

Дѣйствіе кислотъ и солей.

Кромѣ кислорода и воды, ведущихъ упорную борьбу съ металлическими сооруженіями, цѣлый рядъ тѣлъ являются, въ большей или меньшей степени, союзниками или противниками двухъ основныхъ началъ, враждебныхъ металламъ. Къ числу веществъ первой категоріи главнымъ образомъ принадлежатъ кислоты, а также нѣкоторыя минеральныя соли. Среди кислотъ наибольшее практическое значеніе въ этомъ отношеніи имѣютъ почвенныя кислоты и свободная углекислота. Значеніе послѣдней въ качествѣ пособника процесса коррозіи столь велико, что нѣкоторые изслѣдователи считали углекислоту веществомъ совершенно необходимымъ для теченія этой реакціи. Въ послѣднее время изслѣдованія многихъ ученыхъ и въ особенности чрезвычайно тщательные опыты Ламберта и Томсона ¹⁾ пролили свѣтъ на эту темную область, обнаруживъ съ несомнѣнностью, что окисленіе желѣза влажнымъ воздухомъ возможно также и при абсолютномъ отсутствіи кислоты. Постановка опытовъ, совершенно исключавшая присутствіе какихъ бы то ни было слѣдовъ кислотъ, была слѣдующая. Желѣзо было приготовлено изъ чистаго Кальбаумовскаго хлористаго желѣза $FeCl_2$ путемъ электролиза этой соли, растворенной въ электролитной водѣ, причемъ электродами служили пластинки чистаго иридія, инертнаго по отношенію къ хлору. Осѣвшее на катодѣ чистое желѣзо было хорошо промыто и растворено въ разбавленной азотной кислотѣ; образовавшееся при этомъ азотно-кислое желѣзо было выкристаллизовано изъ раствора. Послѣ неоднократнаго повторнаго перекристаллизовыванія соль, получившаяся совершенно безцвѣтной, была перенесена на иридіевую лодочку и нагрѣта, въ результатъ чего образовалась

¹⁾ Walker and Cushman: Metallurgie 6, 338, 1909. Heyn und Bauer. loccit. 26 m. 2 c., 1908 г.; Moocly, Trans. Chem. Soc., 89, 720, 1906 г. Lambert and Thomson. Trans. Chem. Soc. 97, 2426 1910 г.

основная соль. Послѣ этого лодочка была помѣщена въ кварцевую трубку и прокалена въ токѣ чистаго водорода, полученнаго при электролизѣ раствора ѣдкаго барита. Приготовленное такимъ образомъ желѣзо обладало металлическимъ блескомъ и свѣтло сѣрымъ цвѣтомъ; оно было перенесено въ кварцевую трубку А аппарата, представленнаго на чертежѣ № 7,



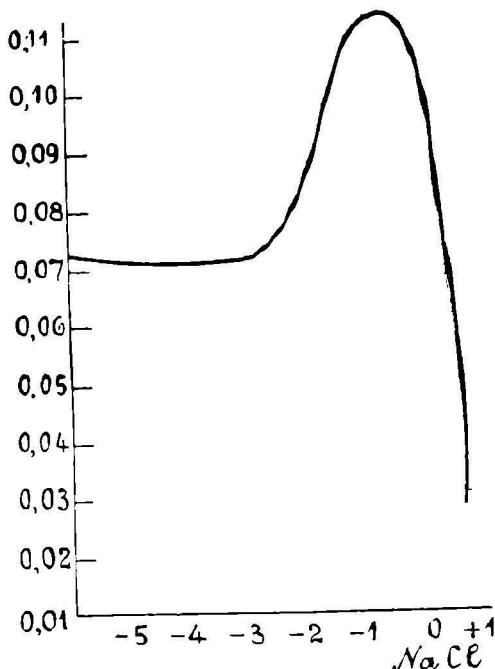
Черт. 7.

гдѣ Э есть приборъ для электролитическаго полученія кислорода, а и в различныя вспомогательныя приспособленія, а С колба съ воднымъ растворомъ ѣдкаго барита, нагрѣваемаго для полученія паровъ воды.

Передъ опытомъ изъ всего аппарата былъ выкаченъ воздухъ, и небольшое количество чистой воды перегнано нагрѣваніемъ изъ аппарата С въ трубку А; затѣмъ въ ту же трубку былъ пущенъ кислородъ, полученный въ приборѣ Э. Наблюденія показали, что желѣзо въ трубкѣ А безусловно ржавѣло черезъ болѣе или менѣе продолжительное время, что съ несомнѣнностью доказываетъ несостоятельность представленія объ углекисломъ газѣ, какъ о неизбѣжномъ факторѣ въ процессѣ коррозиі.

Энергичными пособниками ржавленія желѣза являются также такія соли, какъ хлориды Na Cl и Mg Cl_2 , азотно-кислыя и аммонійныя соли и отчасти сульфаты. Теорія корродирующаго дѣйствія различныхъ солей является до сихъ поръ недостаточно разработанной, но повидимому несомнѣнно, что ихъ вліяніе нельзя объяснить одинаковыми причинами.

Дѣйствіе солей можетъ быть иллюстрировано на примѣрѣ хлористаго натрія при помощи чертежа № 8 гдѣ на оси абсциссъ отложены логариемы концентрацій соли, а на оси ординатъ потеря въ вѣсѣ, наблюдаемая въ теченіе двадцати двухъ часовъ.



Черт. 8.

Если мы обратимся къ примѣрамъ корродирующаго дѣйствія солей, наблюдаемаго на практикѣ, то прежде всего слѣдуетъ отмѣтить характерное дѣйствіе сточныхъ водъ и морской воды: присутствіемъ аммонійныхъ солей объясняется значительное корродирующее дѣйствіе сточныхъ водъ на канализаціонныя трубы, что же касается хлоридовъ, то эти послѣдніе, находясь въ морской водѣ, сообщаютъ ей интенсивную разъѣдающую способность. Конечно, процессы, разрушающіе

металлы, омываемые морскою водою, бываютъ чрезвычайно разнообразны, въ зависимости отъ природы металловъ, мѣстныхъ условій и средней температуры, но въ концѣ концовъ все дѣло сводится къ тому, что желѣзо переходитъ отчасти въ растворимыя соединенія, отчасти осаждается въ видѣ ржавчины. О послѣдствіяхъ такой коррозии для металловъ можно судить, напр., по работамъ Le Naour'a ¹⁾ изслѣдовавшагося чугуныя пушечныя ядра, лежавшія въ морѣ не менѣе 100—150 лѣтъ. На первый взглядъ они казались совершенно не измѣнившимися, но затѣмъ выяснилось, что ядра подверглись значительному превращенію, такъ какъ ихъ удѣльный вѣсъ, твердость, упругость и другія свойства приобрѣли много меньшія числовыя значенія. При соприкосновеніи размельченнаго матеріала ядра съ воздухомъ было констатировано быстрое и значительное повышеніе температуры, достигшее 85-ти градусовъ. При разсмотрѣніи подъ микроскопомъ измѣненный металлъ обнаружилъ пористое строеніе; химическій анализъ констатировалъ необыкновенно большое процентное содержаніе угля, что указываетъ на происшедшее раствореніе желѣза.

Однородныя явленія были констатированы для цѣлаго ряда аналогичныхъ случаевъ, причемъ нѣкоторые авторы ²⁾ добавляютъ, что чугунъ долго лежащій въ морѣ приобретаетъ столь большую мягкость, что легко рѣжется ножомъ.

Ко всему сказанному, о факторахъ способствующихъ ржавленію желѣза слѣдуетъ добавить, что различныя загрязненія и примѣси въ самомъ металлѣ сильно вліяютъ на скорость его коррозии. При этомъ одни, какъ напр., С и Cu по большей части ускоряютъ ее, другія, какъ напр., Ni, Ph, Si и др., сообщаютъ металлу бѣольшую инертность,

¹⁾ Journ. Iron Steel Inst. I, 526, 1898.

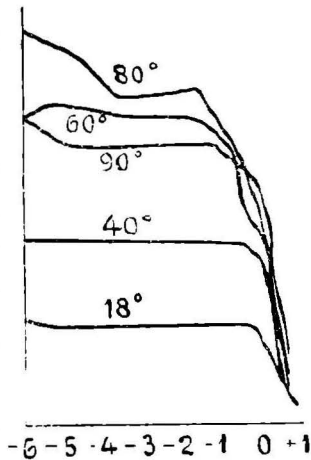
²⁾ Mallet. British Association Reports. 1837 г. Friend. loc. cit. 170 стр.

Дѣйствіе физическихъ агентовъ.

Къ числу физическихъ агентовъ, вліяющихъ на интенсивность коррозіи, слѣдуетъ отнести: 1) температуру и 2) свѣтъ.

1) Температура въ сильной степени повышаетъ корродирующее дѣйствіе кислорода, что видно изъ чертежа № 9 иллюстрирующаго совмѣстное вліяніе хлористаго натрія и температуры на ржавленіе желѣза.

При температурѣ выше 80-ти градусовъ ея вліяніе нѣсколько слабѣетъ, такъ какъ при этихъ условіяхъ сильно понижается растворимость кислорода. Столь простая картина явленій представляется возможной въ данномъ случаѣ потому, что между водою и хлористымъ натріемъ при наивысшей температурѣ опыта не возникаетъ какихъ-либо химическихъ процессовъ. Но въ присутствіи другихъ веществъ, разлагающихся при высокихъ температурахъ съ выдѣленіемъ корродирующихъ агентовъ явленіе могло бы оказаться несравненно болѣе сложнымъ, что неоднократно наблюдалось при изученіи коррозіи котловъ.



Черт. 9.

2) По даннымъ Friend'a ¹⁾ свѣтъ принадлежитъ также къ существеннымъ пособникамъ коррозіи и если его значеніе не столь велико сравнительно съ другими агентами, чтобы быть принятымъ во вниманіе на практикѣ, то во всякомъ случаѣ при лабораторныхъ изслѣдованіяхъ роль свѣта должна подлежать тщательному учету.

¹⁾ loc. cit. 90 с.

Коррозія другихъ металловъ.

Явленіе коррозіи другихъ металловъ изучено несравненно хуже, чѣмъ для заводскаго желѣза и, по существу, не даетъ ничего принципиально новаго; поэтому я лишь упомянулъ въ нѣсколькихъ словахъ о коррозіи наиболѣе подверженныхъ болѣзнямъ металловъ: о латуняхъ и алюминіи. Коррозія латуни, какъ и слѣдуетъ ожидать, сильно зависитъ отъ ея химическаго состава и свойствъ окружающей среды, причемъ важнѣйшими агентами разрушенія являются также кислородъ и вода. Въ результатѣ окисленія латуни, происходитъ, въ большей или меньшей степени, выщелачиваніе цинка, причиняющее значительныя и глубокія изъявленія; мѣдь же при этомъ окисляется въ нерастворимую закись или въ окись мѣди. Особенно энергичное разрушеніе латуни происходитъ въ морской водѣ при повышенной температурѣ. Въ такихъ именно условіяхъ находятся латунныя трубы морскихъ холодильниковъ, частая гибель которыхъ заставила особенно тщательно изучить взаимодѣйствіе латуни и морской воды, причемъ въ этомъ направленіи былъ произведенъ цѣлый рядъ изслѣдованій Гориссеномъ¹⁾ Филиппомъ²⁾ и Бенхоугъ³⁾. Бенхоугъ, по порученію англійскаго «Committee of the Institute of metals», поставилъ грандіозныя опыты надъ специально построенными холодильниками, причемъ латунныя трубы были сдѣланы изъ различныхъ латуней извѣстнаго состава (см. таблица № 11), коррозія которыхъ была наблюдаема, такимъ образомъ, при совершенно одинаковыхъ условіяхъ.

Таблица № 11.

Образцы	1	2	3	4
	70 : 30	70 : 28 : 2	61 39	70 : 29 : 1
мѣдь	70,21%	69,94%	60,90%	71,18%
цинкъ	29,17	27,60	38,21	27,28
олово	—	—	—	1,07
свинецъ	0,27	2,08	0,46	0,28
желѣзо	0,27	0,28	0,33	0,21

¹⁾ Zeit. angew. Chem. **23**, 2305, 1910 г. См. Также Longmair ibidem **23**, 1419.

²⁾ Chem. Ztg. **36**, 484, 1912 г.

³⁾ Engineering. 1914 г., 299 и 312.

Тщательно регистрировалась также температура въ различныхъ мѣстахъ латунныхъ трубъ и всѣ прочія условія опыта. Послѣ девятимѣсячной работы трубы были вынуты изъ аппарата, разрѣзаны и проанализированы. Всѣ онѣ были въ большей или меньшей степени покрыты со стороны соприкасающейся съ морской водою болѣе или менѣе толстымъ слоемъ продуктовъ разрушенія, состоящихъ изъ слѣдующихъ частей.

1) Верхній слой: окись желѣза (получившаяся въ результатѣ коррозіи желѣзной муфты холодильниковъ), углекислый кальцій, углекислый натрій, сѣрноокислый натрій.

2) Ближайшій къ мѣдной трубкѣ слой: мѣдь и цинкъ въ видѣ основныхъ хлоридовъ и карбонатовъ.

Наиболѣе пострадавшими оказались обыкновенная латунь (1) и мюнцъ-металлъ (3), въ нѣкоторыхъ случаяхъ насквозь проѣденныя морскою водою, въ то время, какъ морская латунь (2 и 4) проявила большую стойкость.

Что же касается коррозіи алюминія, то теченіе этого процесса стоитъ въ зависимости отъ тѣхъ же факторовъ, какъ и коррозія желѣза. Такъ напримѣръ, окисленію алюминія ¹⁾ способствуетъ присутствіе воздуха, степень загрязненности металла, присутствіе мѣди, кремнія, желѣза, повышение температуры и неравномѣрность структуры. Единственною разницею между желѣзомъ и алюминіемъ въ этомъ отношеніи является то, что щелочи сильно разъѣдаютъ алюминій, чего совершенно нельзя сказать про желѣзо, которое, наоборотъ, устойчиво въ присутствіи послѣднихъ.

Теорія коррозіи металловъ.

Теорія коррозіи является частью общаго ученія объ окислительныхъ процессахъ и развивалась, конечно, параллельно съ накопленіемъ познаній въ этой чрезвычайно важной области химіи. Не вдаваясь въ под-

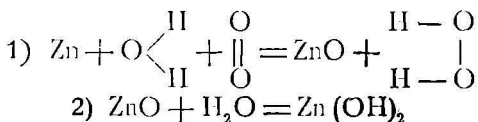
1) Bailey. Corrosion of aluminium. Engineering. 1913, 374.

робности окислительныхъ процессовъ ¹⁾—вообще, я приведу основныя положенія современныхъ важнѣйшихъ теорій, имѣющихъ наибольшее значеніе для уясненія механизма процесса окисленія неблагородныхъ металловъ и желѣза въ частности. Какъ можно видѣть уже изъ выше приведенныхъ примѣровъ, процессъ окисленія желѣза является довольно сложнымъ, и то или иное его теченіе въ сильной мѣрѣ зависитъ отъ окружающей среды и вообще отъ условій опыта, Поэтому, авторы, стремившіеся дать теоретическое объясненіе разсматриваемой реакціи, подходили къ явленію по большей частью съ одной стороны, не охватывая своими теоріями всего многообразія процессовъ.

Теорія Траубе.

Одной изъ наиболѣе разработанныхъ теорій окисленія металловъ слѣдуетъ считать теорію Траубе ²⁾, которую онъ развилъ, основываясь отчасти на своихъ экспериментахъ, отчасти на болѣе старыхъ опытахъ Шенбейна. Ея главныя положенія, имѣющія непосредственное отношеніе къ разбираемому вопросу, могутъ быть сформулированы слѣдующимъ образомъ.

При окисленіи кислородомъ воздуха различныхъ металловъ, какъ напримѣръ, цинка, свинца, желѣза, хрома, никеля, кобальта и марганца въ присутствіи воды, образуется болѣе или менѣе значительное количество перекиси водорода и притомъ въ самое непродолжительное время. Этотъ процессъ, изученный Траубе главнымъ образомъ для цинка, по всѣмъ даннымъ протекаетъ слѣдующимъ образомъ:



¹⁾ Подробное изложеніе теорій окисленія вообще см. Н. А. Шидловъ. «Сопряженные реакціи окисленія». Москва, 1905 г.

²⁾ Schö n b e i n. Ber. 15 671 и 2421; 22 1496.

Перекись водорода сначала возникает въ количествахъ, пропорціональныхъ окислившемуся цинку, но затѣмъ ея образованіе замедляется, что можетъ быть объяснено существованіемъ слѣдующей реакціи: $Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2$. Перекись водорода образуется въ значительномъ количествѣ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда металлъ не выдѣляетъ изъ растворителя замѣтнымъ образомъ водорода. Для металловъ щелочныхъ и щелочно-земельныхъ въ водѣ, для цинка въ сильно кислыхъ растворахъ, образованіе перекиси водорода совсѣмъ не наблюдается по той причинѣ, что водородъ *in statu nascendi* тотчасъ же возстановляетъ ее.

Сюда же примыкаютъ опыты Шенбейна, который нашелъ, что амальгамы образуютъ при взбалтываніи съ водою больше перекиси водорода, чѣмъ сами металлы, такъ какъ послѣдніе, какъ извѣстно, разлагаютъ воду легче, чѣмъ амальгамы.

Образованіе пероксидовъ въ абсолютномъ алькоголѣ происходитъ много труднѣе, почему Траубе въ своихъ первыхъ опытахъ совсѣмъ не могъ констатировать ихъ присутствія. Это произошло, повидимому, по той причинѣ, что примѣняемая имъ реакція выдѣленія іода изъ іодистаго калия оказалась мало чувствительной.

Вышеизложенныя теоретическія воззрѣнія Траубе являются частью его общей теоріей «аутоксидации» или, если выразаться, придерживаясь болѣе цѣлесообразной номенклатуры Н. А. Шилова ¹⁾ — теоріи сопряженнаго окисленія. По отношенію къ реакціи окисленія металловъ этотъ терминъ нужно понимать въ томъ смыслѣ, который Оствальдъ ²⁾ придаетъ выраженію «gekoppelte Vorgänge», разумѣя при этомъ такія реакціи окисленія, при которыхъ параллельно съ основнымъ процессомъ получаютъ или озонъ или перекись водорода и другіе пероксиды, т.-е. вещества, представляющія болѣе энергичные окислители, чѣмъ чистый кислородъ.

Теорія Траубе, основанная на подлежащихъ со-

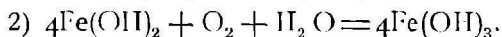
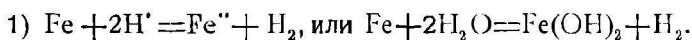
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Zeit. phys. Chem. **34**, 248, 1900 г.

мнѣнію экспериментальныхъ данныхъ, до сихъ поръ нисколько не утратила своего значенія, но цѣлый рядъ новыхъ идей и фактовъ, выступившихъ на сцену уже послѣ работъ Траубе, дали начало другой теоріи, которая можетъ быть названа «электролитической».

Электролитическая теорія.

«Электролитическая» теорія ¹⁾, непосредственно вытекающая изъ ученія о рядѣ напряженія металловъ, основана на слѣдующихъ общихъ положеніяхъ. Такіе металлы, какъ цинкъ, желѣзо, кобальтъ, никкель и другіе, расположены въ рядѣ напряженія выше водорода и поэтому, разсуждая теоретически, способны вытѣснять водородъ изъ воды, что дѣлаетъ возможнымъ предположить дѣятельное участіе этой реакціи въ процессѣ коррозіи, причемъ весь процессъ въ цѣломъ представится слѣдующими уравненіями, совершаясь въ двѣ стадіи, если его разсматривать на примѣрѣ желѣза,



Сама по себѣ реакція 1) идетъ крайне медленно, но въ присутствіи кислорода возникаетъ процессъ 2), который сообщаетъ значительную скорость, процессу 1), удаляя изъ сферы дѣйствія закисное желѣзо $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ²⁾ окисляющееся до окиснаго и выдѣляющееся изъ раствора въ видѣ ржавчины. Кромѣ того, дѣйствіемъ кислорода окисляется водородъ, поглощенный поверхностью металла и способный до нѣкоторой степени вліять на взаимоотношеніи металла и раствора, раздѣляя ихъ изолирующей пленкой. Такимъ образомъ, *первой стадіей процесса по электролитической теоріи является взаимодействие металла съ водой, вслѣдъ за*

¹⁾ Whitney. Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 394, 1903 г. См. также Walker. Metallurgie **6**, 338, 1909 г.

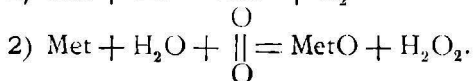
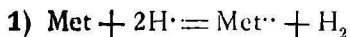
²⁾ По закону дѣйствія массъ.

чтѣмъ, уже во второй стадіи, начинается активная роль кислорода, окисляющую первоначальные продукты реакцій.

Электродолитическая теорія покоится такъ же на точномъ экспериментальномъ основаніи, такъ какъ непосредственное взаимодействіе съ водою твердо установлено для большинства неблагородныхъ металловъ. Къ тому же, она вытекаетъ изъ осмотической теоріи галленическихъ элементовъ, что такъ же является достаточной гарантіей ея справедливости.

Но несмотря на всѣ свои положительныя стороны, электродолитическая теорія не объясняетъ тѣхъ явленій, на которыхъ была построена теорія Траубе, такъ какъ образованію перекиси водорода нѣтъ мѣста въ вышеприведенной схемѣ, а между тѣмъ, этотъ пероксидъ несомнѣнно образуется при изслѣдуемыхъ реакціяхъ. Сопоставляя всѣ эти, на первый взглядъ, противорѣчивыя данныя, необходимо придти къ выводу, что ни та, ни другая теорія не предусматриваютъ всей совокупности явленій, имѣющихъ мѣсто при окисленіи металловъ и, если безпристрастно отнестись ко всѣмъ показаніямъ эксперимента, то необходимо сдѣлать слѣдующія дополненія:

1) Во-первыхъ, можно принять, что наряду съ процессомъ первымъ—электродолитическимъ допустимо существованіе процесса второго—Траубе, не остающагося безъ вліянія на первый процессъ:



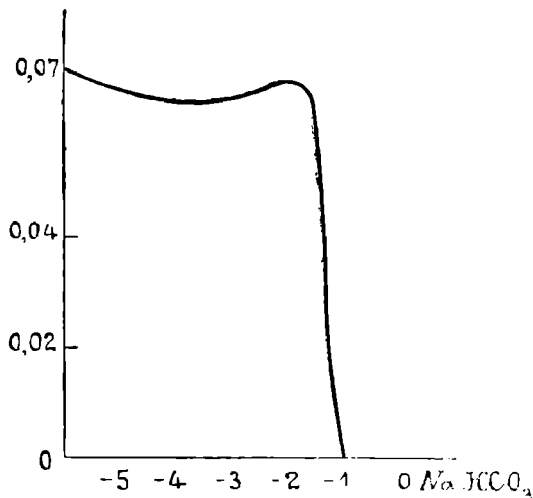
При такихъ условіяхъ, вполне вѣроятно, что образующаяся перекись водорода тотчасъ же переводитъ $\text{Met}\cdot$ въ болѣе высокія степени окисленія, а водородъ въ воду и тѣмъ самымъ способствуетъ теченію процесса 1). Несомнѣнно, въ зависимости отъ индивидуальности металловъ и отъ условій реакціи, то или другое начало пріобрѣтаетъ большее или меньшее значеніе. Такъ, на примѣръ, въ случаѣ большей ско-

рости реакціи 2) въ теченіе процесса окисленія должно быть образовано болѣе или менѣе значительное количество пероксида, какъ это было обнаружено изслѣдованіями Траубе; въ тоже время, въ случаѣ преобладанія процесса 1) вся перекись водорода можетъ исчезнуть, будучи возстановлена получающимся водородомъ.

II) Во-вторыхъ, образованіе перекиси водорода можетъ быть объяснено тѣмъ, что O_2 возстановляется до $H_2 O_2$ водородомъ, выдѣляющимся при процессѣ 1), что тоже стоитъ въ согласіи съ общими положеніями Траубе.

Приведенныя теоретическія соображенія имѣютъ значеніе въ полной мѣрѣ исключительно для чистыхъ металловъ, но какъ только мы перейдемъ къ техническимъ сортамъ—явленія сильно осложняются, что должно повлечь необходимость ввести нѣкоторую поправку въ теорію, примѣнительно къ случаю. Представимъ себѣ, что въ металлѣ А встрѣчаются вкрапленія нѣкотораго болѣе благороднаго вещества В. Если оба участка этого куска металла погрузить въ водный растворъ, то между ними неизбежно возникнетъ гальванической токъ, направляющійся въ кускѣ металла отъ В къ А, въ результатѣ чего А будетъ растворяться, а на В будетъ, въ большинствѣ случаевъ, выдѣляться водородъ. Этотъ послѣдній является единственнымъ продуктомъ реакціи на положительныхъ полюсахъ элементовъ, въ тѣхъ случаяхъ, когда въ качествѣ жидкой среды функционируютъ природныя воды, содержащія катионы: Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} и H^+ ; изъ нихъ H^+ является наименѣе электроотрицательнымъ, а потому принимаетъ исключительное участіе въ катодномъ процессѣ. Ионы же другихъ металловъ, напр. Fe^{++} , Zn^{++} и другіе встрѣчаются въ слишкомъ малыхъ концентраціяхъ, чтобы о нихъ могла итти рѣчь. По причинѣ возникновенія гальванической цѣпи медленный переходъ А въ іонное состояніе путемъ химическаго процесса можетъ приобрести много большую интенсивность, что вполне подтверждается работами многихъ ученыхъ, неоднократно констатировавшихъ, что абсолютно чистые металлы обладаютъ очень малой реакці-

ординатъ — величины коррозии (потеря въ вѣсѣ Fe), причемъ ходъ кривой показываетъ, что, до нѣкоторой предѣльной концентраціи, сода активируетъ желѣзо, послѣ чего всякое увеличеніе ея количества оказываетъ пассивирующее дѣйствіе. Аналогичную кривую № 11



Черт. 11.

мы имѣемъ для NaHCO_3 , но дѣйствіе этой соли все же не можетъ считаться выясненнымъ по многимъ причинамъ.

Въ дополненіе къ этому приведемъ наблюденіе Криббъ и Арманъ ¹⁾, изучившихъ пассивирующее дѣйствіе амміачныхъ растворовъ (см. таблицу № 15).

Таблица № 15.

Количество амміака по вѣсу на 100 литр. воды.	Потеря въ вѣсѣ при комнат. тем- пературѣ.	Потеря въ вѣсѣ при 100 градусахъ.
17,0	5,0	11,5
34,0	0,0	0,0

Изъ приведенныхъ таблицъ совершенно ясно видно, что щелочь, въ извѣстныхъ концентраціяхъ, совершен-

¹⁾ Cribb and Armand Analyst. **30**, 225, 1905 г.

онной способностью¹⁾ какъ это наблюдалось, между прочимъ, при изслѣдованіи ихъ растворенія въ кислотахъ.

Роль кислорода въ рассматриваемомъ случаѣ будетъ заключаться въ окисленіи Met. и водорода, выдѣляющагося на положительномъ полюсѣ В, что имѣетъ большое значеніе для поддержанія достаточной разности потенциаловъ между А и В благодаря деполяризації получающагося водороднаго электрода путемъ устраненія поляризующаго H_2 . Такимъ образомъ, для техническихъ металловъ процессъ электрохимическій можетъ приобрести настолько большее значеніе по сравненіи съ явленіями сопряженного окисленія, по схемѣ Траубе, что послѣднее будетъ имѣть чрезвычайно малое значеніе. При всемъ этомъ образованіе перекиси водорода остается фактомъ и для техническихъ сортовъ, а потому въ цѣляхъ объясненія ея возникновенія Уокеръ дополняетъ электрохимическую теорію предположеніемъ, что перекись водорода образуется при окисленіи кислородомъ воздуха того водорода, который выдѣляется на положительномъ полюсѣ В. Распространяя идеи Уокера на случаи окисленія чистыхъ металловъ слѣдуетъ принять, что и при этихъ условіяхъ, какъ уже было упомянуто выше, перекись водорода можетъ образовываться въ результатъ процесса окисленія H, что по существу дѣла совсѣмъ не противорѣчитъ воззрѣніямъ Траубе. Однако, въ настоящее время нѣтъ достаточныхъ фактическихъ данныхъ, чтобы высказаться за или противъ схемы Уокера, которая поэтому не имѣетъ значительнаго преимущества по сравненію со схемой образованія перекиси водорода, предложенной Траубе.

Положивъ въ основу дальнѣйшихъ разсужденій электрохимическую теорію²⁾ разберемъ съ этой точки зрѣ-

¹⁾ См. de la Rive Ann. Chim. phys, **43**, 425. Kreusler. Ber. der deutschen phys. Ges. **6**, 344, 1908 г.

Подробное изложеніе ученій о скорости химическаго растворенія металловъ см. М. Г. Центнершверъ. Ж, Р. Х. О. **47**, 1064, 1915 г.

²⁾ Принимая во вниманіе сдѣланныя поправки.

нія возможныя причины корродирующаго дѣйствія такихъ іоновъ, какъ Cl' , SO_4'' и другихъ. Разсмотримъ сначала этотъ вопросъ съ точки зрѣнія ученія о скоростяхъ химическихъ реакцій. Какъ было показано выше, окисленіе металловъ согласно электролитической теоріи должно совершаться въ двѣ главныхъ стадіи, а потому вліяніе іоновъ на скорость процессовъ можетъ проявиться или въ первомъ или во второмъ случаѣ, или въ томъ и въ другомъ вмѣстѣ.

Дѣйствіе іоновъ на процессъ $\text{Me} + 2\text{H} \cdot = \text{Me} \cdot + \text{H}_2$ объясняется согласно теоріи Закура ¹⁾ слѣдующимъ образомъ.

Между какимъ-нибудь, на примѣръ, двухъатомнымъ металломъ и кажлымъ воднымъ растворомъ соли устанавливается очень быстро нѣкоторое равновѣсіе, изображаемое приведеннымъ уравненіемъ.

Въ случаѣ металловъ неразлагающихъ воду, утратившій зарядъ водородъ не можетъ выдѣляться въ газообразномъ видѣ, не обладая достаточной упругостью. По этой причинѣ самопроизвольное раствореніе металловъ протекаетъ только до положенія равновѣсія, т.-е. обычно въ очень незначительной степени. Если водородъ удаляется дѣйствіемъ выдѣляющихся аніоновъ, то раствореніе металловъ съ образованіемъ іоновъ можетъ совершаться непрерывно. Всѣ наблюденія надъ металлами указываютъ на то, что быстрѣе всего протекаетъ реакція окисленія водорода, именно, галоидными іонами. Съ аніонами кислородныхъ кислотъ съ OH' , SO_4'' и съ CN' водородъ соединяется много медленнѣе. Увеличеніе кислотности раствора должно, конечно, передвигать равновѣсіе въ сторону образованія большихъ количествъ водорода и тѣмъ самымъ обуславливать большее его потребленіе; увеличеніе щелочности должно оказывать обратное вліяніе. Такимъ образомъ, становится понятно, что водородные іоны всегда оказываютъ активирующее дѣйствіе, а гидроксильные — OH' — пассивирующее.

¹⁾ Zeit. Elektr. 10, 841, 1904 г.

Скорость окисленія молекулярнаго водорода на анодѣ зависитъ отъ двухъ причинъ: во-первыхъ, отъ его активной массы, а во-вторыхъ, отъ каталитическаго вліянія самаго металла. Такъ напримѣръ, для платины активная масса водорода равняется нулю, и поэтому его окисленіе совсѣмъ не имѣетъ мѣста, между тѣмъ, какъ у неблагородныхъ металловъ ихъ склонность пассивироваться находится въ зависимости именно отъ способности металла дѣйствовать каталитически на реакцію окисленія водорода. Это свойство должно стоять въ полномъ параллелизмѣ со способностью металла катализировать реакцію между газообразнымъ водородомъ и кислородомъ, что было отчасти подтверждено Закуромъ, который показалъ, что для нѣкотораго ряда металловъ ихъ каталитическое вліяніе убываетъ въ слѣдующей послѣдовательности: серебро, платина, мѣдь, свинецъ, цинкъ, сурьма, олово, желѣзо, хромъ; въ томъ же направленіи увеличивается будто бы и ихъ пассивность.

Что же касается вопроса о вліяніи катализаторовъ на другія стадіи процессовъ коррозіи, то въ этомъ отношеніи нѣтъ достаточно несомнѣнныхъ данныхъ.

Но, конечно, если разсматривать весь процессъ коррозіи въ цѣломъ, то представляются вполнѣ возможными различныя каталитическія вліянія. Такъ К. К. Блахеръ¹⁾ указываетъ на болѣе интенсивную коррозію стѣнокъ котловъ въ присутствіи соединеній марганца и окиси желѣза; эта послѣдняя, осаждающаяся въ видѣ ржавчины, способствуетъ болѣе быстрому разѣданію сосѣднихъ участковъ желѣза²⁾.

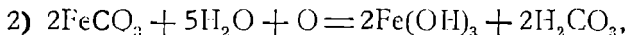
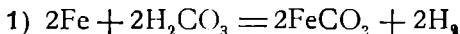
Ко всему сказанному о роли іоновъ слѣдуетъ добавить, что теорія Закура имѣетъ главнымъ образомъ значеніе, для объясненія вліянія іоновъ на металлы еще не успѣвшіе пассивироваться, но представляется не вполнѣ достаточной для случаевъ активированія совершенно пассивныхъ металловъ.

¹⁾ C. Blacher. Gedanken zur Frage der Dampfkessel—Korrosionen. Zeit. d. Bayer. Revisionsvereins № 10, 1914 г.

²⁾ Дѣйствіе ржавчины можетъ быть объяснено также инымъ способомъ. См. дальше.

Кислотная теорія.

Сторонники кислотной теоріи ¹⁾ полагают, что ржавленіе металловъ можетъ происходить исключительно въ присутствіи кислотъ и въ особенности угольной кислоты, представляють себѣ слѣдующимъ образомъ механизмъ этой реакціи:



или же углекислота реагируетъ съ желѣзомъ, образуя растворимую соль $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$, которая затѣмъ окисляется кислородомъ, причемъ желѣзо образуетъ нерастворимый гидратъ, а освободившаяся угольная кислота вновь вступаетъ въ реакцію съ новыми порціями желѣза т.-е. играетъ роль катализатора. Такимъ образомъ, эта теорія въ своей основѣ построена на предположеніи, что непосредственная реакція между желѣзомъ и кислородомъ практически равняется нулю, и желѣзо получаетъ возможность окисляться только при посредствѣ будто бы болѣе быстрыхъ процессовъ 1) и 2). Аналогичное дѣйствіе могутъ также имѣть по теоріи и другія кислоты.

Какъ мы видѣли выше, коррозія происходитъ также въ случаѣ чистѣйшаго желѣза при полномъ отсутствіи углекислоты, и потому основной принципъ теоріи является совершенно необоснованнымъ. Кромѣ того, работами Андштрёма ²⁾ было опровергнуто другое основное положеніе теоріи. Опыты этого изслѣдователя приводятъ къ заключенію, что реакція между желѣзомъ и углекислотою протекаетъ съ очень незначительной скоростью, а потому роль CO_2 не можетъ быть такою, которую ей приписываютъ защитники кислотной теоріи.

Поэтому кислотная теорія, являясь необоснован-

¹⁾ Grace Calvert., Chem. News **23**, 98, 1871.
Friend. loc. cit. **103**, 138.

²⁾ Andström, Zeit. anorg. Chem. **69**, 10, 1910 г.

ной, представляется совершенно излишней при наличности вышеприведенныхъ теорій; но при этомъ нельзя все же упускать изъ виду, что присутствіе углекислоты, какъ и многихъ другихъ кислотъ, несомнѣнно содѣйствуетъ процессу коррозіи, а потому углекислый газъ долженъ быть причисленъ къ существеннымъ факторамъ ржавленія металловъ¹⁾.

Пассивность металловъ.

Въ предыдущихъ главахъ передъ нами прошелъ цѣлый рядъ разнообразныхъ причинъ, способствующихъ коррозіи металловъ. Мы видѣли какія условія необходимы для возникновенія электрохимической коррозіи и какіе химическіе факторы дѣйствуютъ на металлъ въ томъ же направленіи. При внимательномъ разсмотрѣніи, самый обыденный процессъ ржавленія представляется равнодѣйствующей цѣлаго ряда реакцій электрохимическихъ и химическихъ конкурирующихъ въ своемъ разрушительномъ дѣйствіи. Но если металлы имѣютъ многочисленныхъ враговъ, то они имѣютъ также и защитниковъ, предохраняющихъ ихъ отъ гибели. Въ данномъ случаѣ, рѣчь не будетъ ити объ общеизвѣстныхъ способахъ борьбы съ ржавленіемъ въ видѣ смазыванія масломъ, покрытія красками и т. д., но мы затронемъ вопросъ о, такъ называемой «пассивности металловъ». Въ настоящее время терминъ «пассивность металловъ» примѣняется, главнымъ образомъ, для характеристики такого ихъ состоянія, когда они утрачиваютъ способность вступать въ нѣкоторыя реакціи, свойственныя имъ въ нормальномъ состояніи. Такими реакціями являются:

1) Во-первыхъ, электрохимическіе процессы пере-

1) Въ дополненіе къ вышесказанному (см. стр. 25) объ окислительномъ дѣйствіи горячаго водяного пара слѣдуетъ добавить, что въ послѣднее время С. П. В о л о г д и н ѣ былъ произведенъ рядъ исследованийъ, показавшихъ, что образованіе трещинъ въ котлахъ обуславливается окислительнымъ дѣйствіемъ пара, интенсивность котораго повышается въ отдѣльныхъ пунктахъ, по причинѣ мѣстнаго перегрѣва. См. Извѣстія общества надзора за котлами. Годъ 9, №№ 6, 7, 8 и 9; 1915 г.

хода металла въ іонное состояніе и обратно, какъ въ гальваническихъ элементахъ во время ихъ работы, такъ и при электролизѣ.

2) Во-вторыхъ, нѣкоторыя химическія реакціи, на-примѣръ, раствореніе металловъ въ различныхъ жидкостяхъ, а также ржавленіе.

Явленіе пассивности при электрохимическихъ процессахъ выражается въ томъ, что пассивирующіеся электроды, теряя, въ большей и меньшей степени, способность переходить въ растворъ, принимаютъ потенциалъ — не свойственный изслѣдуемому электроду, но приближающійся по своей величинѣ къ потенциаламъ другихъ болѣе благородныхъ металловъ, стоящихъ ниже въ ряду напряженій и стремящихся къ предѣльной величинѣ электродвижущей силы платины и золота. Очевидно, что состояніе электрохимической пассивности чрезвычайно благоприятствуетъ сохраненію металла, такъ какъ оно парализуетъ разрушеніе металлическихъ частей, ставшихъ благодаря стеченію обстоятельствъ растворимыми электродами самопроизвольно возникшихъ гальваническихъ элементовъ.

Среди проявленій пассивности металловъ по отношенію къ химическимъ реакціямъ наибольшее практическое значеніе имѣетъ, конечно, потеря ими способности окисляться и, слѣдовательно, ржавѣть.

Познакомимся теперь съ главнѣйшими агентами, присутствіе которыхъ обуславливаетъ пассивное состояніе. Важнѣйшимъ изъ нихъ является тотъ же кислородъ, который производитъ въ другихъ условіяхъ корродирующее дѣйствіе и, такимъ образомъ, играетъ двойственную роль, оказываясь то разрушителемъ, то защитникомъ, что вноситъ большія затрудненія въ изученіе процесса коррозиіи желѣза. Присутствіе кислорода, въ большинствѣ случаевъ, совершенно необходимо для пассивованія металловъ и, наоборотъ, тщательное устраненіе слѣдовъ его, а также пребываніе металла въ атмосферѣ водорода или въ вакуумѣ сохраняетъ металлъ активнымъ. Указаній на пассивирующее дѣйствіе кислорода можно встрѣтить великое множество и въ научной и въ технической литературѣ, причемъ простѣйшимъ примѣромъ явленія мо-

гутъ служить старые опыты Шенбейна ¹⁾, который нагрѣваніемъ желѣзныхъ стружекъ въ воздухѣ на пламени спиртовой лампочки, или погруженіемъ въ крѣпкую HNO_3 достигалъ того, что онѣ становились нерастворимыми въ кислотахъ. Послѣ нагрѣванія въ водородѣ тѣ-же стружки вновь получали утраченную способность растворяться. Другимъ примѣромъ такого же рода явленій служитъ постоянное измѣненіе потенціала пассивирующихся металловъ при стояніи на воздухѣ. Если помѣстить очищенную пластинку никкеля въ растворъ 0,1 н. хлористаго никкеля въ присутствіи воздуха, то электродный потенціалъ будетъ постепенно становиться все болѣе и болѣе положительнымъ, что видно изъ слѣдующихъ опытовъ, поставленныхъ авторомъ (см. таблица № 12).

Таблица № 12.

Время въ минутахъ.	E_c .
0	— 0,357
106	— 0,276
24 часа	— 0,207

Въ силу такихъ свойствъ никкеля, его истинный потенціалъ можно измѣрять исключительно въ атмосферѣ водорода, пользуясь металломъ электролитически осажденнымъ въ атмосферѣ того же газа съ соблюденіемъ всѣхъ мѣръ предосторожности противъ проникновенія кислорода ²⁾.

Пассивированіе металловъ происходитъ значительно интенсивнѣе въ присутствіи щелочей, причемъ вліяніе послѣднихъ находится въ довольно сложной зависимости отъ концентрации. Лабораторными изслѣдованіями этого вопроса занимались, главнымъ образомъ, Гейнъ и Бауеръ ³⁾ важнѣйшіе выводы которыхъ, полученные для желѣза, представлены на слѣдующихъ таблицахъ (см. таблицы №№ 13 и 14).

¹⁾ Schönbein. Poggendorffs Ann. **33.**, 390.; **38.**, 444.; **39.** 342.; **41.**, 53.; **43.**, 103., 1838 г.

²⁾ См. также Schweizer, Zeit. Elektr. **15.**, 602.

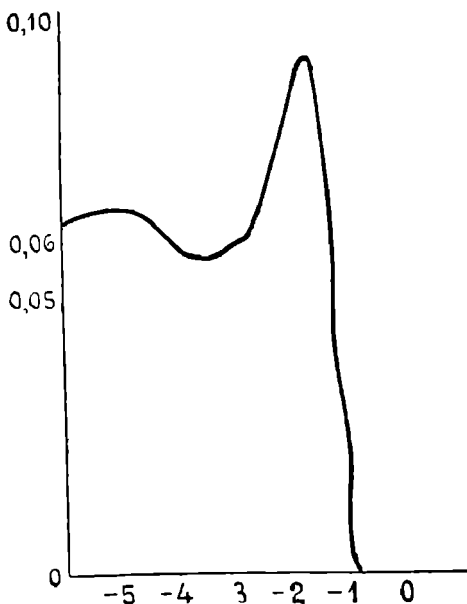
³⁾ loc cit. **26.**, 2, 1908 г.

Таблица № 13.

СаО въ грам. на литръ.	Длительность опыта въ дняхъ.	Потеря въ вѣсѣ въ грам- махъ.
0,0	22	0,0646
0,67	22	0,0000
1,35 (насыщ.)	22	0,0000

Таблица № 14.

NaHO въ граммахъ на литръ.	Продолжительность опыта въ дняхъ.	Потеря вѣса въ граммахъ
0,0	22	0,0653
10	22	0,0000
100	22	0,0005
(насыщен.)	22	0,0002



Черт. 10.

Пассивирующее дѣйствіе оказываютъ также Na_2CO_3 и отчасти NaHCO_3 . На чертежѣ № 10 на оси абсцисса нанесены логариѣмы концентрацій соды, а на оси

но пассивируетъ желѣзо, т.-е. дѣлаетъ его неспособнымъ къ реакціи окисленія при чемъ изъ числовыхъ данныхъ Гейна и Бауера вытекаетъ, кромѣ того, что, почти во всѣхъ случаяхъ, можно установить нѣкоторый *minimum* вещества, необходимый для пассивирования металла. Эти выводы несомнѣнно могутъ имѣть очень большое техническое значеніе и уже отчасти нашли себѣ подтвержденіе въ заводской практикѣ. Такъ напримѣръ, Фрейндъ¹⁾ производилъ наблюденіе надъ старѣйшимъ газгольдеромъ (Darlington gas works), содержащимъ въ водѣ амміакъ въ слѣдующихъ количествахъ: свободный NH_3 — 0,0088%, связанный NH_3 — 0,0045%. Отмѣчая хорошее состояніе этого газгольдера и ставя это въ связь съ присутствіемъ NH_4OH , Friend приводитъ слѣдующія данныя, полученныя при наблюденіяхъ надъ желѣзными пластинками, погруженными въ обыкновенную водопроводную воду и воду изъ газгольдера (см. таблицу № 16).

Таблица № 16.

Употребленная жидкость.		Потеря въ вѣсѣ въ граммахъ.
100 к. с. водопроводной воды		0,0242
100 к. с. водопроводной воды, насыщен- ной углекисл.		0,0208
80 к. с. водопроводной воды, насыщен- ной углекисл.	}	0,0178
и 20 к. с. жидкости изъ газгольдера.		
50 к. с. водопроводной воды, насыщен- ной углекисл.	}	0,0144
и 50 к. с. жидкости изъ газгольдера.		
100 к. с. жидкости изъ газгольдера.		0,0130

Этотъ результатъ, выведенный при изученіи явленія въ техническомъ широкомъ масштабѣ, не оставляетъ никакого сомнѣнія относительно цѣлесообразности прибавленія щелочей къ раствору для предохраненія желѣза отъ коррозиі.

Къ аналогичнымъ результатамъ приводитъ изученіе явленій *электрохимической пассивности въ щелоч-*

¹⁾ Friend. loc. cit. 125.

ныхъ растворахъ, въ которыхъ такіе металлы, какъ желѣзо и никкель очень быстро принимаютъ сильно электроположительный потенціалъ и теряютъ способность растворяться на анодѣ, что даетъ возможность употреблять ихъ въ качествѣ нерастворимыхъ электродовъ при электролитическомъ полученіи кислорода и водорода путемъ электролиза щелочныхъ растворовъ, причемъ первый металлъ примѣняется преимущественно въ технику, а второй въ лабораторной практикѣ. Такъ какъ электрохимическій методъ изслѣдованія, въ его примѣненіи къ изученію пассивности, является много болѣе чувствительнымъ и точнымъ, чѣмъ обычныя—химическіе, то изслѣдованіе дѣйствія щелочей на металлы могло быть нѣсколько углублено въ слѣдующемъ отношеніи. Работы Крассы показали¹⁾, что самыя крѣпкіе растворы щелочи могутъ оставлять желѣзо до нѣкоторой степени активнымъ, причемъ наблюдается нѣкоторый оптимумъ пассивированія, лежащій при концентраціи около 4 норм. щелочи. Особенно замѣтно проявляется активность Fe при болѣе высокой температурѣ, что, повидимому, стоитъ въ связи со свойствомъ желѣза—выдѣлять активирующій водородъ изъ щелочныхъ растворовъ при такихъ условіяхъ.

Такъ какъ вопросъ о пассивированіи желѣза щелочью имѣетъ практическое значеніе, то необходимо принять во вниманіе, что примѣняемая на практикѣ вода не является чистою, но всегда содержитъ большее или меньше количество солей; поэтому вопросъ о примѣненіи щелочей для предохраненія отъ коррозіи нѣкоторыхъ металлическихъ сооружений, напримѣръ, котловъ, могъ бы имѣть практическое значеніе только въ томъ случаѣ, если бы щелочи могли успѣшно бороться также съ корродирующимъ дѣйствіемъ хлоръ-она и другихъ аніоновъ. На самомъ дѣлѣ, и въ щелочныхъ средахъ хлоръ-іонъ сильно активируетъ металлы, такъ что желѣзо и никкель въ его присутствіи довольно легко растворяются въ 10%—20% щелочахъ, будучи употребляемы при электролизѣ въ ка-

¹⁾ K r a s s a. Zeit. Electr. 15, 490, 1909 г.

чествъ анодовъ или, какъ говорятъ, при анодномъ поляризованіи, что, между прочимъ, выяснилось при изслѣдованіяхъ Габера и Гольдшмидта ¹⁾ надъ желѣзными анодами. Далѣе Ле-Бланъ и Леви ²⁾ нашли, что никкель растворяется при электролизѣ щелочей въ присутствіи хлоръ-іона совершенно гладко по закону Фарадея и, слѣдовательно, этотъ анодный процессъ не сопровождается какими-либо побочными реакціями, въ родѣ выдѣленія кислорода и т. д. Почти то же самое подтверждаютъ опыты Гейна и Бауера ³⁾, изучившихъ ржавленіе Кальбаумовскаго чистаго желѣза въ присутствіи щелочей и хлора; согласно ихъ даннымъ, слѣдуетъ принять, что для пассивированія желѣза въ присутствіи Cl' требуется примѣнять тѣмъ большее количество щелочи, чѣмъ больше Cl' находится въ растворѣ, какъ это видно изъ таблицы № 17. Изъ тѣхъ же чиселъ можно сдѣлать тотъ выводъ, что концентраціи хлористаго калия, близкія точкѣ насыщенія, оказываютъ меньшее корродирующее дѣйствіе на желѣзо, чѣмъ болѣе слабые растворы. Этотъ фактъ легко объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что въ крѣпкихъ растворахъ солей сильно падаетъ растворимость кислорода, главнаго фактора коррозіи.

Таблица № 17.

КСІ въ граммахъ на литръ.	Потеря въ вѣсѣ желѣза при данной концентраціи КОН въ граммахъ на литръ.					
	0,0	2,8	11,2	28	56	168
0,0	0,0685	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001
5,0	0,0884	0,0802	0,0010	0,0008	0,0004	0,0000
15,0	0,0836	0,0929	0,0074	0,0002	0,0004	0,0000
50	0,0828	0,0985	0,0354	0,0112	0,0000	0,0001
150	0,0790	0,0657	0,0334	0,0059	0,0004	0,0003
300	0,0390	0,0196	0,0104	0,0010	0,0004	0,0002

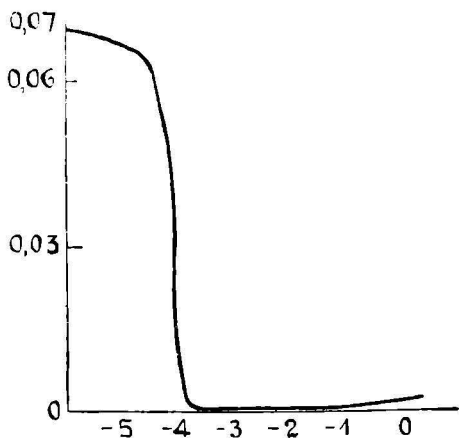
Наиболѣе сильно пассивирующими веществами являются, кромѣ щелочей нѣкоторые окислители, какъ

¹⁾ Zeit. Elektr. 12, 49, 1906 г.

²⁾ Boltzmann.—Festschrift. 183, 1904 г.

³⁾ Loc. cit. 28, 81, 1910 г.

напримѣръ, хромовая кислота, соли хромовой и двух-хромовой кислоты, соли галоидныхъ кислородныхъ кислотъ и другіе окислители, а также мышьяковистая кислота. Изъ чертежа № 12, представляющаго зависимость коррозіи желѣза отъ количествъ K_2CrO_4 видно, что пассивирующее вещество въ малыхъ концентраціяхъ не устраняетъ коррозіи металла, но при извѣстномъ повышеніи $\%$ содержанія наступаетъ моментъ, когда металлъ внезапно становится вполне пассивнымъ. K_2CrO_4 является повидимому наиболѣе интенсивно дѣйствующимъ веществомъ, а потому при-



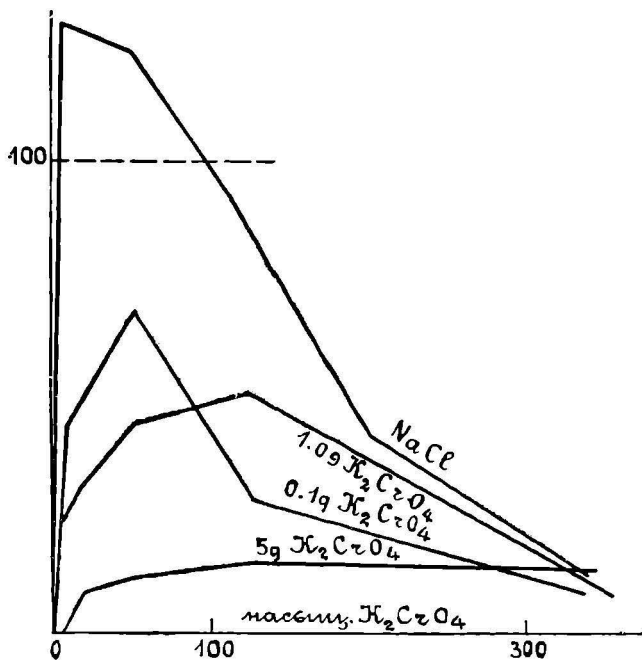
Черт. 12.

бавленіе его къ водѣ соприкасающейся съ желѣзн. предметами могло бы въ значит. степени сохранить ихъ отъ ржавленія. Согласно опытамъ Фрейнда и Брауна¹⁾ это представляется возможнымъ, даже въ присутствіи Cl' , хотя и въ данномъ случаѣ послѣдній оказываетъ нѣкоторое противодѣйствіе хромовой кислотѣ.

Борьба двухъ началъ пассивирующаго— K_2CrO_4 и активирующаго— $NaCl$ при комнатной температурѣ графически представлена на чертежѣ № 13, гдѣ на

1) Friend. loc. cit. 166.

оси абсциссъ отложены количества хлористаго натрія, а на оси ординатъ величины относительной коррозии. Пунктирная линия, параллельная оси абсциссъ, представляетъ величину коррозии въ дистиллированной водѣ. Ходъ кривыхъ показываетъ, что даже въ присутствіи хлористаго натрія, K_2CrO_4 , въ конечномъ счетѣ,



Черт. 13.

предохраняетъ желѣзо отъ ржавленія или, вѣрнѣе, коррозія въ растворахъ, содержащихъ K_2CrO_4 , во всякомъ случаѣ, совершается менѣе интенсивно, чѣмъ въ дистиллированной водѣ и слабыхъ растворахъ хлористаго натрія. При сохраненіи постоянной концентрации K_2CrO_4 и по мѣрѣ увеличенія концентрации хлористаго натрія, величина коррозии сначала возрастаетъ до извѣстнаго оптимума концентрации NaCl,

а затѣмъ начинаетъ падать, что опять объясняется пониженіемъ растворимости воздуха въ крѣпкихъ растворахъ соли. Аналогично дѣйствуетъ K_2CrO_4 и при болѣе высокихъ температурахъ, напримѣръ при 95%.

Хорошо изучено также пассивирующее дѣйствіе двухромовокислого калия, но практическое значеніе этой соли равно нулю, такъ какъ присутствіе хлоръ-іона сообщаетъ раствору очень значительную корродирующую способность, при чемъ взаимоотношеніе дѣйствія обоихъ солей представляетъ очень сложную картину.

Что касается другихъ пассивирующихъ веществъ, напримѣръ, $NaC_2H_3O_2$, KCN , $Na_2B_4O_7$, Na_2HPO_4 , $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, то ихъ дѣйствіе слишкомъ мало изучено, чтобы могъ возникнуть вопросъ объ ихъ примѣненіи на практикѣ.

ТЕОРІЯ ПАССИВНОСТИ.

Какъ видно изъ предыдущаго, явленіе пассивности металловъ имѣетъ очень большое теоретическое и практическое значеніе, вслѣдствіе чего въ научной и технической литературѣ содержится цѣлый рядъ работъ ¹⁾, посвященныхъ теоретической разработкѣ этого вопроса. На первый взглядъ казалось бы, что совокупность условий, необходимыхъ для пассивирования металловъ, предрѣшаетъ основныя положенія, которыя необходимо поставить въ основу теоріи пассивности. Дѣйствительно, принявъ во вниманіе всѣ главнѣйшія условия, необходимыя для пассивирования металловъ, мы получимъ слѣдующій рядъ факторовъ пассивирования и активирования.

1) Главнѣйшая литература о пассивности металловъ:

a) Foerster. Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens, Halle. 1909 г.

b) Grave. Die Passivität der Metalle. Jahrbuch der Radioakt. und Elektronik. 8, 91, 1912 г.

с) Н. А. Изгарышевъ. Исслѣдованія въ области электро-
дныхъ процессовъ. Москва — 1914 г. См. также Извѣстія Моск.
Коммерческаго Института III томъ.

Факторы пассивированія.

- 1) Кислородъ воздуха, дѣйствующій особенно энергично при высокой температурѣ.
- 2) Электролитическій кислородъ, пассивирующій аноды, выдѣляясь при электролизѣ.
- 3) Окислители, какъ напримѣръ; $K_2 CrO_4$, $K_2 Cr_2 O_7$, HNO_3 , $H_2 O_2$.

Факторы активированія.

- 1) Возстановленіе водородомъ или углемъ при нагреваніи.
- 2) Возстановленіе на катодѣ электролитическимъ водородомъ.
- 3) Храненіе активного металла въ полномъ вакуумѣ или въ атмосферѣ водорода.
- 4) Активированіе путемъ механической чистки поверхности пассивного металла.
- 5) Повышеніе температуры въ большинствѣ случаевъ, дѣйствуетъ несомнѣнно активирующимъ образомъ.

Казалось бы, всѣ эти экспериментальныя данныя приводятъ къ единственному и неизбѣжному выводу, что металлъ становится пассивнымъ потому, что на его поверхности образуются предохранительныя пленки, состоящія изъ кислородныхъ соединений металловъ. Эти пленки являются особенно устойчивыми въ присутствіи щелочей и во многихъ случаяхъ разрушаются выдѣляющимся водородомъ, что напримѣръ, имѣетъ мѣсто при погруженіи желѣза въ кислоты. Однако, этой теоріи, впервые формулированной Фарадеемъ, пришлось выдержать ожесточенную борьбу, главнымъ образомъ, по слѣдующимъ причинамъ. а) Металлы при пассивированіи очень часто сохраняютъ свою поверхность неизмѣнно блестящей, и это обстоятельство заставило многихъ изслѣдователей усумниться въ томъ, что пассивность вызывается именно оксидною пленкой. в) Далѣе, согласно оксидной теоріи, пассивность металловъ въ HNO_3 объясняется образованіемъ краюющихъ окисловъ, нерастворимыхъ въ этой кислотѣ; такая гипотеза многимъ казалась тоже маловѣроятъ

ной, такъ какъ обычно окислы Fe хорошо растворяются въ кислотахъ.

Первымъ, открывшимъ борьбу съ оксидной теоріей, былъ Гитторфъ ¹⁾, вслѣдъ за работами котораго появился цѣлый рядъ, по большей части исключяющихъ другъ друга теоріей. Такъ какъ самымъ слабымъ мѣстомъ оксидной теоріи оказалось отсутствіе видимой пленки на пассивныхъ металлахъ, то вниманіе сторонниковъ этой теоріи было направлено на приисканіе способовъ — доказать такъ или иначе, существованіе пленки, хотя бы въ качествѣ невидимаго стекловиднаго образованія. Нѣкоторые изслѣдователи, напримѣръ Микели, Бернулли, Мюллеръ и Кенигсбергеръ, а также Красса ²⁾, предполагая, что невидимая пленка должна измѣнять отражательную способность металла, произвели рядъ оптическихъ измѣреній, но не пришли къ какимъ-либо согласнымъ выводамъ, оставивъ полную свободу толковать результаты опытовъ или въ томъ смыслѣ, что гипотетическая пленка не вліяетъ на отражательную способность поверхности металла, или въ другомъ смыслѣ, полагая, что пленки вовсе не существуютъ.

За неимѣніемъ прямыхъ доказательствъ существованія прозрачной кроющей оболочки пришлось прибѣгнуть къ косвеннымъ, что породило цѣлый рядъ новыхъ изслѣдованій, изъ которыхъ въ качествѣ примѣра я приведу слѣдующія:

А) Большое значеніе для выясненія вопроса имѣли работы Габера и его сотрудниковъ ³⁾, производившія главнымъ образомъ въ слѣдующихъ двухъ направленіяхъ.

1) Hittori. Zeit phys. Chem. **25**, 729, 1898 г.; **30**, 481 34, 385.

2) Mikeli: Arch. des sc. phys. et nat. 1900 г.

Bernulli: Dissert. München 1903 г.

Müller und Königsberger: Zeit. Elektr. **13**, 659, 1907.

Krassa: Zeit. Elektr. **15**, 490.

3) Haber und Goldschmidt. loc. cit; Haber und Maitland; Zeit. Elektr. **13**, 309.

а) Во-первыхъ, при наблюденіи внѣшнихъ видимыхъ превращеній, замѣчаемыхъ на желѣзныхъ анодахъ въ щелочныхъ растворахъ, было найдено, что *степень пассивности постепенно увеличивалась по мѣрѣ теченія опыта*. Въ самые первые моменты электроды представлялись совершенно чистыми, но затѣмъ покрывались все болѣе и болѣе густыми слоями пассивирующихъ окисловъ, въ концѣ-концовъ сваливавшихся съ анодовъ въ видѣ густыхъ хлопьевъ, что особенно рѣзко проявлялось въ присутствіи хлоръ-іоновъ. Это наблюденіе, до извѣстной степени, аналогично опытамъ Ле-Блана и Леви ¹⁾, которые при изученіи никкелевыхъ анодовъ въ щелочномъ растворѣ нашли, что металлы при пассивированіи не измѣняютъ своего внѣшняго вида; при введеніи хлоръ-іоновъ, какъ уже было упомянуто, съ анодовъ начинаетъ выдѣляться обильное количество гидратовъ закиси никкеля. Согласно Габеру, при окисленіи желѣза въ указанныхъ условіяхъ сначала возникаютъ на поверхности низшія кислородныя соединенія, постепенно переходящія въ высшія степени окисленія. Такъ какъ электродные потенціалы пассивныхъ анодовъ сильно колеблутся, то эта пассивирующія пленка представляется довольно непрочной и легко разрывающейся, причемъ на мѣстахъ разрыва открываются большіе или меньшіе участки активного металла, что дѣлаетъ анодъ, на время, болѣе электроотрицательнымъ. Такія отверстія въ пленкѣ, то затягиваясь, то вновь образуясь, обусловливаютъ наблюдаемыя колебанія величинъ аноднаго потенціала. Невозможность болѣе точныхъ непосредственныхъ наблюденій этого явленія привела къ новому ряду опытовъ.

в) Габеръ и Гольдшmidtъ ²⁾ пытались искусственно воспроизвести картину постепенно измѣняющихся и колеблющихся потенціаловъ, нанося на испытуемый металлъ тонкія пленки благородныхъ металловъ мѣди и платины, то сплошныя, то болѣе или менѣе пористыя. При этомъ названные изслѣдователи получили всѣ возможные величины потенціаловъ, начиная

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Zeit. Elektr. 12, 49, 1906 г.

отъ положительныхъ чиселъ, характерныхъ для благородныхъ металловъ и, кончая отрицательными потенциалами чистыхъ неблагородныхъ металловъ. Хотя такія изслѣдованія и являются скорѣе иллюстраціей, чѣмъ доказательствомъ теоретическихъ представлений авторовъ, но тѣмъ не менѣе, имѣютъ большое значеніе для уясненія процесса пассивирования.

Кромѣ того, очень большое значеніе для обоснованія оксидной теоріи имѣютъ работы Габера и Кауфмана, устраняющія возраженія тѣхъ авторовъ, которые считали невозможнымъ существованіе оксидныхъ пленокъ, нерастворяющихся въ азотной кислотѣ. Въ результатѣ изслѣдованія этого вопроса выяснилось, что при окисленіи желѣза въ нѣкоторыхъ условіяхъ возникаетъ окиселъ состава Fe_8O_{11} , нерастворимый въ азотной и сѣрной кислотахъ, но растворяющійся въ соляной кислотѣ ¹⁾.

В) Инымъ экспериментальнымъ путемъ пошелъ Маншо ²⁾, изслѣдуя окисленіе металловъ озономъ. Этотъ газъ не дѣйствуетъ при обыкновенной температурѣ на серебряные электроды, при условіи абсолютной чистоты послѣднихъ. Но какъ скоро нѣкоторый нисшій окиселъ серебра появляется на металлѣ, то онъ чернѣетъ при дѣйствіи озона. Окиселъ можетъ быть нанесенъ для этой цѣли механически или полученъ химическимъ путемъ окисленія металла на воздухѣ, а также при помощи анодной поляризаціи въ щелочномъ растворѣ или въ слабой сѣрной кислотѣ. Достаточно невидимыхъ и чрезвычайно малыхъ количествъ окисла, чтобы вызвать эту реакцію. Если желѣзо сдѣлать пассивнымъ въ азотной кислотѣ, отмыть кислоту водою и затѣмъ во влажномъ состояніи подвергнуть дѣйствію 5% озона, то почти мгновенно возникаетъ темнокоричневая окраска отъ образовавшагося окисла. Такъ же относится желѣзо, поляризованное на анодѣ въ слабой сѣрной кислотѣ. Влажное желѣзо, непассивированное при помощи какого-либо спеціальнаго приѣма совсѣмъ не реагируетъ съ озономъ. Отсюда Маншо заключаетъ

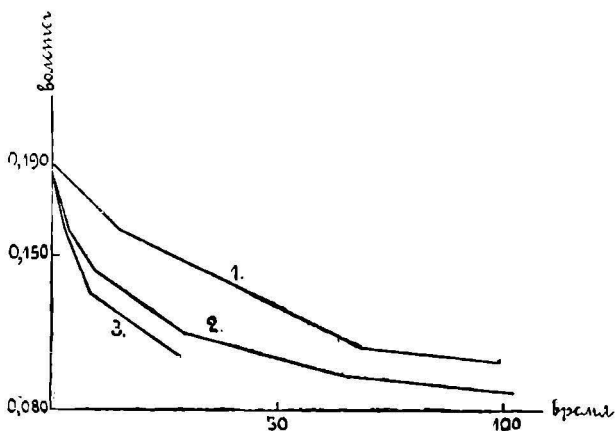
1) Zeit. Elektr. 7, 738, 1901 г.

2) Ber. 42, 3942, 1901 г.

о присутствіи тонкой пленки на пассивномъ металлѣ.

С) При изученіи авторомъ электродныхъ потенциаловъ равновѣсія ¹⁾ въ алькогольныхъ и пиридиновыхъ растворахъ были сдѣланы слѣдующія наблюденія, тоже являющіяся подтвержденіемъ справедливости оксидной теоріи ²⁾.

Въ качествѣ примѣра процесса пассивированія металловъ, изученнаго на многихъ металлахъ, разберемъ слѣдующій случай. Тщательно очищенная и высушенная спиртомъ и эфиромъ никелевая пластинка, будучи погружена въ присутствіи воздуха въ 0,1 норм.



Черт. 14.

растворъ безводнаго хлористаго никкеля въ безводномъ этиловомъ алкоголѣ, постепенно измѣняетъ свой потенциалъ съ нѣкоторой опредѣленной скоростью (см. кривая № 1 чертежа № 14 и столбецъ пер-

¹⁾ Потенциалами равновѣсія называются такіе потенциалы которые были измѣрены на покоящихся электродахъ, т.-е. не подвергающихся дѣйствію электролизующаго тока.

²⁾ См. Н. А. Изгарышевъ. loc. cit., а также Zeit. Electr. 10, 491, 1913 г.

вый таблицы № 18), становясь постепенно совершенно пассивной, но неизмѣняя при этомъ своего внѣшняго вида.

Таблица № 18.

I		II		III	
t'	E _c	t'	E _c	t'	E _c
0	— 0,189	0	— 0,184	0	— 0,184
15	— 0,161	3	— 0,160	8	— 0,133
68	— 0,108	8	— 0,142	18	— 0,120
100	— 0,102	29	— 0,113	29	— 0,104
		65	— 0,095		
		103	— 0,089		
		24 час.	— 0,076		

Если такую пассивированную пластинку хорошо почистить и опять погрузить въ тотъ же растворъ, то вторичное пассивированіе происходитъ уже со значительно болѣею скоростью, чѣмъ въ жидкости еще не бывшей въ употребленіи (см. № II таблицы № 18 и кривая 2 чертежа № 14). Еще рѣзче протекають явленія при третьемъ погруженіи очищеннаго металла въ тотъ же растворъ. (См. кр. № 3 чертежа № 14 и III таблицы № 18). Такимъ образомъ очевидно, что съ теченіемъ времени, параллельно измѣненію потенціала, въ растворѣ образуются вещества, способныя болѣе энергично пассивировать металлъ, чѣмъ кислородъ воздуха. Дальнѣйшее сравнительное изслѣдованіе, распространенное также на другіе металлы и растворители, при сопоставленіи съ работами Траубе, привели къ выводу, что это активное вещество можетъ быть исключительно какимъ-либо растворимымъ пероксидомъ, постепенно накапливающимся въ растворѣ, омывающимъ электродъ. Фактъ образованія пероксидовъ неизбѣжно приводитъ къ заключенію, что мы имѣемъ дѣло въ данномъ случаѣ съ процессомъ сопряженнаго окисленія, протекающимъ рука объ руку съ явленіемъ пассивирования. Если, кромѣ того, сопоставить наличность сопряженнаго окислительнаго процесса при пассивированіи съ тѣмъ фактомъ, что металлъ можетъ быть вновь полученъ въ болѣе активномъ состояніи

при механической чисткѣ или при обработкѣ водородомъ *in statu nascendi*. то *признаніе оксидной теоріи представляется необходимымъ, несмотря на отсутствіе прямыхъ доказательствъ существованія прозрачной пленки.*

Изъ дальнѣйшихъ изслѣдованій автора выяснилось кромѣ того, что явленія пассивности выражены въ алкогольѣ и пиридинѣ рѣзче, чѣмъ въ водѣ, такъ, напримеръ, кобальтъ, немедленно пассивирующійся въ алкогольѣ, быстро активируется въ водныхъ растворахъ до извѣстнаго предѣла, вслѣдъ зачѣмъ опять постепенно принимаетъ болѣе благородный потенціалъ. Прибавленіе воды, даже въ небольшихъ количествахъ, къ алкогольамъ и пиридину сильно ослабляетъ ихъ пассивирующія свойства. Это послѣднее явленіе объясняется, по видимому, тѣмъ обстоятельствомъ, что для безводнаго алкоголя реакція вытѣсненія водорода неблагородными металлами практически не имѣетъ мѣста и совершенно невозможна въ пиридинѣ, а потому окислительные процессы протекаютъ свободно, не встрѣчая себѣ антагониста въ видѣ водорода, отчасти разрушающаго оксидныя пленки. Въ водѣ же вытѣсненіе водорода несомнѣнна происходитъ даже въ случаѣ такихъ металловъ, какъ желѣзо, кобальтъ, хромъ и другіе причемъ этотъ процессъ, очевидно, борется съ пассивирующимъ дѣйствіемъ кислорода, до нѣкоторой степени парализуя процессъ пассивирования и вызывая въ результатъ борьбы двухъ началъ различныя колебанія потенціаловъ. Экспериментальное подтвержденіе такому воззренію мы имѣемъ при изученіи вліянія движенія металловъ ¹⁾ въ растворѣ на ихъ пассивированіе. Болѣе или менѣе интенсивное перемѣшиваніе раствора пассивирующимся металломъ, обуславливающее его соприкосновеніе съ новыми порціями кислорода, быстро дѣйствуетъ на его электродный потенціалъ, дѣлая его болѣе благороднымъ; въ то же время, при спокойномъ стояніи металла, въ силу мѣстнаго обѣденія кислородомъ, процессъ пассивирования можетъ со-

¹⁾ В. А. Кистяковскій. Электрохимическія реакція и электродные пот. нѣк. металловъ. 1910 г.

всѣмъ замереть и, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, металлъ вновь активизируется выдѣляющимъ водородомъ ¹⁾.

Въ заключеніе рассмотримъ, какъ можно себя представить активизирующее дѣйствіе хлора съ точки зрѣнія оксидной теоріи, такъ какъ выше мы отмѣтили недостаточность существующихъ теорій для объясненія вліянія аніоновъ и хлора, въ частности, на уже пассивированные металлы. Если сопоставить вмѣстѣ всѣ свойства кроющей пленки, то представляется вѣроятнымъ, что аморфная, невидимая, пассивирующая оболочка представляетъ изъ себя коллоидъ, повидимому типа гидрогелей; бoльшая или меньшая пассивирующая способность пленки зависитъ отъ того, насколько прочнымъ и сплошнымъ является пассивирующий слой. Такимъ образомъ, степень пассивирования можетъ стоять въ зависимости отъ структуры кроющего коллоида, а эта послѣдняя находится подъ сильнымъ вліяніемъ условій образованія и характера среды ²⁾. Къ такому же заключенію приводятъ наблюденія Ле-Блана и Леви ³⁾, показавшія, какъ было упомянуто выше, что при активированіи никеля хлоръ-іономъ происходитъ явное измѣненіе структуры пленки, теряющей прозрачность и непрерывность, становясь видимой и легко спадающей съ металла въ видѣ хлопьевъ. Отсюда слѣдуетъ, что роль хлоръ-іоновъ можетъ заключаться или во вліяніи на структуру пассивирующихъ пленокъ, или эти іоны вызываютъ въ ней какіе-то другіе коллоидные процессы, аналогичные по внѣшности явленіямъ коагуляціи, слѣдствіемъ которыхъ является активированіе металла.

Итакъ, резюмируя еще разъ основное положеніе современной оксидной теоріи, можно сказать, что *причиной пассивности является:*

- 1) во-первыхъ, образующаяся въ нѣкоторыхъ случаяхъ аморфная, прозрачная кроющая пленка окисловъ, или вѣрнѣе ихъ гидратовъ,
- 2) во-вторыхъ, пассивирующія пленки, образованныя безводными окислами, возникающими при соприко-

1) См. Н. А. Изгарышевъ. loc. cit, стр. 89.

2) Ср. Van Bemmelen. Die Absorption. 1910 г. Dresden. и др.

сновеніи съ воздухомъ желѣза, нагрѣтаго до высокой температуры. Къ числу такихъ образованій относятся пленки на чугунахъ и литейномъ желѣзѣ.

Изъ другихъ теорій пассивности наибольшее значеніе имѣетъ «теорія значности» и теорія, которую мы назовемъ «кинетической».

ТЕОРІЯ ЗНАЧНОСТИ.

Въ основу теоріи значности легли работы Гитторфа ¹⁾ объ электрохимическихъ свойствахъ хрома, который, въ зависимости отъ условій опыта, то являлся въ видѣ двухвалентнаго неблагороднаго металла, что наблюдалось при высокихъ температурахъ, то показывалъ свойства шестивалентнаго элемента — при комнатной температурѣ. Сущность теоріи Гитторфа, развитой его послѣдователями, сводится къ тому, что пассивирующіеся металлы могутъ встрѣчаться въ нѣсколькихъ аллотропическихъ видоизмѣненіяхъ, изъ которыхъ одни обладаютъ свойствами активныхъ, другіе пассивныхъ металловъ. Главнымъ недостаткомъ этой теоріи является то, что она совершенно не предусматриваетъ роли кислорода и вообще оставляетъ въ тѣни вопросъ о вліяніи условій среды на активированіе и пассивированіе металловъ. Такъ какъ перво-степенное значеніе этихъ послѣднихъ факторовъ не подлежитъ никакому сомнѣнію, *по крайней мѣрѣ для разсматриваемыхъ нами случаевъ пассивности*, то мы не будемъ входить въ дальнѣйшія детали теоріи значности.

Кинетическая теорія.

Эта теорія вытекла изъ работъ Ле-Блана ²⁾ и въ нѣмецкой литературѣ существуетъ подъ названіемъ «Reduktionsgeschwindigkeitstheorie». Въ виду того, что этотъ терминъ можетъ быть переведенъ на русскій

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Le Blanc. Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation. Halle, 1910 г.

языкъ только довольно громоздкой фразою я буду называть теорію Ле-Блана «кинетической». Мотивомъ для такого названія служить то, что активное и пассивное состояніе, съ точки зрѣнія данной теоріи, объясняются исключительно различіями въ скоростяхъ электродныхъ процессовъ; въ то же время вопросы о скоростяхъ химическихъ реакцій, какъ извѣстно, трактуются въ отдѣлѣ физической химіи, называемомъ «кинетикой».

Кинетическая теорія была разработана, главнымъ образомъ, на основаніи изученія анодного и катодного процессовъ при поляризованіи электродовъ постояннымъ и переменнымъ токомъ. Какъ уже было указано выше, нѣкоторые электродные процессы и въ томъ числѣ реакціи растворенія и осажденія металловъ часто проявляютъ признаки химической поляризаціи, возникновеніе которой можетъ быть объяснено исключительно малой скоростью теченія электродныхъ реакцій перехода металла въ іонное состояніе и превращенія іоновъ въ нейтральныя частицы. Такъ какъ химическая поляризація наблюдается въ отсутствіи пассивирующаго кислорода, то объяснить ея возникновеніе конечно можетъ одна только кинетическая теорія.

Не удовольствовавшись примѣненіемъ этой теоріи къ строго опредѣленной области явленій электролиза Ле-Бланъ, Ферстеръ¹⁾, Граве²⁾ и другіе, принимаютъ ее также для объясненія измѣненій *потенціаловъ равновѣсія* при пассивированіи металла, полагая, что электродъ пассивируется потому, что обычная, свойственная ему скорость электродного процесса, представленная уравненіемъ Нернста, уменьшается подвліяніемъ какой-либо причины. Но такое—расширенное примѣненіе кинетической теоріи пассивности неприемлемо по слѣдующимъ двумъ причинамъ.

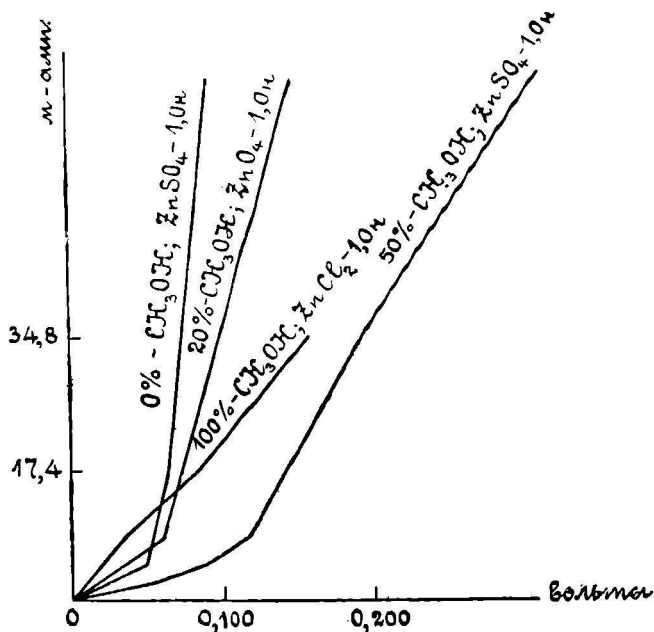
1) Разбираемая теорія не предусматриваетъ, въ достаточной мѣрѣ, вліянія присутствія или отсутствія кислорода на потенціалы равновѣсія, т.е. потенціалы

1) loc. cit. Ein Beitrag zur Kenntniss и т. д.

2) loc. cit.

электродовъ, неподвергающихся электролизу, и потому противорѣчить всѣмъ безпристрастнымъ экспериментальнымъ даннымъ.

2) Сторонники кинетической теоріи принимаютъ, что если металлъ проявляетъ признаки химической поляризаціи, то онъ вмѣстѣ съ этимъ непременно долженъ обладать способностью пассивироваться, т. е.



Черт. 15.

принимать болѣе положительные потенціи равновѣсія, чѣмъ это ему свойственно по положенію въ ряду напряженій. Они считаютъ, слѣдовательно, всѣ эти признаки пассивности проявленіемъ одного и того же свойства даннаго металла, заключающагося въ стремленіи къ замедленію нормальнаго электроднаго процесса.

Исслѣдованія автора ¹⁾ показали, что параллелизмъ явленій химической поляризаціи и пассивированіе покоящихся электродовъ вовсе не обязательны: такъ напримѣръ, при электролизѣ цинка въ водно-спиртовыхъ растворахъ между цинковыми электродами, была обнаружена рѣзко выраженная химическая поляризація, степень которой возрастала по мѣрѣ увеличенія концентраціи алкоголя; въ то же время потенціалъ равновѣсія цинка не выказывалъ стремленія къ пассивированію въ водно-алкогольныхъ растворахъ. (На чертежѣ № 15 графически представлены измѣненія поляризационныхъ кривыхъ при постепенномъ увеличеніи концентраціи алкоголя, причемъ на оси абсциссъ отложены потенціалы поляризаціи въ вольтахъ; а на оси ординатъ — сила поляризующаго тока въ миллиамперахъ). Отсюда слѣдуетъ, что химическая поляризація и пассивированіе покоящихся электродовъ представляютъ изъ себя явленія различныхъ порядковъ, и кинетическая теорія не можетъ имѣть большого общаго значенія для объясненія изучаемыхъ нами явленій пассивности, будучи въ то же время безспорно необходимой для пониманія сущности химической поляризаціи.

Электрохимическая коррозія.

Выясняя основныя закономерности въ области электрохимическихъ свойствъ металловъ мы пользовались результатами опытовъ произведенныхъ надъ чистыми вещами въ чистыхъ и строго опредѣленныхъ растворахъ, что дало возможность притти къ яснымъ и опредѣленнымъ выводамъ. Если перейти къ примѣненію установленныхъ научныхъ принциповъ въ дѣлѣ изученія коррозіи, употребляемыхъ на практикѣ металловъ, то, въ громадномъ большинствѣ случаевъ, намъ приходится встрѣчаться съ крайне сложной жизненной обстановкой, въ которой существуетъ, болѣетъ и умираетъ данное сооруженіе. Не бываетъ случая, что-

¹⁾ Н. А. Изгарышевъ, Ж. Р. Х. О. 47, 1915.

бы на практикѣ металлы подвергались дѣйствию какого-либо одного процесса, но участвуя въ цѣломъ рядѣ реакцій, они остаются въ сохранности или разрушаются, съ большей или меньшей скоростью, въ зависимости отъ того, преобладаютъ ли въ данномъ случаѣ консервирующіе или разрушающіе агенты. Такъ, соприкосновеніе металлической части съ болѣе благородными элементами, пребываніе ея въ растворѣ неравномѣрной концентраціи, присутствіе кислорода, присутствіе болѣе положительныхъ примѣсей въ самомъ металлѣ, дѣйствіе блуждающихъ электрическихъ токовъ и т. д.—приводятъ его къ разрушенію. Наоборотъ, вліяніе пассивирующихъ веществъ и условий, благопріятныхъ для пассивированія, соприкосновеніе съ болѣе электроотрицательнымъ веществомъ, однородность структуры и т. д. — способствуетъ долготѣію металла. Если бы можно было предвидѣть всѣ эти вліянія въ условіяхъ существованія какого-либо сооруженія, то мы бы могли съ полной ясностью предсказать его судьбу въ томъ или иномъ случаѣ и наладить его жизнь въ полномъ согласіи съ требованіями «гигіены металловъ». Такое разсужденіе, конечно, въ значительной мѣрѣ утопично, такъ какъ полное предвидѣніе электрохимическихъ явленій, возникающихъ, напримѣръ, при участіи трубъ водопроводной сѣти или въ какомъ-либо котлѣ, питаемомъ растворами, подверженными различнымъ превращеніямъ во время его работы и т. д., едва ли, при настоящихъ условіяхъ, можетъ быть достигнуто; но, какъ бы то ни было, частичныя изслѣдованія въ этомъ направленіи уже оказали большую услугу въ дѣлѣ предохраненія металловъ отъ коррозіи.

Созданію болѣе или менѣ стройной теоріи электрохимической коррозіи сильно мѣшаетъ также недостаточность точныхъ и систематическихъ изслѣдованій при изобиліи всякихъ случайныхъ замѣтокъ и наблюденій, нисколько не способствующихъ нашему знакомству съ явленіемъ по причинѣ отсутствія достаточныхъ данныхъ относительно обстановки и условий эксперимента.

Явленія электрохимической коррозіи, какъ уже это

было упомянуто, возникают 1) по той причинѣ, что данный металлъ становится растворимымъ электродомъ возникающаго гальваническаго элемента; 2) второю причиною коррозіи металловъ можетъ являться разрушительное дѣйствіе блуждающихъ электрическихъ токовъ, попадающихъ въ почву, главнымъ образомъ, изъ рельсъ трамвайныхъ путей. Въ цѣляхъ большей ясности первую категорію явленій назовемъ *гальвано-коррозіей*, а вторую *электро-коррозіей*.

I. Гальвано-коррозія.

Хотя принципъ существованія гальвано-коррозіи самъ по себѣ не можетъ возбуждать какого-либо сомнѣнія, я все-же начну эту главу съ нагляднаго примѣра этого явленія, наблюдавшагося на крейсере Maine ¹⁾, поднятомъ со дна Гаванской гавани послѣ двѣнадцатилѣтняго пребыванія въ морѣ. Въ теченіе указаннаго срока онъ былъ, повидимому, ареной многочисленныхъ электрохимическихъ процессовъ, являясь гигантскимъ гальваническимъ элементомъ, или, вѣрнѣе, батареей отдѣльныхъ элементовъ. Въ результатъ этого, всѣ неблагородныя металлическія части были сильно разъѣдены, причемъ металлъ откладывался на болѣе благородныхъ металлахъ, служившихъ положительными полюсами элементовъ, такъ напри- мѣръ, серебрянные часы были покрыты слоемъ желѣза и т. д., тѣ-же части, которыя были затянuty иломъ — остались невредимыми.

Экспериментальное и теоретическое изслѣдованіе гальвано-коррозіи есть по своему существу примѣненіе общихъ принциповъ, изложенныхъ въ главѣ о гальваническихъ элементахъ, причемъ наиболѣе непосредственное значеніе въ данномъ вопросѣ имѣетъ ученіе о рядѣ напряженій металловъ. Какъ было указано, положеніе двухъ металловъ въ этомъ ряду характеризуетъ возникающую между ними разность потенциаловъ, величина которой является, по теоріи,

¹⁾ Engineering. 534 1913 г.

прямо пропорціональной интенсивности процесса гальвано-коррозии.

Вся методика изслѣдованія гальвано-коррозии въ общихъ чертахъ остается подобной выше-описанной, съ тою только разницею, что вмѣсто металловъ отъ Кальбаума и Мерка для практическихъ изслѣдованій берутся части изслѣдуемыхъ техническихъ металловъ, а въ качествѣ растворовъ — водопроводная, морская или какая-либо иная природная вода. Большинство цифровыхъ данныхъ въ этой области были получены при измѣреніи электродныхъ потенціаловъ, съ помощью компенсаціоннаго метода или иногда при помощи милливольтметра. Кромѣ того, при изученіи послѣдствій коррозии металловъ или его ржавленія, опредѣлялась потеря въ вѣсѣ подъ вліяніемъ окисляющихъ процессовъ, измѣренная по удаленіи ржавчины.

Перейдемъ теперь къ изученію гальвано-коррозии металловъ, наиболѣе страдающихъ отъ этого явленія

Алюминій.

Алюминій является наиболѣе электроотрицательнымъ изъ всѣхъ металловъ, имѣющихъ значеніе для конструктивныхъ цѣлей. Относительно гальвано-коррозии алюминія имѣется очень мало фактическихъ данныхъ, причемъ изъ особенностей характерныхъ для этого металла мы отмѣтимъ только то, что очень часто онъ не обнаруживаетъ свойствъ, соотвѣтствующихъ его положенію въ рядѣ напряженій, но оказывается, въ большей или меньшей степени, пассивнымъ, легко покрываясь плотнымъ слоемъ окисныхъ соединеній. Но, тѣмъ не менѣе, въ извѣстныхъ случаяхъ, алюминій можетъ подвергаться гальвано-коррозии, что иллюстрируется примѣромъ, приводимымъ Габеромъ¹⁾. Одна фирма выпустила водяные счетчики съ алюминіевыми крыльями, придѣланными къ бронзовой части; благодаря такому контакту счетчики очень быстро пришли въ негодность, такъ какъ алюминіевыя крылья совершенно разрушились.

¹⁾ H a b e r. Zeit. Elektr. 11, 264.

Цинкъ.

Несравнено большее практическое значеніе имѣетъ вопросъ о цинкѣ, который, обладая нормальнымъ потенциаломъ — 0,76, обычно служитъ растворимымъ электродомъ при соприкосновеніи съ прочими металлами въ присутствіи воды, при этомъ, конечно, болѣе благородный металлъ, напримѣръ, желѣзо играетъ роль вѣложительнаго нерастворимаго электрода, на которомъ пыдѣляются катионы,— обычно водородъ,— въ результатѣ работы возникшаго элемента. По причинѣ такой склонности цинка къ самопожертвованію онъ имѣетъ очень широкое примѣненіе въ качествѣ средства предохраняющаго отъ коррозіи. Для этой цѣли цинкъ 1) или наносится на поверхность металла гальваническимъ, а также горячимъ способомъ или 2) употребляется въ качествѣ пластинокъ, соединенныхъ металлически съ предохраняемой частью.

1) Первое указаніе относительно консервирующаго дѣйствія цинка, осажденнаго на поверхности металла, были сдѣланы Деви,¹⁾ и, повидимому, тогда-же принято во вниманіе при постройкѣ различныхъ сооружений въ Кингстоунской гавани (Kingstown harbour). Послѣ этого, постепенно цинкъ пріобрѣлъ самое широкое распространеніе, примѣромъ чему является тотъ фактъ, что въ Соединенныхъ Штатахъ Сѣверной Америки въ послѣднее время въ годъ употреблялось для цѣлей гальванизации не менѣе 60-ти тысячъ тоннъ цинка²⁾, покрывшаго площадь не менѣе 70-и квадратныхъ миль. Преимущество цинка, какъ средства противъ коррозіи, заключается также и въ томъ, что образованіе дыръ или трещинъ въ кроющемъ слоѣ не причиняетъ, въ большинствѣ случаевъ, ущерба консервируемому металлу, такъ какъ цинкъ сосѣднихъ участковъ, находясь въ контактѣ съ обнаженнымъ мѣстомъ, продолжаетъ свою борьбу съ разрушительными силами до полного исчезновенія, при чемъ, конечно, его борьба

¹⁾ Davy. British. Assoc. Rep. 1835 г.

²⁾ N. Friend. The corrosion of iron and steel. London 1911 г. см. стр. 264.

становится все менѣе и менѣе успѣшной по мѣрѣ его растворенія. Несмотря на всѣ цѣнныя качества цинка онъ, въ извѣстныхъ рѣдкихъ случаяхъ, можетъ сдѣлаться не только бесполезнымъ, но даже опаснымъ,—если тонкій и пористый слой цинка подвергнется окисленію, и образовавшаяся окись цинка останется на мѣстѣ; въ такомъ случаѣ окись цинка и желѣзо образуютъ элементъ, въ которомъ желѣзо, въ свою очередь, можетъ стать растворимымъ электродомъ и подвергнуться быстрому разрушенію. По причинѣ возможности такихъ осложненій, вопросъ о способахъ цинкованія представляется далеко не безразличнымъ. Для успѣха дѣла осадокъ долженъ быть осажденъ возможно плотнѣе и равномернѣе, что достигается, во первыхъ, примѣненіемъ токовъ малой плотности, т.-е. путемъ медленнаго электролиза, во вторыхъ, выборомъ ванны удовлетворительнаго состава, что оказывается не всегда возможно по причинѣ отсутствія исполнѣ хорошихъ рецептовъ.

Качество цинковаго осадка, кромѣ внѣшнихъ признаковъ, можетъ быть испытано слѣдующимъ способомъ ¹⁾. Если изслѣдуемую металлическую, напримѣръ, желѣзную оцинкованную пластинку, погрузить въ крѣпкій растворъ щелочи при 100°, то обнаженные желѣзные участки образуютъ съ цинкомъ интенсивно дѣйствующіе гальваническіе элементы, въ результатѣ работы которыхъ на желѣзѣ будетъ выдѣляться водородъ, образуя ясно видимые пузырьки, что даетъ возможность учесть всѣ пункты, непокрытые цинкомъ.

2) Другой способъ ²⁾ предохраненія цинкомъ заключается въ томъ, что цинковые листы соединяются съ частью сооруженія, при чемъ принципъ дѣйствія Zn таковъ же, какъ и въ предыдущемъ случаѣ. Этотъ способъ также получилъ очень широкое примѣненіе для предохраненія котловъ, конденсорныхъ трубъ и т. д. хотя дѣйствіе цинка въ данномъ случаѣ распространяется на болѣе или менѣе ограниченный районъ.

1) Walker. Proc. Amer. Soc. Testing. materials. 9, 430, 1909.

2) Richardson, J. Iron steel. Inst: 1, 67, 1881; Parker, ibidem, 39; 1881; Philip. Chem. Ztg., 36, 484; 1912.

Въ случаѣ, если нашей цѣлью является именно раствореніе цинка, то контактъ съ благородными металлами есть наилучшій способъ ускоренія процесса.

Послѣ всего сказаннаго о цинкѣ является совершенно излишнимъ указывать на то, сколь недопустимымъ является примѣненіе цинка въ качествѣ самостоятельной части сооруженія, поставленной въ контактъ съ болѣе благородными металлами.

Желѣзо.

Изъ другихъ техническихъ металловъ электроотрицательное желѣзо и его сплавы обладаютъ наибольшею склонностью къ гальвано-коррозиі при соприкосновеніи съ болѣе благородными металлами, къ числу которыхъ принадлежитъ мѣдь и олово.

а) Что касается контакта желѣзныхъ частей съ мѣдными, то это всегда отзывается крайне вредно на прочности даннаго аппарата, на что непосредственно указываютъ также лабораторные опыты Гейна и Бауера ¹⁾, показавшихъ, что мѣдь увеличиваетъ коррозію желѣза на 25%. Въ качествѣ другого примѣра можно привести наблюденіе Рутковскаго, замѣтившаго ²⁾ сильное разѣданіе металла, въ частяхъ стальныхъ гребневыхъ валовъ, прилегающаго къ мѣднымъ частямъ вала: винту и муфтамъ. Больше того, въ нѣкоторыхъ случаяхъ куски желѣза исполняютъ роль цинка, предохраняя отъ разрушенія части мѣдныхъ приборовъ. Подобный случай, между прочимъ, упоминаетъ и Гюриссенъ ³⁾, который приводитъ анализъ желѣзной пластинки, служившей для предохраненія мѣднаго сплава: удѣльный вѣсъ—2,53, при обработкѣ одного грамма соляной кислотой выдѣлилось 0,2 к. см. газа, откуда слѣдуетъ, что, желѣзо оказалось почти цѣликомъ въ видѣ закиси и окиси. Нера-

¹⁾ Heun и Bauer Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässrige Lösungen. Mitteilungen aus dem Königl. Materialprüfungsamt. Berlin. 26, 1, 1908.

²⁾ Морской спорникъ. CCCXX № 2, стр. 199. 1904 г.

³⁾ Zeit. angew. Chem. 23, 2305, 1910.

створимый остатокъ — 21,1%, изъ числа которыхъ 18,4 приходится на долю углерода.

б) Изученіе отношенія желѣза къ олову имѣетъ особенное значеніе, такъ какъ этотъ металлъ въ качествѣ полуды очень часто существуетъ въ тѣсномъ контактѣ съ желѣзными частями.

Помимо теоретическихъ соображеній прямые эксперименты показываютъ, что ржавленіе желѣза въ присутствіи олова происходитъ много интенсивнѣе. Такъ, напримѣръ, старые опыты Мэльдера¹⁾ дали слѣдующіе результаты (см. таблицу № 19).

Таблица № 19.

	Желѣзная пластинка.	Желѣзн. пласт. въ контактѣ съ оловомъ.
Начальн. вѣсъ.	32,907 гранъ	32,907 гранъ
Конечн. вѣсъ.	32,720 "	32,674
Потеря въ вѣсѣ	0,187	0,233

Обычно, оловянная полуда употребляется для защиты желѣза отъ ржавленія въ качествѣ кроющаго слоя и отлично исполняетъ свое назначеніе, такъ какъ приближается по своимъ свойствамъ къ благороднымъ металламъ. Но это имѣетъ мѣсто исключительно при условіи полной сохранности и непрерывности оловянаго покрова; въ противномъ случаѣ обнаженные пункты желѣзной поверхности подвергаются интенсивной гальвано-коррози. Это было констатировано непосредственными опытами Уокера,²⁾ изслѣдовавшаго плохо луженое желѣзо слѣдующимъ способомъ, позволявшимъ открыть малѣйшіе дефекты луженой поверхности. Онъ приготовилъ растворъ, состоящій изъ желатины (50 граммъ.), воды (450 граммъ) $K_3Fe(CN)_6$ — 1 грамма, сѣрной кислоты — 0,1 грамма, и послѣ застыванія привелъ его въ соприкосновеніе съ изслѣдуемой поверхностью металла, въ результатѣ чего противъ мѣста обнаженія желѣза были замѣчены синія пятна

¹⁾ Mulder, British. Assoc. Reports. 1838 г., 293.

²⁾ Walker, I. Ind. Eng. Chem. I. № 5, 1909 г.

турнобулевой сини, образовавшіяся при взаимодействіи растворяющагося желѣза и $K_3Fe(CN)_6$.

Такимъ образомъ, предохраняющее дѣйствіе цинка и олова принципиально различается въ слѣдующемъ отношеніи. Цинкъ, даже въ небольшихъ количествахъ, и въ видѣ отдѣльныхъ островковъ все же приноситъ пользу желѣзу, предохраняя его отъ ржавленія. Олово же полезно только до тѣхъ поръ, пока покрываетъ желѣзо сплошнымъ покровомъ. Но стоитъ только желѣзу обнажиться, какъ сосѣдніе участки олова обуславливаютъ быстрое и глубокое разѣданіе менѣе благороднаго металла.

Еще интенсивнѣе ржавѣтъ желѣзо, находящееся въ гальванической парѣ съ наиболѣе благороднымъ металломъ — платиной, что наблюдалось при опытахъ Ламберта и Томсона¹⁾, а также Тильдена²⁾ и др.

с) Электрохимическое изученіе ржавленія желѣза привело къ признанію необычайной распространенности явленія гальвано-коррозиі, именно, въ желѣзныхъ сооруженіяхъ, такъ какъ не только различные сорта желѣза и его сплавовъ обладаютъ иными электродными потенциалами, но даже различно обработанныя части одного и того же матеріала при взаимномъ контактѣ образуютъ гальваническіе элементы со значительной электродвижущей силой. Цѣлый рядъ изслѣдованій надъ разными сортами желѣза былъ произведенъ Габеромъ и Гольдшмитомъ, Гейномъ и Бауеромъ, а также Шлейхеромъ и Арндтомъ. При этомъ обнаружилась большая зависимость электрохимическихъ свойствъ желѣза отъ различныхъ внутреннихъ и внѣшнихъ причинъ, изъ которыхъ на первомъ мѣстѣ слѣдуетъ поставить:

1) Присутствіе или отсутствіе кроющихъ пленокъ, образующихся на чугунахъ при его остываніи, на стали при ея прокаткѣ и т. д.

2) Составъ примѣсей въ природной водѣ омывающей испытуемый металлъ.

¹⁾ Lambert and Thomson, Trans. chem Soc. **97**, 2426, 1910 г.

²⁾ Tilden, Zeit. Elektr. 1909, 799.

3) Присутствіе большихъ или меньшихъ количествъ кислорода. (См. Отдѣлъ о химической коррозіи).

4) Химическій составъ и структура желѣза.

5) Къ этому нужно добавить, что потенциалъ изслѣдуемыхъ образцовъ сильно измѣняется во времени, даже при постоянствѣ всѣхъ прочихъ условій.

Оставивъ въ сторонѣ пункты 2) и 3), какъ достаточно выясненные въ главѣ о химической коррозіи, обратимся къ экспериментальнымъ изслѣдованіямъ, выясняющимъ, явленія, отнесенныя къ пунктамъ 1), 4) и 5).

Въ качествѣ примѣра такого рода опытовъ ознакомимся съ экспериментальными изслѣдованіями Шлейхера и Арндта.

Шлейхеръ¹⁾ произвелъ свои измѣренія разностей потенциала различныхъ сортовъ желѣза въ водопроводной водѣ надъ цѣлымъ рядомъ образцовъ (см. таблицу № 20).

Методъ изслѣдованія былъ слѣдующій: желѣзные пластинки помѣщались въ сосудъ съ водопроводной водою, перемѣшиваемой токомъ воздуха; въ нѣкоторыхъ случаяхъ употреблялась проточная вода. Оба металла были соединены при помощи проводника определенной электропроводности, а измѣренія ихъ разностей потенциаловъ производилось при помощи гальванометра. Изъ довольно запутанныхъ результатовъ Шлейхера мы приведемъ самые существенные выводы. При образованіи гальваническихъ паръ изъ различныхъ сортовъ желѣза, сперва неизмѣнно возникала болѣе или менѣе значительная разность потенциаловъ, постепенно убывающая со временемъ, при сохраненіи въ стоячей водѣ и возрастающая въ проточной водѣ. При этомъ очень часто наблюдалось, что, вначалѣ положительный электродъ становился затѣмъ отрицательнымъ, мѣняя затѣмъ знакъ заряда, неоднократно въ теченіе нѣсколькихъ десятковъ часовъ. Параллельно съ этимъ, образованіе ржавчины становилось преобладающимъ то на одномъ, то на другомъ электродѣ. Для болѣе детальнаго изученія процесса измѣненія екаждаго электрода въ отдѣльности, изслѣдуемые металлы

¹⁾ Schleicher, Metallurgie, 6, 182 и 201 1909.

Таблица № 20.

№	Разность пот. на клеммахъ.	ε ₀ —Въ началѣ опыта.	ε ₈ —Черезъ 8 час.	ε ₅₀ —Черезъ 50 час.
1	Ковкое желѣзо I	Ковкое желѣзо I	Ковкое желѣзо I	Ковкое желѣзо I
2	Твердая сталь	Твердая сталь	Твердая сталь	—
3	Ковк. жел. II	Мягкая сталь	Мягк. сталь	—
4	Литое жел. I	Литое жел. I	Ковк. жел. II	—
5	Литое жел. II	Шведское жел.	Шведское жел.	Литейн. жел. II
6	Мягкая сталь	Ковкое жел. II	Чугунъ II	—
7	Шведск. жел.	Литое жел. II	Литейн. жел. I	—
8	Чугунъ I	Чугунъ II	Литейн. жел. II	—
9	Чугунъ II	Чугунъ I	Чугунъ I	Чугунъ I

были порознь включаемы въ цѣпь съ нормальнымъ полуэлементомъ, что дало возможность получить нѣкоторый рядъ напряженій, представленный на таблицѣ № 20. При стояніи въ водѣ нѣкоторые сорта желѣза со временемъ стремились къ болѣе положительнымъ потенціаламъ, но только съ различными скоростями, благодаря чему первоначальный порядокъ потенціаловъ замѣтно измѣнялся, и «ряды напряженій» данныхъ металловъ, полученные черезъ 8 и 50 часовъ послѣ начала опыта, представляютъ совершенно иную картину (см. таблица № 20); къ этому слѣдуетъ добавить, что скорость всѣхъ превращеній была значительнѣе въ тѣхъ случаяхъ, когда электроды находились въ замкнутомъ состояніи, чѣмъ въ разомкнутомъ.

Что касается періодичности измѣненія потенціала, то, несомнѣнно, она стоитъ въ связи съ явленіями пассивности, при чемъ металлы, первоначально, болѣе или менѣе активные и поэтому менѣе ржавѣющіе, постепенно окисляясь, покрываются слоемъ окисловъ, которые могутъ, въ извѣстныхъ условіяхъ, образовать болѣе или менѣе непроницаемую для іоновъ желѣза пассивирующую пленку. При спокойномъ или изолированномъ стояніи металловъ въ водѣ, подобная пленка сообщила бы имъ очень значительную устойчивость. Но вслѣдствіе контакта кусковъ различныхъ сортовъ желѣза, картина можетъ измѣниться: даже въ случаѣ пассивности обоихъ электродовъ степень ея весьма различна¹⁾, что обуславливаетъ возникновеніе между ними гальваническаго тока; въ результатъ его дѣйствія на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется водородъ, который можетъ возстановить кроющія пленки и сдѣлать металлы, до нѣкоторой степени растворимыми и активными, т.-е. опять переимѣнить знакъ электрода, и тѣмъ самымъ причинить нѣкоторый ущербъ металлу. Это періодическое активированіе и пассивированіе металловъ, повидимому, можетъ повторяться до полного разрушенія одного изъ обоихъ металловъ гальванической пары²⁾.

¹⁾ Ср. отдѣлъ о теоріяхъ пассивности.

²⁾ Періодическое измѣненіе потенціаловъ желѣза неоднократно констатировалось также другими изслѣдователями. См. Heun und Bauer, loc. cit. и др.

Съ точки зрѣнія опыта Шлейхера легко объясняется описанный Вестгоффомъ¹⁾ слѣдующій случай коррозіи части желѣзнаго котла, въ которомъ чугунный клапанъ находился въ контактѣ съ трубою, проводившею горячій паръ, сдѣланною изъ ковкаго желѣза. Черезъ четыре года послѣ установки, какъ клапанъ, такъ и труба были совершенно разѣдены. Самъ Вестгоффъ не примѣняетъ для объясненія даннаго случая электрохимической теоріи главнымъ образомъ потому, что разѣдены были обѣ, а не одна, соприкасающаяся часть, очевидно не будучи освѣдомленъ о вышеприведенныхъ изслѣдованіяхъ. Если же принять во вниманіе опыты Шлейхера, то представляется вполне вѣроятнымъ, что труба и клапанъ попеременно служили растворимымъ и нерастворимымъ электродомъ, пока не пришли оба въ полную негодность.

Арндтъ²⁾ производилъ свои опыты надъ частями водопроводныхъ трубъ, поставленныхъ въ условія близкія къ тѣмъ, при которыхъ онѣ находятся въ почвѣ. Изслѣдованію подвергались образцы слѣдующаго состава (см. таблицу № 21).

Таблица № 21.

Сорта желѣза.	G	F ₁	F ₂	F ₃
Абс. кол. углер.	. 3,35 ⁰ / ₀	0,32 ⁰ / ₀	0,10 ⁰ / ₀	0,37 ⁰ / ₀
Графитъ .	. 2,68	—	—	—
Кремній .	. 1,80	0,25	0,01	0,28
Марганецъ .	. 0,22	0,55	0,49	0,71
Мѣдь .	. 0,09	0,09	0,21	0,12
Никкель и кобальтъ .	. 0,02	слѣды	0,05	0,02
Фосфоръ .	. 1,17	0,07	0,07	0,12
Сѣра.	. 0,18	0,07	0,08	0,08

Образцы металловъ были приготовлены слѣдующимъ образомъ: изъ соотвѣтствующихъ трубъ было вырѣзано по кольцу высотой въ 5 сантиметровъ, и каждое

¹⁾ Westhoff, Stahl und Eisen, 31, 1043; 1911 г.

²⁾ Arndt, Metallurgie, 7, 627, 1910.

такое кольцо было радіально разрѣзано на четыре сегмента, которыя были использованы для опыта, при чемъ мѣста свѣжаго разрѣза покрывались параффиномъ. Опредѣленія производились въ сосудѣ наполненномъ однимъ килограммомъ песка изъ почвы Шарлоттенбурга, смоченнымъ 70-ью куб. сант. воды изъ водопровода того же города, при чемъ для одного ряда опытовъ была опредѣлена съ помощью компенсаціоннаго метода разность потенціаловъ между чугуномъ G съ одной стороны и литейнымъ желѣзомъ F_1 , F_2 и F_3 съ другой. Въ качествѣ примѣра полученныхъ чиселъ приведемъ таблицу № 22 разностей потенціаловъ между G и F_1 .

Таблица № 22.

День и мѣсяцъ.	Вольты.	День и мѣсяцъ.	Вольты.
18 октября	— 0,15	22 октября	+ 0,044
19 «	+ 0,0530	23 «	+ 0,060
20 «	+ 0,0275	25 «	+ 0,050
21 «	+ 0,031	26 «	+ 0,066
		16 ноября	+ 0,097

Разсмотрѣніе этой таблицы, а также и всѣхъ прочихъ таблицъ приводимыхъ Арндтомъ, въ которыхъ собраны измѣняющіяся отъ времени величины разности потенціаловъ между испытуемыми металлами, приводятъ къ слѣдующимъ выводамъ: между чугуномъ и прочими сортами желѣза съ самаго начала возникаетъ нѣкоторая разность потенціаловъ, выраженная особой величиною для каждаго случая; съ теченіемъ времени эта разность становится все болѣе и болѣе значительной, при чемъ такое измѣненіе совершается довольно неравномѣрно, сопровождаясь колебаніями величинъ потенціаловъ. Немаловажную роль въ этомъ случаѣ играетъ содержаніе влаги въ пескѣ, влія въ томъ смыслѣ, что абсолютное количество воды способствуетъ постепенному, хотя и неокончательному выравниванію потенціаловъ. Для громаднаго большинства примѣровъ, за исключеніемъ первыхъ стадій нѣкоторыхъ измѣреній, чугунъ является болѣе благороднымъ,

т.-е. менѣе способнымъ къ ржавленію, чѣмъ другіе сорта металловъ.

Подобно предыдущему, для болѣе точнаго учета измѣненій свойствъ испытываемыхъ металловъ, каждый изъ нихъ въ отдѣльности, погруженный во влажный песокъ былъ соединенъ въ цѣпь съ децинормальнымъ каломельнымъ электродомъ, что дало возможность сдѣлать слѣдующіе выводы. При начальномъ измѣреніи были получены числа:

День и число.	G	F_1	F_2	F_3
19 декабря	— 0,490	— 0,530	— 0,485	— 0,521

принявшія черезъ нѣкоторое время слѣдующій видъ:

29 декабря	— 0,356	— 0,444	— 0,406	— 0,441
11 января	— 0,322	— 0,377	— 0,325	— 0,340

Изъ сопоставленія полученныхъ цифръ вытекаетъ заключеніе, что потенциалъ чугуна въ общемъ постепенно стремится принять менѣе электро-отрицательныя величины по сравненію съ другими образцами металловъ, что подтверждается также на другихъ рядахъ опытовъ. Такимъ образомъ, несмотря на замѣтное пассивированіе F_1 , F_2 и F_3 , чугунъ превосходитъ ихъ всѣхъ на этомъ направленіи, что можетъ быть объяснено слѣдующимъ путемъ. Чугунъ, также какъ и другіе металлы, покрытъ поверхностными пленками; по этой причинѣ всѣ образцы уже въ самомъ началѣ опыта обладаютъ болѣе или менѣе благородными потенциалами — 0,485, — 0,530 вмѣсто нормальнаго ϵ с¹⁾ приблизительно равнаго — 0,797). Но съ теченіемъ времени на шероховатой поверхности чугуна образуется пассивирующая пленка, болѣе прочная, чѣмъ у прочихъ сортовъ, что и служитъ причиною возникновенія менѣе отрицательныхъ потенциаловъ.

Такъ какъ по даннымъ Шлейхера, Гейна и Бауера, а также Арндта склонность металловъ къ ржавленію должна понижаться параллельно съ приобрѣтеніемъ его потенциаломъ менѣе электроотрицатель-

¹⁾ По калом. эл. наполн. O_1I норм. растворомъ KCL.

ной величины, то металл G долженъ быть изъ всѣхъ матеріаловъ наименѣе склоннымъ къ ржавленію, по крайней мѣрѣ во влажной почвѣ.

Нѣкоторыя практическія наблюденія до извѣстной степени подтверждаютъ выводы Арндта. Такъ, на-
примѣръ, при изслѣдованіи въ 1900 году трубы Вер-
сальскаго водопровода, находившейся въ землѣ съ
1680 года, было найдено, что сама труба прекрасно
сохранилась въ то время, какъ желѣзные соединитель-
ные винты были совершенно уничтожены, такъ какъ,
очевидно они служили растворимыми отрицательными
электродами гальваническаго элемента: водопроводная
труба | влажная почва | желѣзный винтъ.

Далѣе, по даннымъ Дигеля ¹⁾, желѣзо болѣе бо-
гатое фосфоромъ и никкелемъ обладаетъ въ присут-
ствіи морской воды болѣе положительнымъ потенці-
аломъ, чѣмъ сорта желѣза, содержащіе меньшія ко-
личества этихъ элементовъ, благодаря чему, при
контактѣ упомянутыхъ различныхъ сортовъ металла,
желѣзо съ меньшимъ содержаніемъ Р и Ni подвергается
весьма значительной коррозиі.

Такимъ образомъ совмѣстное нахожденіе различ-
ныхъ сортовъ желѣза въ сооруженіи можетъ, во мно-
гихъ случаяхъ, имѣть роковыя послѣдствія.

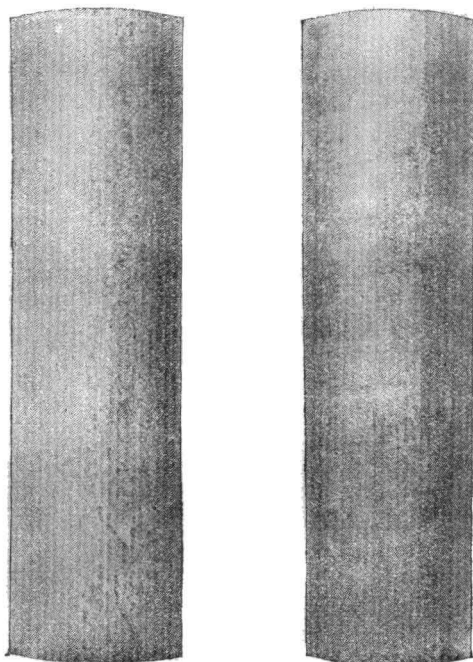
Дѣйствіе ржавчины и другихъ поверхностныхъ образованій.

На предыдущихъ страницахъ неоднократно прихо-
дилось упоминать, о вліяніи поверхностныхъ образо-
ваній желѣза, а потому мы остановимся именно на
разсмотрѣніи роли окисловъ образующихъ ржавчину
и пассивирующую пленку.

Изъ всѣхъ приведенныхъ изслѣдованій вытекаетъ,
что ржавое желѣзо или, вѣрнѣе, кроющій слой ржав-
чины обладаетъ болѣе положительнымъ потенціаломъ,
чѣмъ желѣзо. Отсюда слѣдуетъ, что возникновение
пятенъ ржавчины на поверхности металла тоже мо-

¹⁾ Diegel. Verhandl. des Verein zur Beforderung des Ge-
werbfl. 1903, №№ 3—5. См. также переводъ Винарскаго
въ Морск. сборникѣ № 11, 133, 1904 г.

жетъ имѣть очень вредныя послѣдствія, такъ какъ при этомъ возникаетъ гальваническая пара $\text{Fe} \mid \text{вода} \mid \begin{matrix} \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{Fe}_3\text{O}_4 \end{matrix}$, и желѣзо, какъ менѣе благородный электродъ начнетъ переходить въ растворъ. Къ такому заключенію приводятъ насъ, какъ непосредственные лабораторные эксперименты, такъ и отдѣльныя наблюденія на пра-



F₁.

Фот. I.

F₂.

ктикъ ¹⁾. Такъ, напримѣръ, изслѣдованіе причинъ порчи желѣзныхъ котловъ приводитъ къ несомнѣнному выводу, что пятна ржавчины дѣйствуютъ, какъ «химическій буравъ» ²⁾, быстро разрушая близлежащія

¹⁾ Schleicher, loc. cit.; Tilden Journ. Chem. Soc. **93**, 1356.

²⁾ Blacher, Chem. Ztg. **35**, 398, 1911.

части металла. Желѣзнодорожные рельсы запасныхъ путей ржавѣютъ значительно быстрее, чѣмъ рельсы главныхъ путей. Это явленіе объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что на главныхъ путяхъ часто движущіеся поѣзда постоянно счищаютъ возникающіе островки ржавчины и тѣмъ самымъ сохраняютъ металлъ. На за-

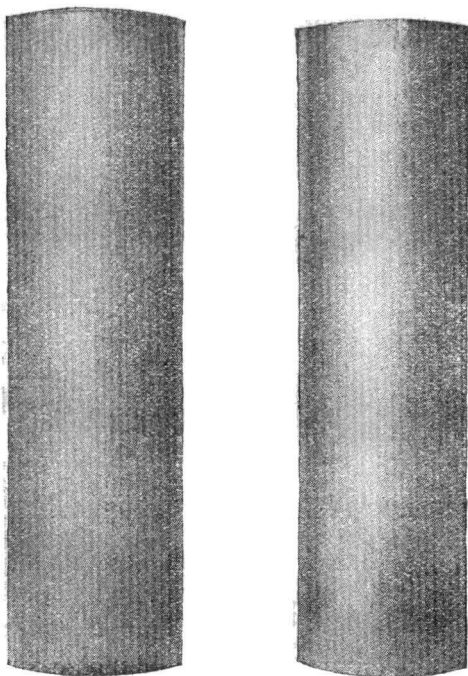


Fig. 3.

Фот. II.

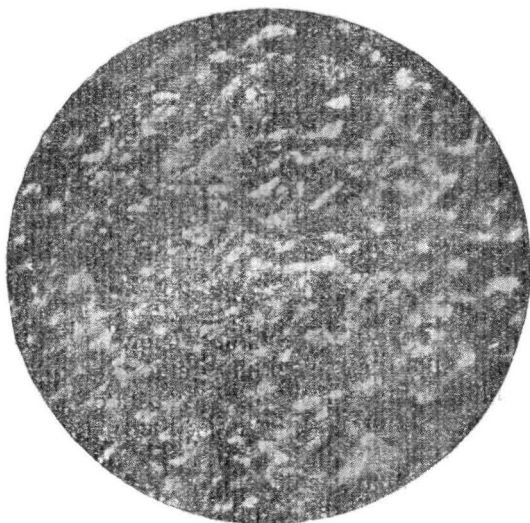
Fig. 4.

пасныхъ рельсахъ, появившіяся въ силу различныхъ причинъ пятна ржавчины, имѣютъ возможность просуществовать безпрепятственно болѣе долгое время и вызвать разрушеніе, какъ вокругъ себя, такъ и вглубь рельсы, такъ какъ, обладая пористымъ строеніемъ, ржавчина (не пассивирующая пленка) легко пропускаетъ кисло-

НЕ
УДУНТ
(ПБТ)



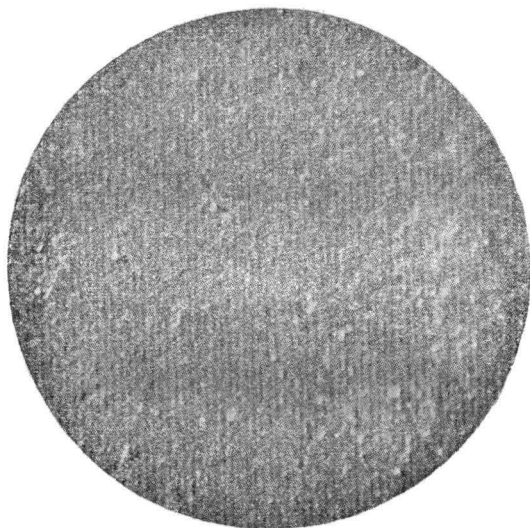
Фот. IIIa.



Фот. IIIb.

родъ къ болѣе глубоко лежащимъ частямъ металловъ.

Какъ уже упоминалось выше, при болѣе основательномъ знакомствѣ съ электрохимическими свойствами желѣза, обнаружилось, что потенціалы различныхъ сортовъ его въ значительной степени зависятъ отъ тѣхъ поверхностныхъ измѣненій, которыя возникаютъ вслѣдствіе процесса гальвано-коррозіи, находясь

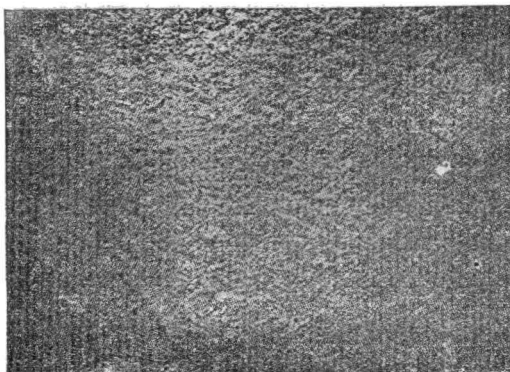


Фот. IIIc.

въ зависимости отъ появленія пассивирующихъ пленокъ и ржавчины, при чемъ возникновеніе тѣхъ или иныхъ образованій стоитъ въ связи съ характеромъ поверхности желѣза. Отсюда слѣдуетъ, что вліяніе предшествующей исторіи металла и его обработки несомнѣнно должны быть приняты во вниманіе; съ этой точки зрѣнія Арндтъ ¹⁾ произвелъ рядъ сравнительныхъ опытовъ надъ чугуномъ и другими сортами желѣза. Такъ,

¹⁾ Arndt, Metallurgie, 8, 355, 1911.

напримѣръ, по его наблюденіямъ различныя части винта ржавѣютъ не одинаково интенсивно, при чемъ наиболѣе подверженными окисленію являются углубленія въ нарѣзкѣ винта и въ шляпкѣ. Къ этому выводу привели



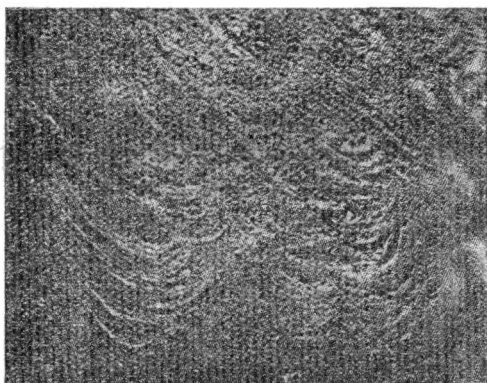
Фот. IVa.



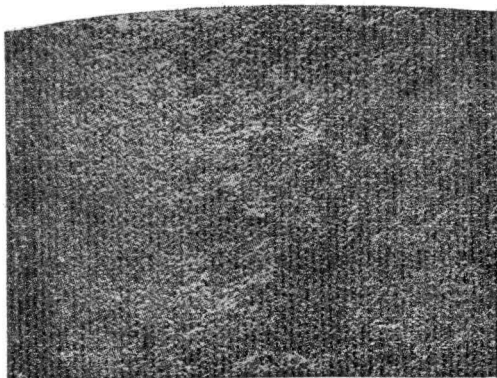
Фот. IVb.

измѣренія разности потенціаловъ (около 0,2 вольта между нарѣзкой и гладкой частью винта), а также примѣненіе реактива Уокера. Для этой цѣли винтъ

былъ покрытъ слоемъ желатины, на которой черезъ нѣкоторое время противъ соотвѣствующихъ мѣстъ выступили пятна турбуллевой сини.



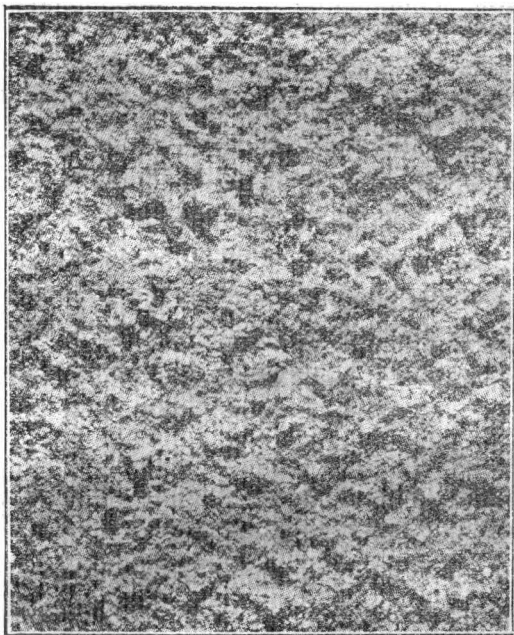
Фот. IVc.



Фот. IVd.

Разсмотримъ далѣе, съ той же точки зрѣнія, свойства слѣдующихъ трубъ изъ литейнаго прокатаннаго желѣза, которыя назовемъ соотвѣственно F_1, F_2, F_3, F_4 (см. фот. I и II). Труба F_1 имѣетъ очень растрескав-

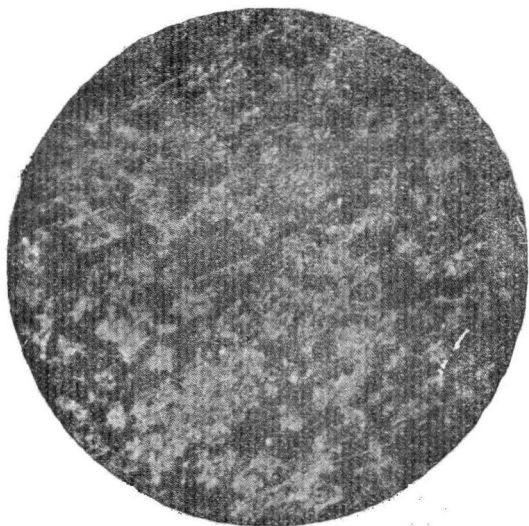
щуюся поверхность, на которой остатки оксидной оболочки лежатъ въ видѣ чешуи на гладкихъ мѣстахъ: вокругъ трубы F_3 находятся спиралеобразныя полосы, почти совсѣмъ лишенныя оболочки. Труба F_2 имѣетъ хорошую черную пленку съ продольными желобами; F_4 —прекрасную черную матовую безструктурную поверхность, хотя при болѣе детальномъ разсмотрѣніи



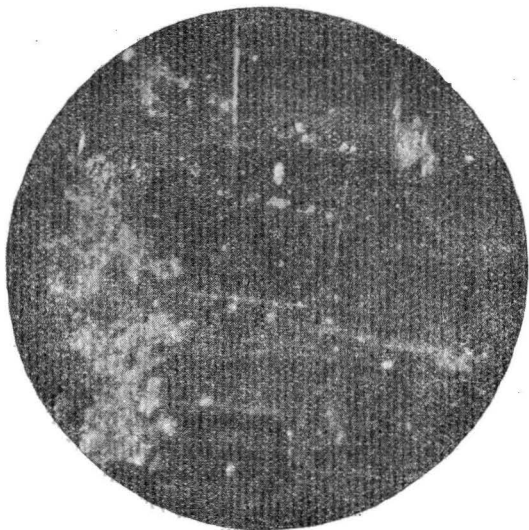
Фот. IVe.

даже на трубѣ F были найдены болѣе слабыя мѣста. На фотографіи IIIa IIIb, IIIc представлены отдѣльные участки F_2 , F_3 и F_4 при увеличеніи въ тридцать разъ.

Видъ четырехъ трубъ заставляетъ предполагать заранее, что оба образца съ поврежденной оболочкой будутъ ржавѣть сильнѣе, чѣмъ другіе, лучше защищенныя трубы, что подтверждается сравнительными опытами надъ ржавленіемъ трубъ во влажной атмос-



Фот. Va.



Фот. Vb.

сферѣ, приче́мъ въ продолженіе многихъ мѣсяцевъ было измѣряемо число кубическихъ сантиметровъ кислорода, ежедневно поглощаемого желѣзомъ. Аналогичное явленіе наблюдалось также при храненіи трубъ во влажной почвѣ, въ особенности въ теченіе первыхъ двухъ мѣсяцевъ. Совсѣмъ другой видъ имѣетъ поверхность чугуна (см. фот. IVa, IVb, IVc, IVd).

Фотографія показываетъ оболочку четырехъ различныхъ сортовъ этого металла, при увеличеніи въ десять разъ. Въ противоположность блестящей, но часто и легко повреждающейся поверхности прокатанныхъ трубъ, поверхность чугуна выглядитъ шероховатой, мелкозернистой и не обнаруживаетъ блестящихъ выходовъ желѣза. Покрывающая ее оболочка, повидимому, тѣснымъ образомъ связана съ ниже-лежащими частями металла и менѣе подвержена поврежденію, чѣмъ пленка литейнаго желѣза, что, вѣроятно, обусловливаетъ всѣ различія въ консервирующемъ дѣйстви обѣихъ пленокъ. На фот. № IVe изображена поверхность чугуна при увеличеніи въ 30 разъ. На фот. Va, Vb изображены поверхности ржаваго чугуна и ржаваго литейнаго желѣза.

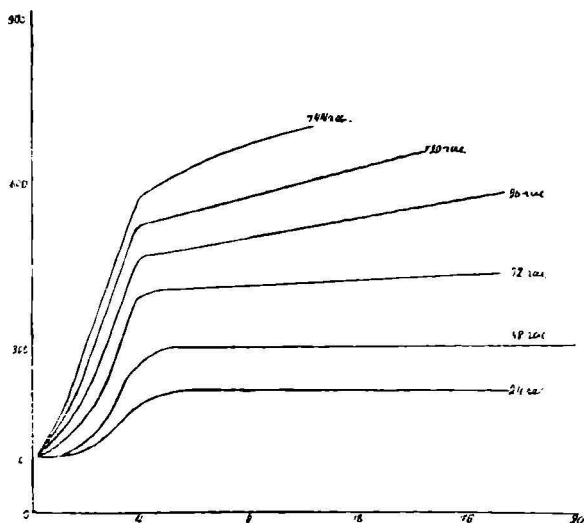
Вліяніе механической обработки на гальвано-коррозію.

Вышеперечисленными случаями не исчерпываются всѣ опасности, которыя грозятъ металламъ, такъ какъ разности потенциаловъ, кромѣ того, могутъ возникнуть между частями одного и того же куска металла, при условіи его неоднородной обработки, различнаго давленія въ отдѣльныхъ участкахъ и другихъ причинъ. Но тѣ измѣненія электро-химическихъ свойствъ, которыя получаютъ при различныхъ видахъ механическаго воздѣйствія, носятъ крайне неустойчивый и неопредѣленный характеръ. Такъ, по опытамъ Эндрюса ¹⁾ растяженіе желѣза, крученіе его на 180 градусовъ, изгибаніе, понижаютъ абсолютную величину его потенциала настолько, что, при включеніи въ цѣпь съ неизмѣненной частью того-же образца, послѣдній оказывается растворимымъ электродомъ.

¹⁾ Andrews, Min. Proc. Inst. Civil Engin 110, 356, 1894.

Въ то-же время работы Хембючена ¹⁾ — и Бургеса ²⁾ привели къ діаметрально-противоположнымъ результатамъ, констатировавъ все-же въ аналогичныхъ случаяхъ наличие разности потенціаловъ. Такъ, по даннымъ Бургеса часть стальной палочки подвергнутая крученію, при раствореніи въ сѣрной кислотѣ, играетъ роль растворимаго электрода по отношенію къ неизмѣненной части.

Наконецъ, опыты Ричардса и Бера ³⁾, изслѣдо-



Черт. 16.

вавшихъ вліяніе давленія на куски желѣза и растяженія на желѣзную проволоку, привели къ заключенію, что давленіе, даже очень сильное, вызываетъ кратковременное измѣненіе потенціаловъ, разность которыхъ со временемъ стремится къ нулю.

Что касается аналогичныхъ опытовъ съ растяженіемъ

¹⁾ Hambuchen, Electrometallurgist and Electrochimist, 73—75, 1901.

²⁾ Burgess, Electrochemical and Metallurgical Ind. **6**, 230. Zeit. Electr. **15**, 800.

³⁾ Richards und Behr. Zeit. phys. Chem., **58**, 301, 1907.

проводами, то несмотря на самую тщательную постановку экспериментовъ, Ричардсу и Беру не удалось добиться воспроизводимыхъ и опредѣленныхъ выводовъ, а потому они пришли къ заключенію, что въ данномъ случаѣ на результатъ въ сильной степени вліяютъ опять таки различныя мѣстныя условія, состояніе поверхности и т. д.

Вліяніе механическаго воздѣйствія на металлы проявляется съ особенной ясностью въ томъ случаѣ, когда поверхностныя образованія до нѣкоторой степени теряютъ свое значеніе, какъ это имѣетъ мѣсто при раствореніи желѣза въ разбавленной сѣрной кислотѣ, растворяющей въ значительной мѣрѣ нѣкоторыя оксидныя пленки. При этихъ условіяхъ наблюдается ясно выраженная зависимость скорости растворенія отъ силы вытягиванія проволоки (см. чертежъ № 16), гдѣ на оси абсциссъ отложены коэффиціенты растяженія, а на оси ординатъ относительная растворимость въ одно-процентной сѣрной кислотѣ).

Въ дополненіяхъ всему сказанному приведу еще опытъ Ламберта ¹⁾ получившаго лабораторнымъ путемъ чистѣйшее гальваническое Fe, для котораго нельзя было обнаружить признаковъ ржавленія; но при деформированіи съ одной стороны ударомъ молотка испытуемаго металла, онъ быстро покрывался ржавчиной.

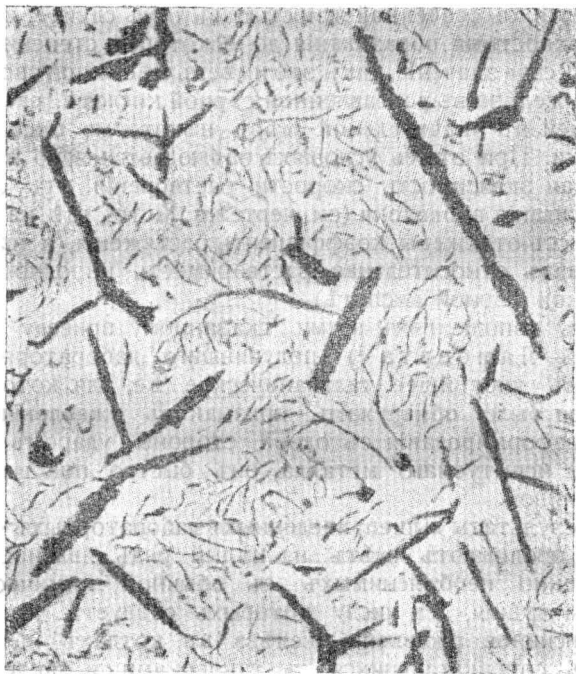
Результаты вышеприведенныхъ лабораторныхъ опытовъ проливаютъ свѣтъ на цѣлый рядъ явленій, совершенно необъяснимыхъ съ обычной химической точки зрѣнія, къ числу которыхъ слѣдуетъ отнести интенсивное ржавленіе желѣза въ котлахъ на мѣстахъ соприкасающихся съ заклепками и заклепочными швами, что объясняется существованіемъ разности потенціаловъ между заклепками, подвергшимися сильному механическому воздѣйствію и остальнымъ желѣзомъ ²⁾.

1) Lambert, Engineering 1913 г., 849.

2) Дешевовъ. О срокѣ службы паровыхъ котловъ и измѣненіи структуры ихъ. Морской Сборникъ. СССХХІІІ т., № 6, 141, 1904 г. А. П. Гавриленко. Паровые котлы. 2-ое изд. 745—770.

Ауто-коррозія.

Описанныя экспериментальныя измѣренія потенціаловъ заводскаго желѣза ясно показали, что между различными сортами послѣдняго должна существовать разность потенціаловъ, величины которыхъ сильно и причудливо мѣняются въ зависимости отъ поверхност-

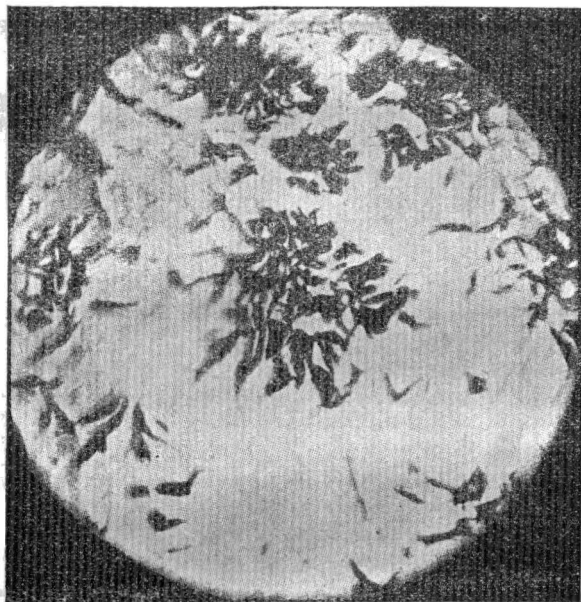


Фот. VI.

ныхъ процессовъ, маскирующихъ природныя отличія самихъ металловъ. Но какъ бы то ни было, въ проявленіяхъ электрохимическихъ свойствъ желѣза существуетъ много особенностей, которыя не могутъ быть объяснены исключительно поверхностными явленіями, а потому мы рассмотримъ вопросъ о коррозіи также съ точки зрѣнія состава и структуры металловъ.

Наиболѣе ясное представленіе о структурѣ желѣза даетъ, какъ извѣстно, металлографическое ея изученіе, а потому въ цѣляхъ дальнѣйшаго изслѣдованія гальвано-коррози обратимся къ даннымъ металлографіи.

Главнѣйшими составными частями технического желѣза, какъ извѣстно, являются слѣдующія вещества,



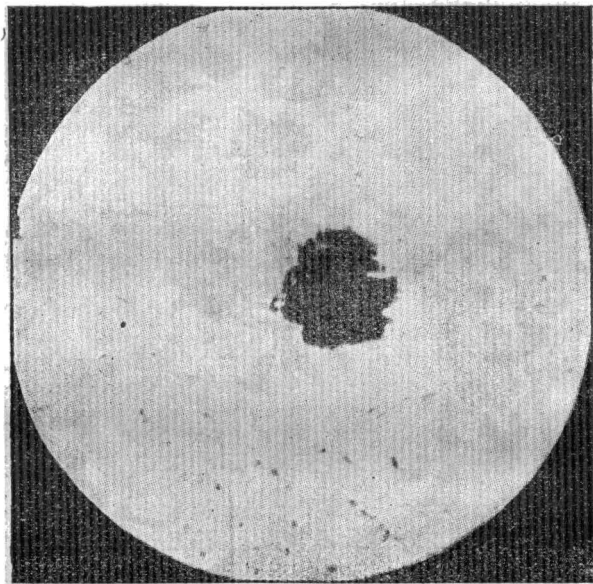
Фот. VII.

ясно различимыя подъ микроскопомъ ¹⁾: графитъ въ видѣ вкрапленныхъ чешуекъ и аморфный уголь, содержащіеся въ чугунахъ; ферритъ или кристаллы чистаго желѣза; цементитъ или карбидъ желѣза — состава Fe_3C ; аустенитъ — твердый растворъ карбида Fe_3C въ желѣзѣ γ ; перлитъ — эвтектическая смѣсь феррита и

1) См. Goerens; Einführung in die Metallographie. Евангуловъ; Технология металловъ I. Сплавы. Петербургъ 1911 г.

цементита; мартензитъ — переходная форма, входящая въ составъ закаленной стали.

Отдѣльные сорта желѣза, какъ извѣстно, отличаются тѣмъ, что содержатъ перечисленныя вещества, во первыхъ, въ различныхъ количествахъ, и, во вторыхъ въ иныхъ взаимоотношеніяхъ, при чемъ ихъ размѣры и внѣшній видъ представляютъ также ха-



Фот. VIII.

актерныя отличія, какъ это видно изъ слѣдующихъ фотографій ¹⁾.

Фотографія № VI — сѣрый чугуны, содержащій 7,52% — С. Черныя полосы и прожилки чугуна на фонѣ эвтектики. Увеличеніе 20.

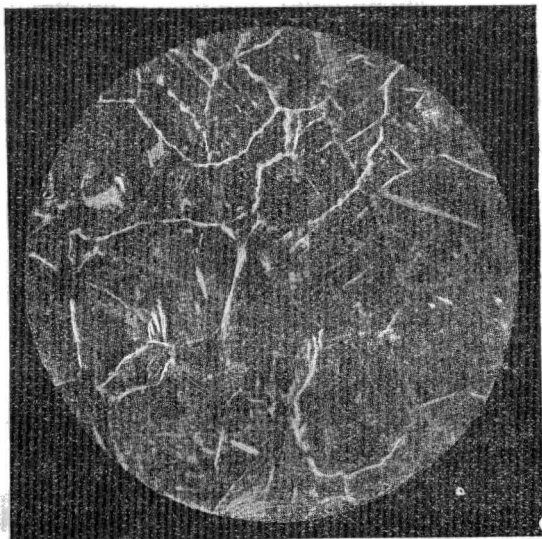
Фотографія № VII — сѣрый чугуны; графитъ скопился въ гнѣзда. Увеличеніе 135.

¹⁾ Изъ книги Евангулова loc. cit.

Фотографія № VIII — ковкій чугунъ; аморфный уголь на фонѣ феррита и перлита.

Фотографія № IX — кованная инструментальная сталь (C — 1,39 %, Si — 0,28 %, Mn — 0,33 %). Цементитъ въ видѣ бѣлыхъ прожилокъ, образующихъ сѣтку, въ петляхъ которой заключается болѣе темный перлитъ. Увеличеніе 135.

Фотографія № X — закаленная сталь. Свѣтлый фонъ состоитъ изъ аустенита. Болѣе темные ланцете



Фот. IX.

видные кристаллы состоятъ ихъ мартенсита. Увеличеніе 1000 разъ.

Если взглянуть на микроструктуру какого-либо желѣза, напримѣръ, чугуна, съ электрохимической точки зрѣнія, то онъ представляетъ изъ себя систему электропроводныхъ тѣлъ съ различными потенціалами, находящихся въ тѣсномъ и беспорядочномъ контактѣ между собою. Изъ нихъ самымъ положительнымъ является графитъ, употребляемый обычно въ качествѣ

нерастворимаго электрода вмѣсто платины, и наиболѣе электроотрицательнымъ — ферритъ, или чистое желѣзо. Находясь въ тѣсномъ соприкосновеніи другъ съ другомъ эти элементы образуютъ цѣлую систему или, вѣрнѣе, цѣлый хоастъ коротко замкнутыхъ электродовъ. Когда поверхность чугуна приходитъ въ сопри-



Фот. X.

косновеніе съ какимъ-либо растворомъ электролита, то мы получимъ гальваническую микро-баттарею, составленную изъ элементовъ соединенныхъ между собою безъ всякаго порядка. Несомнѣнно, что каждый изъ нихъ способенъ проявлять опредѣленную дѣятельность, выражаемую, на примѣръ, въ раствореніи же-

НЕ
УДУНТ
(ПБТ)

лѣза и выдѣленіи водорода на графитѣ — положительномъ полюсѣ; но въ громадномъ большинствѣ случаевъ эти гальваническіе микро-токи, направленные одинъ противъ другого, компенсируютъ другъ друга и парализуютъ соотвѣтствующіе электрохимическіе процессы, результатъ работы которыхъ мы назовемъ для данного случая терминомъ «ауто-коррозія». Изъ этого слѣдуетъ, что ауто-коррозія въ данномъ кускѣ можетъ возникнуть лишь въ томъ случаѣ, когда нѣкоторые изъ микро-токовъ остаются некомпенсированными. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ въ отдѣльныхъ участкахъ начнется раствореніе желѣза, сопровождающееся образованіемъ на соотвѣтствующихъ мѣстахъ отдѣльныхъ пятенъ ржавчины.

Этотъ элементъ «случайности» въ явленіяхъ ауто-коррозиі желѣза нашелъ себѣ выраженіе во многихъ случаяхъ технического обихода; такъ въ книгѣ А. П. Гавриленко «Паровые котлы» мы встрѣчаемъ слѣдующее мѣсто ¹⁾. «Появленіе пятенъ, столь же причудливое какъ и равномерное разѣданіе, приписывали прежде дѣйствию гальваническаго тока, проявляющагося въ мѣстахъ соприкосновенія мѣдныхъ частей котла съ желѣзными; но предположеніе это не можетъ быть признано за справедливое, такъ какъ такія же пятна замѣчаются въ котлахъ, приготовленныхъ исключительно изъ одного желѣза».

Если мы обратимся къ микро-структурѣ стали, то встрѣтимъ совершенно иную картину, чѣмъ въ случаѣ чугуна, что приводитъ уже а priori къ предположенію, что внутреннія электрохимическія свойства стали и, слѣдовательно, зависящая отъ нихъ, склонность къ ржавленію будетъ иная. Такъ какъ способъ обработки желѣза, а также присутствіе въ немъ различныхъ примѣсей, на примѣръ, никкеля, мѣди, кремнія, фосфора, сѣры и другихъ элементовъ сильно измѣняетъ микро-структуру, а слѣдовательно силу микро-токовъ, то естественно ожидать, что интенсивность коррозиі будетъ сильно мѣняться въ за-

¹⁾ См. стр. 750.

висимости отъ перечисленныхъ условій¹⁾. Какая изъ всѣхъ структуръ будетъ наиболѣе благопріятная для развитія микро-токовъ, сказать а priori затруднительно, такъ какъ это зависитъ отъ очень большого числа всякихъ условій, учесть вліяніе которыхъ не представляется возможнымъ, по крайней мѣрѣ, при современномъ уровнѣ нашихъ знаній; однако, по мнѣнію многихъ ученыхъ, болѣе грубая микро-структура чугуна, въ особенности при неравномѣрномъ распределеніи составляющихъ частей, способствуетъ болѣе интенсивной ауто-коррози этого металла по сравненію съ другими сортами желѣза.

Разбираемый принципъ ауто-коррози основанъ не на однихъ теоретическихъ разсужденіяхъ, но былъ подтвержденъ слѣдующими опытами Уокера²⁾ и его сотрудниковъ, которымъ удалось доказать существованіе потенциаловъ и электродныхъ микро-процессовъ, протекающихъ въ кускѣ желѣза; для этого былъ примененъ слѣдующій методъ.

Горячій растворъ агаръ-агара или чистѣйшей желатины былъ нейтрализованъ 0,01 норм. ѣдкимъ кали по феноль-фталейну, послѣ чего къ нему было прибавлено нѣсколько капель раствора $K^3Fe(CN)_6$.

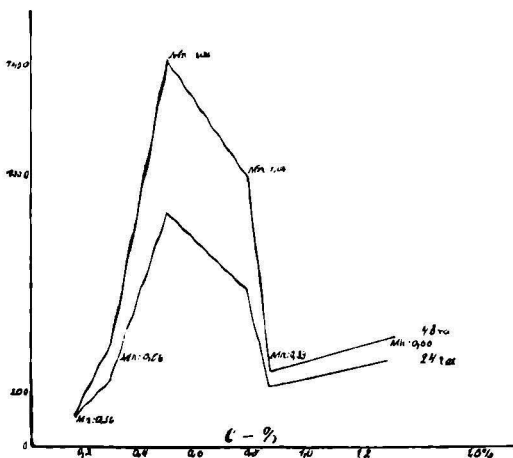
Послѣ желатинированія на льду этой смѣси, получившей названіе «Ferroxyl indicator» на нее накладывался кусочекъ желѣза съ отшлифованной поверхностью. Черезъ нѣкоторое время, противъ нѣкоторыхъ, очевидно отрицательныхъ пунктовъ желѣза появились синія пятна турбуллевой сини, указывающія на поступленіе въ растворъ іоновъ Fe^{2+} , а на другихъ пунктахъ, очевидно, положительныхъ, было замѣчено покрасненіе феноль-фталейна, указывающее на образованіе щелочи вблизи микро-катодовъ. Съ цѣлью количественнаго изслѣдованія микро-элементовъ, желѣзо было покрыто равномѣрнымъ слоемъ парафина, въ которомъ были сдѣланы узкія отверстія для самага

¹⁾ См. отдѣлъ о «химической коррози», этотъ журналъ, стр. 26, № 1.

²⁾ Walker, Metallurgie. 6, 338, 1909 г. Walker, Cederholm and Bent, Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 1251, 1907. Cushman, Electroch. and Metallurg. Ind. 5, 257 и 365, 1907.

металла, наполненный затѣмъ 0,01 норм. растворомъ хлористаго калия, куда были введены платиновые проволочки. Этотъ пріемъ давалъ возможность, по мнѣнію Уокера, опредѣлить между отдѣльными участками разность потенціаловъ, которая достигала величины до 90—177 милли-вольтъ. При этомъ тѣ же авторы наблюдали, что, въ случаѣ хорошо-ржавѣющихъ образцовъ желѣза, разность потенціаловъ достигала большей величины, чѣмъ для болѣе стойкаго металла.

Въ томъ же направліи производилъ свои изслѣ-



Черт. 17.

дованія Кобб¹⁾), изучавшій вліянія различныхъ примѣсей; фосфидовъ, сульфидовъ, карбидовъ, силикатовъ и окисловъ на ауто-коррозію котельнаго желѣза. По его наблюденіямъ, произведеннымъ съ помощью милли-вольтметра, всѣ упомянутыя примѣси болѣе электроположительны, чѣмъ желѣзо, за исключеніемъ ферромангана; сульфидъ марганца, какъ плохой проводникъ электричества, образуетъ съ желѣзомъ чрезвычайно слабый элементъ. Далѣе, при микроскопическомъ из-

¹⁾ Cobb. Chem. Ztg. 36, 548, 1911.

слѣдованіи металловъ обнаружилось, что ржавленіе происходитъ исключительно вокругъ этихъ соединеній въ массѣ чистаго желѣза.

По разсмотрѣніи приведенныхъ экспериментальныхъ данныхъ становится ясно, почему чистые металлы ржавѣютъ столь медленно, что многіе изслѣдователи склонны считать ихъ совершенно химически инертными¹⁾. Но, при этомъ, справедливо полагая, что присутствіе электро-положительныхъ примѣсей увеличиваетъ реакціонную способность данного металла, не слѣдуетъ думать, чтобы эта способность непременно возрастала пропорціонально количеству примѣсей.

Если мы взглянемъ на чертежъ № 17²⁾, представляющій зависимость между скоростью растворенія (отложенной на оси ординатъ) желѣза въ сѣрной кислотѣ и содержаніемъ углерода (отложеннымъ на оси абсциссъ), то намъ представится довольно сложная картина быстрого повышенія скорости процесса въ присутствіи малыхъ количествъ углерода и рѣзкое паденіе при бѣльшемъ процентномъ содержаніи. Подобныя явленія, отмѣченныя многими учеными, также приводятъ къ тому естественному выводу, что аутокоррозія зависитъ не столько отъ количества примѣсей, сколько отъ микро-структуры, такъ какъ, очевидно, не при всякомъ взаимномъ расположеніи и относительной величинѣ частицъ благородныхъ и неблагородныхъ возможно возникновеніе дѣйствующей гальванической баттарей, но бываютъ болѣе или менѣе благопріятныя конфигураціи, зависящія отъ природы и способа полученія сплава. При этомъ, съ нѣкоторой долей вѣроятности, слѣдуетъ, что полная гомогенность среды способствуетъ устойчивости сплава, но что всякая значительная неправильность въ распредѣленіи положительныхъ и отрицательныхъ частицъ и, особенно, образованіе крупныхъ вкрапленій, чрезвычайно вредитъ металлу.

¹⁾ Kreuzler. Ber. d. Deutsch. phys. Ges. **6**, 344, 1908. De la Rive. Ann. chim. phys. **43**, 425, 1850. Walker. Metallurgie. **6**, 338; Lambert, loc. cit.

²⁾ Heyn und Bauer. loc. cit., а также и Zeit. Elektr. **16**, 995.

Но несмотря на рядъ цѣнныхъ завоеваній въ этой области состояніе вопроса объ ауто-коррозиі не даетъ еще возможности перейти отъ самыхъ общихъ положеній къ установленію точной и, по возможности, количественной связи между свойствами микро-батарей и коррозіей даннаго сплава. Въ настоящее время имѣется достаточный запасъ фактовъ, чтобы можно было сказать о нѣкоторомъ самопроизвольно ржавѣющемъ кускѣ желѣза: онъ подвергается ржавленію потому, что его микро-структура благопріятствуетъ образованію и функціонированію микро-батарей. Но въ большинствѣ, случаевъ мы не въ состояніи теоретически опредѣлить заранѣе: возникнутъ ли, при данной микроструктурѣ, такіе микро токи, которые вызовутъ ауто-коррозию металла?

Подобное положеніе дѣла объясняется, какъ сущностью этого чрезвычайно сложнаго вопроса, такъ и цѣлымъ рядомъ осложняющихъ обстоятельствъ, изъ которыхъ самымъ существеннымъ, какъ уже упоминалось раньше, является: 1) измѣненіе поверхности подъ вліяніемъ электрохимическихъ и окислительныхъ процессовъ, 2) а также свойство поверхности металла, какъ слѣдствіе механической обработки даннаго матеріала.

Матеріальные результаты работы микро-батарей выражаются въ раствореніи желѣза, т.-е. въ переходѣ его въ закисное желѣзо, образующее въ присутствіи кислорода ржавчину. Въ другихъ случаяхъ желѣзо, являющееся растворимымъ электродомъ, можетъ покрыться пассивирующимъ слоемъ и пріобрѣсти свойство благородныхъ металловъ. Если ржавчина или пассивирующая пленка не удаляются съ поверхности металла, то она, какъ уже было указано выше, образуетъ новые болѣе или менѣе положительные полюса, измѣняющіе всѣ соотношенія потенціаловъ микро-батарей и сообщающіе ей, по мѣрѣ увеличенія числа пятенъ, все новыя и новыя свойства. Такъ какъ образованіе пятенъ ржавчины свойственно всѣмъ сортамъ желѣза, то, по мѣрѣ развитія этихъ пятенъ на поверхности, первоначальное различіе между отдѣльными представителями заводскаго желѣза постепенно сглаживается, что было констатировано вышеприведенными

опытами¹⁾. Наоборотъ, въ томъ случаѣ, когда окислы непрестанно удаляются съ поверхности различныхъ металловъ, ихъ внутреннія свойства могутъ получить полное выраженіе при ихъ участіи въ различныхъ процессахъ; такъ, на примѣръ, чугунъ растворяется въ однопроцентной сѣрной кислотѣ въ сто разъ скорѣе другихъ сортовъ желѣза. Далѣе, скорость растворенія стали, содержащей одинъ процентъ углерода, слѣдовательно, приближающейся къ стали эвтектической, сильно увеличивается по мѣрѣ повышенія температуры отпуски, при чемъ наибольшая растворимость соотвѣтствуетъ температурѣ въ 400 градусовъ, послѣ чего величина скорости вновь падаетъ. По мнѣнію Гейна и Бауера²⁾ это объясняется образованіемъ метастабильной стадіи превращенія мартензита въ перлитъ — осмондата, содержащагося въ максимальномъ количествѣ именно при 400 °.

Ауто-коррозій латуней.

Если мы обратимся къ примѣру какихъ-либо другихъ техническихъ сплавовъ, то мы найдемъ состояніе вопроса еще болѣе неразработаннымъ, по крайней мѣрѣ съ электрохимической точки зрѣнія. Такъ, процессъ коррозіи латуни, какъ указывалось выше, довольно много изслѣдованный съ практической и съ химической точки³⁾ зрѣнія, совершенно не освѣщенъ въ указанномъ отношеніи. А между тѣмъ, составъ латуни таковъ, что, повидимому, можетъ при соотвѣтственной микро-структурѣ дать полный просторъ образованію микро-элементовъ. Дѣйствительно, латунные сплавы заключаютъ въ себѣ: 1) мѣдь и цинкъ, для которыхъ разность нормальныхъ потенціаловъ достигаетъ 1,10 вольтъ, 2) цинкъ, образующій съ мѣдью цѣлый рядъ соединений, обладающихъ собственными потенціалами, болѣе положительными, чѣмъ цинкъ и менѣе положительными, чѣмъ мѣдь. Это ясно видно изъ диа-

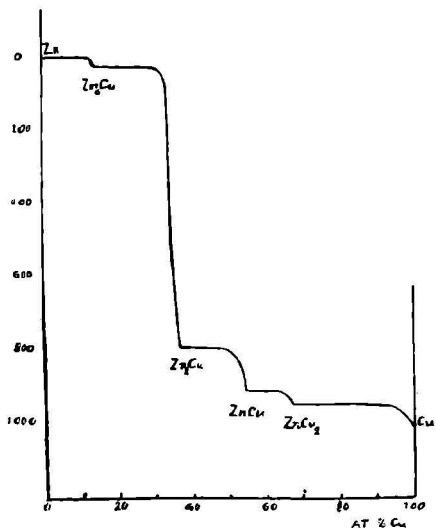
1) См. *Schleicher u. Arndt*, loc. cit.

2) Loc. cit. 27, 57—132, 1909.

3) См. выше. Отдѣлъ о «химической коррозіи».

граммы Пушина¹⁾, гдѣ на оси абсциссъ изображено процентное содержаніе мѣди въ сплавѣ, а на оси ординатъ соотвѣтствующіе потенциалы (см. чертежъ № 18).

О большой сложности строенія латуней свидѣлствуютъ также явленія аноднаго растворенія ихъ въ растворахъ солей натрія и аммонія²⁾. Такъ, если содержаніе мѣди въ сплавѣ не превышаетъ 50 %, то



Черт. 18.

въ растворѣ переходитъ цинкъ въ количествахъ значительно большихъ, чѣмъ мѣдь, въ то время, какъ при большемъ содержаніи мѣди, подѣ влияніемъ тока нѣкоторой опредѣленной плотности, оба металла растворяются, приблизительно, въ тѣхъ же отношеніяхъ, которыя

1) Потенціалы и природа металлическихъ сплавовъ. Петербургъ. 1906 г.

2) Lincoln, Klein and Howe. Journ. phys. Chem. 11, 501; Curry, ibidem, 10, 474, 1906.

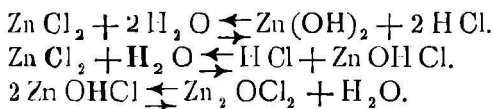
имъ свойственны въ самомъ сплавѣ ¹⁾. Словомъ, мы приходимъ въ общемъ къ выводамъ, смыслъ которыхъ становится, въ общихъ чертахъ, понятнымъ, если принять во вниманіе діаграмму Пуштина.

Большою сложностью отличается также металлографическое строеніе латуней, сильно зависящее отъ способовъ полученія сплавовъ, а также отъ присутствія примѣсей. Повидимому, эта сложность состава и строенія латуней отразилась на ихъ способности разъѣдаться въ присутствіи природныхъ водъ, и, особенно, морской воды. Какъ уже было сказано выше, въ этомъ направленіи было сдѣлано много изслѣдованій, изъ которыхъ работы Бенгоуга ²⁾ представляются наиболѣе обстоятельными. Этотъ изслѣдователь нашель, что при обычной температурѣ, какъ цинкъ, такъ и мѣдь оба окисляются, хотя и въ небольшихъ количествахъ, при чемъ такой выводъ, до извѣстной степени, соотвѣтствуетъ нашимъ представленіямъ о строеніи латуней, основаннымъ на измѣреніяхъ электродвижущихъ силъ. Согласно діаграммѣ Пуштина, сплавы, изслѣдованные Бенгоугомъ могутъ состоять изъ соединений $Zn\ Cu$ и $Zn\ Cu_2$, которыя, имѣя болѣе отрицательные потенциалы, чѣмъ мѣдь, естественно переходятъ въ растворъ при ауто-коррозиі. Въ области болѣе высокихъ температуръ, т.-е. отъ 40 до 60 градусовъ въ растворъ начинаетъ переходить въ большей степени цинкъ. Для выясненія причинъ этого явленія въ настоящее время не

1) Для уясненія механизма коррозиі латуней могутъ имѣть значеніе также только что появившіяся работы Desch'a изслѣдовавшаго анодное раствореніе латуней. По его даннымъ, изъ двухъ важнѣйшихъ сплавовъ, входящихъ въ составъ латуней — α и β , второй обычно разрушается много интенсивнѣе; теряя главнымъ образомъ Zn . Раствореніе цинка слѣдуетъ сперва вдоль границы между кристаллами и по двойниковой плоскости въ случаѣ двойныхъ кристалловъ α . Желѣзо, присутствуя въ твердомъ растворѣ, увеличиваетъ интенсивность коррозиі. Олово и свинецъ, наоборотъ, способствуетъ сохраненію ме.алла, покрывая его кроющими пленками, состоящими изъ продуктовъ окисленія Sn и Pb . Въ случаѣ морской латуни (admiralty brass) содержащей эвтектоидъ $\alpha\delta$, въ зависимости отъ электродвижущей силы, въ растворъ переходитъ, то α , то δ . См. J. Chem. Ind. 34, 258, 1915.

2) Bengough, Engineering. 1914 г., 299 и т. д.

имѣется достаточнаго количества данныхъ, несмотря на то, что оно неоднократно обсуждалось и въ литературѣ и въ засѣданіяхъ ученыхъ обществъ. Такъ, напримѣръ, нѣкоторые авторы¹⁾ считаютъ первоприпаною коррозіи присутствіе инородныхъ положительныхъ частицъ въ массѣ латуней, а также механически-приставшихъ къ этому металлу, между тѣмъ какъ Бенгоугъ полагаетъ, что раствореніе цинка слѣдуетъ приписать появленію при нагрѣваніи соляной кислоты въ результатѣ гидролиза хлористаго цинка:



Гальвано-коррозія другихъ металловъ.

Что касается часто примѣняемыхъ, химически болѣе стойкихъ металловъ, какъ, напримѣръ, никкель, свинецъ, мѣдь и другіе, то всѣ они рѣдко являются страдательными элементами, такъ какъ никкель почти всегда бываетъ въ пассивномъ состояніи, а свинецъ и мѣдь занимаютъ такое положеніе въ ряду напряженія, что въ большинствѣ гальваническихъ паръ, самопроизвольно возникающихъ въ различныхъ случаяхъ, имъ приходится функціонировать въ качествѣ положительныхъ электродовъ и, слѣдовательно, самимъ служить разрушителями по отношенію къ сосѣднимъ металлическимъ частямъ.

II. Мѣры предохраненія отъ коррозіи.

При разсмотрѣніи причинъ и механизма коррозіи металловъ мы неоднократно встрѣчались съ вліяніемъ многочисленныхъ пособниковъ и противниковъ даннаго процесса. Если мы обратимся теперь исключительно къ этимъ послѣднимъ, то при ихъ сопоставленіи получимъ указанія относительно тѣхъ или

¹⁾ Pirson, Philip. Chem. Ztg. 36, 484, 1912 г. См. также Рутковскій и Дигель loc. cit.

иныхъ практическихъ мѣръ предохраненія металловъ отъ коррозіи.

1) Поверхностное отложеніе металловъ.

Цинкъ является наилучшимъ средствомъ для сохраненія желѣза, такъ какъ болѣе или менѣе незначительныя поврежденія и несовершенство кроющаго слоя, въ большинствѣ случаевъ, не оказываютъ значительнаго вреда.

Олово и никкель хорошо предохраняютъ исключительно въ тѣхъ случаяхъ, когда они нанесены достаточно сплошнымъ слоемъ, несодержащимъ трещинъ. Въ противномъ случаѣ, обнаженные мѣста менѣе благородныхъ металловъ ржавѣютъ несравненно скорѣе въ присутствіи болѣе благородныхъ металловъ.

2) Крашеніе металловъ ¹⁾.

Пока краски покрываютъ металлъ безукоризненно сплошнымъ слоемъ онѣ несомнѣнно предохраняютъ его, но, на практикѣ, слой красокъ скоро растрескивается или отслаивается, что сильно мѣняетъ положеніе дѣла по слѣдующей причинѣ. Такъ какъ краски, по большей части, представляютъ окислы металловъ, (окись цинка, сурикъ, окись желѣза) электропроводные и обладающіе болѣе благородными потенціалами, чѣмъ многіе металлы (желѣзо, цинкъ и друг.), то въ образовавшейся системѣ микро-элементовъ: — краска /водный растворъ/ желѣзо, возникаетъ гальвано-коррозія. О величинахъ разности потенціаловъ возникающихъ

¹⁾ Подробности см. Liebreich und Spitzer, Zeit. Elektr. 18, 94, 1912; 19, 295, 1913.

Cushman and Gardner. «The corrosion and preservation of iron and steel». New, Iork. 1910.

Spennrath «Chemische und physikalische Prüfung der gebräuchlichen Eisenanstriche». Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses. 245 — 276, 1895.

Rudeloff. «Ueber vergleichende Untersuchungen von Schweisseisen und Flusseisen auf Widerstand gegen Rosten». Mitteilungen aus den Königl. Techn. Versuchsanstalten. № 20, 83 — 205, 1902.

K r ö h n k e. «Ueber Schutzanstriche eiserner Röhren» Leipzig, 1910.

между Fe и упомянутыми веществами можно судить по слѣдующимъ даннымъ Либрейха и Шпицера.

Элементы			ε
Zn O	KCl, H ₂ SO ₄	Fe	+ 0,150 вольтъ.
Pb CO ₃	KCl, H ₂ SO ₄	Fe	+ 0,095 "
Pb ₃ O ₄	KCl, H ₂ SO ₄	Fe	+ 0,075 "
Fe ₂ O ₃	KCl, H ₂ SO ₄	Fe	+ 0,090 "

Потенціалы того же порядка возникаютъ также при пользованіи настоящими продажными красками. Къ этому слѣдуетъ добавить, что, по даннымъ тѣхъ же авторовъ, краски, нанесенныя въ нѣсколько слоевъ болѣе вредятъ металлу, чѣмъ находясь въ одномъ слоѣ.

Возникновеніе коррозіи наблюдалось, напримѣръ, при слѣдующихъ обстоятельствахъ. Послѣ осмотра нѣкотораго котла, комиссія, найдя его вполне исправнымъ, поставила соотвѣтствующіе штемпеля, которые послѣ этого были обведены цвѣтными кружками съ тою цѣлью, чтобы штемпеля всегда могли быть легко найдены. Черезъ 4 года котлы были насквозь проѣдены ржавчиной какъ разъ на мѣстѣ, гдѣ красовались от-мѣтки объ ихъ прекрасномъ состояніи что очевидно случилось подъ вліяніемъ дѣйствія гальванической пары образовавшейся изъ желѣза и кружковъ краски.

Болѣе надежными являются краски, содержащія пассивирующія вещества; такъ Либрейхъ и Шпицеръ указываютъ на успѣшные результаты введенія въ краски щелочныхъ веществъ, о природѣ которыхъ они не сообщаютъ въ цитированной статьѣ. Еще болѣе благопріятно можетъ быть присутствіе въ краскахъ солей хромовой кислоты, какъ было указано, энергично пассивирующей желѣзо.

Явленіе коррозіи не устраняется также при покрытіи металловъ слоемъ лака, что было констатировано Уокеромъ и Левисомъ ¹⁾, въ результатѣ изслѣдованія консервныхъ коробочекъ изъ бѣлой жести, въ которыхъ были укупорены фрукты. Жестъ, покры-

¹⁾ Walker and Lewis Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1, 754, 1909.

тая извнутри лакомъ изъ масла съ копаллемъ, очень быстро проржавѣла на тѣхъ мѣстахъ, которыя при выдѣлкѣ коробки были согнуты и потому отчасти освободились отъ лака. Для выясненія причинъ коррозиі были произведены электрохимическія изслѣдованія въ растворѣ хлористаго калия, обнаружившія значительную разность потенциаловъ между чистымъ и покрытымъ лакомъ металломъ. Благодаря разности потенциаловъ въ цѣпи возникалъ значительный токъ, который могъ быть измѣренъ при помощи кулометра. Очевидно, что лакъ, не изолируя металлъ въ достаточной степени, въ то же время мѣняетъ его потенциалъ, причемъ это вліяніе свойственно также слѣдующимъ кроющимъ веществамъ, расположеннымъ въ порядкѣ убывающаго дѣйствія: льняная олифа, копалльскій лакъ, коллодій, сургучъ и асфальтъ. Только лишь парафинъ при тщательной работѣ хорошо предохранялъ желѣзо отъ коррозиі.

3) Устраненіе воздуха изъ жидкостей, омывающихъ металлы.

Для достиженія этой цѣли предложенъ цѣлый рядъ мѣръ, практическое значеніе которыхъ не всегда достаточно выяснено; однимъ изъ примѣровъ такихъ методовъ можетъ служить прибавленіе къ водѣ древеснаго угля¹⁾, поглощающаго воздухъ, желѣзныхъ опилокъ и другихъ легко окисляющихся веществъ²⁾ и т. д.

4) Пассивированіе металла.

Пассивированіе легко достигается прибавленіемъ щелочей и солей хромовой кислоты къ водѣ, омывающей данный металлъ или нагрѣваніемъ сухого металла

1) Heyn und Bauer loc. cit. 26, 2, 1908. Iorissen, Cbl. 1908 г., 2, 207. Hechel, Journ. Frankl. Inst., 165, 449. Wigersma, Chem. Cbl., 1908 г., 2, 207.

2) По мнѣнію К. К. Блахера много органическія вещества различныхъ водъ могутъ предохранять котлы отъ коррозиі, восстанавливая кислородъ, въ случаѣ если онъ не содержитъ оксидовъ, гумусовыхъ кислотъ и какихъ-либо энергичныхъ катализаторовъ. См. К. Блахеръ, loc. cit., а также «Труды 43 Съѣзда уполномоченныхъ и инженеровъ международнаго союза обществъ для надзора за паровыми котлами въ Москвѣ въ 1913 г.» стр. 101—116. Москва, изд. общ. для надз. за пар. к.

до 600° — 700° , причемъ желѣзо покрывается плотнымъ слоемъ Fe_3O_4^1).

5) Электрохимическіе способы.

Къ чисто-электрохимическимъ способамъ относятся два слѣдующихъ пріема, оба примѣняемые съ большимъ успѣхомъ ²⁾).

а) Предохраняемый металлъ соединяется при помощи проводника съ пластинками изъ болѣе электроотрицательнаго металла: такъ, для предохраненія желѣзныхъ котловъ употребляются цинковыя пластинки, а для мѣдныхъ или латунныхъ холодильниковыхъ трубъ—цинковыя или желѣзныя. Послѣднія представляютъ большія выгоды, такъ какъ желѣзо, обладая меньшимъ эквивалентнымъ вѣсомъ ($\text{Fe} = 28$; $\text{Zn} = 32,7$) меньше расходуется при работѣ получающихся элементовъ. То, что этотъ электрохимическій способъ весьма цѣлесообразенъ совершенно ясно слѣдуетъ изъ многочисленныхъ опытовъ и, между прочимъ, изъ экспериментовъ Бенгоуга и Джонса, результаты которыхъ представлены на таблицѣ № 23.

При разсмотрѣніи приведенныхъ чиселъ становится понятнымъ, почему разбираемый способъ получилъ широкое примѣненіе, въ особенности, для предохраненія котловъ и латунныхъ холодильниковыхъ трубъ англійскаго и американскаго флота.

в) Большое значеніе для предохраненія металловъ отъ коррозіи имѣетъ также, такъ называемый, способъ Кэмберленда ³⁾, который заключается въ томъ, что предохраняемый металлъ соединяется съ отрицательнымъ полюсомъ динамо-машины и служить, такимъ образомъ, катодомъ въ нѣкоторой электролитической ваннѣ, анодомъ которой является желѣз-

¹⁾ См. Отдѣлъ о «Пассивности», а также: Weigel, Stahl und Eisen **28**, 957 и 1022.

²⁾ Bengough, loc. cit. отчеты United States Navy Department, Engineering, 1913 г. (I), 366.

Philip. Chem. Ztg. **35**, 484, 1911.

³⁾ Bengough, loc. cit. 340. Engineering 1913 г. (I), 534. См. также Diegel, loc. cit.

Таблица № 23.

	Латунь	Желѣзо	Латунь	Желѣзо	Латунь	Желѣзо
Въ нач. оп. —	24,1859	28,8052	21,1240	11,6890	22,3108	10,0216
— 7 дн.	24,1859	12,520	21,1035	11,5816	22,2740	9,8750
Потеря.	—	0,2850	0,0185	0,1074	0,0368	0,1466
Вѣсъ пла- стинки. 14	24,1859	12,3040	21,0910	11,4640	22,2360	9,6570
Общ. потеря. —	—	0,5012	0,0310	0,2250	0,0748	0,3646
	Замкнуто.		Незамкнуто.		Незамкнуто.	

ная или цинковая пластинка. При дѣйствиі тока, стремленіе катоднаго металла перейти въ растворъ, т. е. окислиться, непрестанно парализуется, причемъ для успѣха дѣла вполне достаточны токи очень малой плотности, напримѣръ — 2 ампера на 1000 кв. фут. ¹⁾).

ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

Заканчивая главу о гальвано-коррозиі, пересмотримъ еще разъ тѣ окончательные итоги, къ которымъ насъ привело примѣненіе электрохимическихъ ученій къ вопросу о коррозиі металловъ.

Несомнѣнно, что электрохимія въ своемъ непрерывномъ развитіи проложила опредѣленные пути въ томъ хаосѣ нагроможденныхъ и перепутанныхъ матеріаловъ, которымъ представляется вопросъ о коррозиі металловъ.

Несомнѣнно, что электрохимія опредѣленно отмѣтила тѣ типическіе случаи, когда металлическимъ сооруженіямъ грозитъ болѣе или менѣе вѣроятная гибель, и указала на средства, которыми можно предотвратить надвигающуюся опасность.

Но несомнѣнно также и то, что жизнь металловъ протекаетъ среди столь причудливыхъ сочетаній противорѣчивыхъ условій, что, по крайней мѣрѣ, въ настоящее время мы не имѣемъ въ распоряженіи такихъ общихъ формулъ, которыя бы могли точно предопредѣлить судьбу любого сооруженія на основаніи небольшого числа опредѣленныхъ предпосылокъ.

Вопросъ о приложеніи электрохиміи къ изслѣдованію явленія коррозиі находится теперь въ такой стадіи развитія, когда достаточно достовѣрное сужденіе можетъ быть произнесено лишь о какомъ-либо вполне опредѣленномъ комплексѣ металловъ, находящемся въ соприкосновеніи съ опредѣленною средою, да и то при условіи изученія *ad hoc* электрохимическихъ свойствъ этой системы.

¹⁾ См. также: Рутковскій, Морской сборникъ СССР т. № 2, 185., 1904 г.

Но во всякомъ случаѣ, изъ всѣхъ выводовъ наиболѣе несомнѣннымъ является тотъ, что при сооруженіи цѣнныхъ и сложныхъ подземныхъ, подводныхъ и надземныхъ металлическихъ построекъ и аппаратовъ, электрохимическія изслѣдованія металловъ, въ связи съ условіями среды, должны быть столь же обязательны, какъ нынѣ повсюду принятыя испытанія физическихъ свойствъ строительныхъ матеріаловъ и ихъ химическій анализъ.

III. Электро-коррозія.

Развитіе электрическихъ желѣзныхъ дорогъ въ современныхъ городахъ создало въ ряду факторовъ коррозиіи еще одинъ новый — блуждающіе подземные токи. Какъ извѣстно, постоянный электрический токъ приводящій въ дѣйствіе моторы трамваевъ, возвращается къ электрической станціи по рельсамъ, обычно лежащимъ неизолированными въ землѣ. Если бы электропроводность рельсъ была безконечно велика по сравненію съ почвой или, наоборотъ, если бы сопротивление первыхъ было безконечно мало по сравненію съ сопротивленіемъ послѣдней, то электрический токъ слѣдовалъ исключительно по самимъ рельсамъ, не имѣя возможности проникнуть въ изолирующую среду. Но по имѣющимся экспериментальнымъ даннымъ, удѣльное сопротивление почвы колеблется отъ 60 до 1000 омовъ, а удѣльное сопротивление желѣза равно въ среднемъ 0,1---0,12-омъ, и, такимъ образомъ, почвы городовъ вовсе не являются абсолютными изоляторами по сравненію съ желѣзомъ, но только болѣе или менѣе дурными проводниками. Разница между электропроводностью рельсъ и почвы, кромѣ того, можетъ нѣсколько уменьшиться благодаря недостаточно тѣсному соприкосновенію отдѣльныхъ рельсъ, что сильно увеличиваетъ общее сопротивление и т. д. Поэтому, по закону распредѣленія токовъ часть ихъ направляется чрезъ почву, образуя, такъ называемые, блуждающіе токи.

Представимъ себѣ а-priori тѣ процессы, которые могутъ возникнуть при прохожденіи токовъ чрезъ какой-либо металлическій предметъ, находящійся въ почвѣ. Обычная, содержащая растворы солей почва городовъ, по своему отношенію къ гальваническому току, является проводникомъ второго рода, и поэтому металлы, зарытые въ землю, можно разсматривать, какъ электроды, погруженные въ нѣкоторый растворъ электролита. Если мы представимъ себѣ для простоты картины нѣкоторую металлическую пластинку, лежащую въ почвѣ такимъ образомъ, что силовыя линіи, по которымъ слѣдуетъ блуждающій токъ направлены вертикально къ пластинкѣ, то она является двухъ-полюснымъ электродомъ, одна плоскость, котораго будетъ служить катодомъ, а противоположная анодомъ, т.-е. въ этомъ случаѣ, одна сторона подвергнется анодному, а другая катодному поляризованію. Такъ какъ дальнѣйшія явленія при электролизѣ въ значительной степени будутъ зависѣть отъ природы металла, то я долженъ оговориться, что въ дальнѣйшемъ рѣчь будетъ итти исключительно о желѣзѣ, которое, находясь въ почвѣ въ видѣ трубъ водопроводной сѣти, или въ видѣ скелета желѣзо-бетонныхъ построекъ, является наиболѣе-угрожаемымъ со стороны блуждающихъ токовъ.

Электро-коррозія желѣзныхъ трубъ.

Катодное поляризованіе желѣза не можетъ непосредственно причинить какого-либо вреда желѣзу, такъ какъ единственнымъ матеріальнымъ измѣненіемъ при катодномъ процессѣ въ почвѣ можетъ быть выдѣленіе водорода, но зато анодный процессъ протекаетъ значительно разнообразнѣе.

Желѣзо, какъ было описано выше, принадлежитъ къ полурастворимымъ металламъ и, въ зависимости отъ этого, участвуетъ въ анодныхъ процессахъ по слѣдующимъ двумъ основнымъ схемамъ.

1) Анодный процессъ протекаетъ за счетъ растворенія желѣза по уравненію: $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Въ такомъ случаѣ, соотвѣтствующемъ активному состоя-

нію желѣза, раствореніе его, согласно теоріи, можетъ начинаться при любыхъ величинахъ силы тока, такъ какъ переходъ желѣза въ іонное состояніе есть процессъ, протекающій самопроизвольно при указанныхъ условіяхъ въ силу положенія активного желѣза въ рядѣ напряженій. Поэтому всякое содѣйствіе электрическаго тока лишь увеличиваетъ количественно скорость растворенія анода.

Какъ было указано выше, при анодномъ поляризованіи въ присутствіи пассивирующихъ веществъ желѣзо переходитъ постепенно въ пассивное состояніе, если этому содѣйствуютъ окружающія условія, и тогда становится нерастворимымъ анодомъ.

2) Если желѣзо находится въ пассивномъ состояніи, то анодный процессъ состоитъ исключительно въ выдѣленіи газообразныхъ аніоновъ, главнымъ образомъ кислорода, и совершенно безвреденъ для металла. Къ тому же, процессъ становится возможнымъ исключительно при наличности болѣе сильныхъ токовъ, способныхъ преодолѣть электродвижущую силу возникающаго на анодѣ кислороднаго полуэлемента.

Кромѣ того, желѣзо можетъ находиться въ нѣкоторомъ полуактивномъ состояніи, приближающемся количественно то къ одному, то къ другому типичному состоянію.

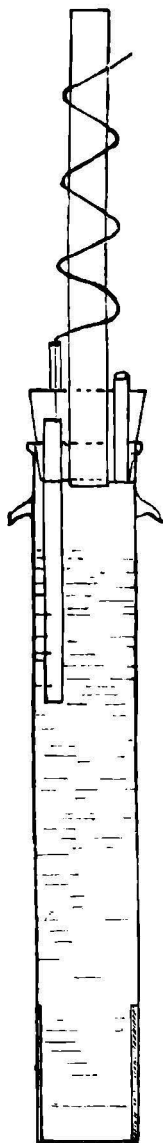
Изъ двухъ теченій аноднаго процесса въ почвѣ наиболѣе желательнымъ, конечно, является второй, безвредный для подземныхъ сооружений, но, къ сожалѣнію, какъ разъ свойства почвы не могутъ содѣйствовать пассивному состоянію желѣза, главнымъ образомъ потому, что въ ней находятся въ большомъ количествѣ хлориды и другія соли, а также углекислота. Количество этихъ веществъ, конечно, сильно варьируетъ въ различныхъ мѣстностяхъ, въ зависимости отъ чего измѣняются анодныя свойства желѣза. Какъ бы то ни было вѣрнѣе всего принять, что, въ громадномъ большинствѣ случаевъ, анодный процессъ будетъ заключаться въ раствореніи, слѣдовательно, въ разбѣданіи желѣза, къ чему приводятъ непосредственные лабораторные опыта Га б е р а и его сотрудниковъ.

Въ связи съ этимъ возникаетъ вопросъ, всякій ли

токъ въ дѣйствительности будетъ разъѣдать желѣзо или ему необходимо имѣть нѣкоторую предѣльную величину, ниже которой его дѣйствіе будетъ равняться нулю. Какъ это было сказано выше, анодный процессъ въ данномъ случаѣ для активного желѣза не требуетъ исполнѣ опредѣленнаго минимума, но зато для выдѣленія водорода на катодѣ требуется нѣкоторая разность потенциаловъ, способная преодолѣть противодѣйствіе тока поляризаціи, обусловленнаго возникновеніемъ водороднаго электрода. Но по всей вѣроятности этотъ водородный электродъ не можетъ дать сколько-нибудь значительной электродвижущей силы поляризаціи, такъ какъ водородъ, по мнѣнію Габера, долженъ окисляться кислородомъ почвы, который, слѣдовательно, постоянно устраняетъ катодную поляризацію, т.-е. является деполяризаторомъ.

Принявъ, такимъ образомъ, что желѣзу въ почвѣ часто свойственно активное состояніе, представимъ себѣ въ числовыхъ величинахъ ту степень ущерба, которую могутъ причинить блуждающіе токи. Извѣстно, что амперъ-часъ электричества растворяетъ на анодѣ 1,1 граммъ желѣза; поэтому при прохожденіи тока плотностью въ 0,1 амперъ на квадратный метръ, что неоднократно констатировалось Габеромъ въ почвѣ Страсбурга и Карлсруэ, въ продолженіе года долженъ перейти въ растворъ слой желѣза толщиной въ 0,13 миллиметровъ, принимая, что въсь литра желѣза въ среднемъ равенъ 7,5 килограммъ. Токъ, плотностью въ нѣсколько сотыхъ ампера, обычно наблюдаемый Габеромъ, можетъ, слѣдовательно, круглые сутки въ продолженіе многихъ лѣтъ течь черезъ желѣзо, не причиняя ему значительныхъ поврежденій.

Къ такимъ оптимистическимъ выводамъ насъ приводитъ то представленіе, что желѣзо растворяется по всей поверхности равномерно. Иное будетъ, если мы представимъ себѣ теперь, что большая или меньшая часть трубы потеряетъ способность растворяться, будучи покрыта изолирующимъ слоемъ, пассивной пленкой, красками, асфальтомъ или какими-либо другими предохранительными матеріалами, тогда силовые линіи, по которымъ слѣдуетъ токъ, сгустятся на



обнаженныхъ участкахъ желѣза, которое, слѣдовательно, подвергнется дѣйствию тока значительно большей плотности и соотвѣтственно этому потерпитъ болѣе глубокое мѣстное изъязвленіе.

Не менѣе опаснымъ для трубъ является мѣстное увеличеніе электропроводности данного участка почвы, благодаря чему въ этомъ пунктѣ возникаютъ болѣе сильныя токи, вызывающіе мѣстную коррозію.

Кромѣ того, необходимо принять во вниманіе, что даже непродолжительное дѣйствіе блуждающаго тока можетъ вызвать серьезныя послѣдствія, если въ результатѣ электролитическаго растворенія желѣза на трубѣ образуются пятна ржавчины, которая, какъ было указано, обусловливаетъ возникновеніе гальвано-коррозіи.

Таковы въ главныхъ чертахъ всѣ апріорныя соображенія, которыя могутъ служить путеводной нитью при практическомъ изученіи электро-коррозіи.

Наиболѣе цѣннымъ матеріаламъ въ этой области мы обязаны работамъ Габера, Гольдшмита и Лизэ ¹⁾, изучавшихъ явленія подземнаго электролиза, пользуясь вышеизложенными теоретическими предпосылками. Для выполненія этой сложной и новой задачи имъ пришлось приспособить къ случаю существующіе типы электрохимическихъ измѣритель-

¹⁾ *Haber und Goldschmidt und Liese*, Zeit. Elektr. 12, 49 и 829, 1906 г. Journ. Gasbeleuchtung und Wasser-Versorgung, 49, 637, 1906 г. См. также. *Dundley*, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 247. (корр. газовыхъ трубъ.) *Freund*, Zeit angew. Chem., 1904 г: 45. *Rinek* ibidem, 17, 517 и 518. *Hombuechen*, loc. cit. *Ericson*. Unperground electrolysis in Chicago. El. World, 58, 1342. 1911 г.

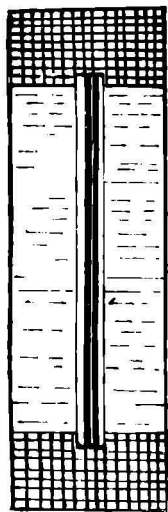
ныхъ приборовъ. Такъ, при своихъ изслѣдованіяхъ они пользовались, во-первыхъ, измѣрительнымъ электродомъ особаго типа и, во-вторыхъ, специальнымъ кулометромъ. Измѣрительный электродъ, изображенный на рисункѣ № 19, былъ сконструированъ слѣдующимъ образомъ.

Въ стеклянномъ цилиндрѣ, длиною въ 25 сант. и 4—5 сант. шириною, внизу вставлена глиняная діафрагма, приклеенная смолянымъ клеемъ. Другой конецъ цилиндра закупоренъ резиновой пробкой съ тремя отверстіями. Черезъ среднее отверстіе проходитъ деревянная палочка, длиною въ метръ, служащая ручкою. Черезъ второе отверстіе проходитъ толстоѣнная капиллярная трубка, обычно запирающаяся каучукомъ съ зажимомъ. Черезъ третью входитъ амальгамированная цинковая палочка съ припаянной мѣдной, изолированной проволочкою. Полуэлементъ наполняется пастой изъ кристалловъ и раствора цинковаго купороса; ϵ_c этого электрода — 1,096 вольтъ ¹⁾.

При измѣреніяхъ въ самой почвѣ, электродъ включался вмѣстѣ съ изслѣдуемымъ участкомъ трубы въ цѣпь, и электродвижущая сила такого элемента измѣрялась обычнымъ компенсаціоннымъ способомъ, при чемъ контактъ съ испытуемою трубою устанавливался при помощи остраго стального стержня, плотно прижимаемаго къ ней. Зная электродвижущую силу цинковаго электрода можно было, такимъ образомъ, находить электродный потенциалъ даннаго участка трубы.

Устройство кулометра видно изъ рисунка № 20.

Онъ состоитъ изъ двухъ серебрянныхъ или мѣдныхъ пластинокъ длиною въ 11 сант., находящихся



Черт. 20.

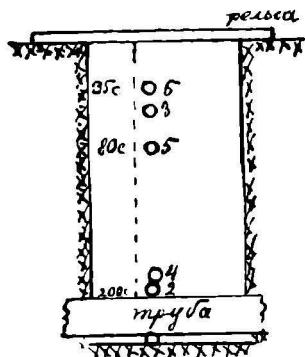
¹⁾ ϵ_c — есть электродвижущая сила электрода, измѣренная по каломельному нормальному электроду см. № 1 стр. 18.

въ контактѣ между собою. Пластинки помѣщены въ узкое пространство, ограниченное пергаментной бумагой и заполненное насыщеннымъ растворомъ соотвѣтствующихъ солей: пастою изъ насыщеннаго раствора мѣднаго купороса и кристалловъ той же соли съ небольшимъ количествомъ алкоголя и сѣрной кислоты, въ случаѣ мѣдныхъ электродовъ и пастою изъ уксуснокислаго серебра въ случаѣ серебряныхъ электродовъ. Концы пластинокъ заправлены въ эбонитовый зажимъ, а все закрѣплено въ деревянной рамѣ, заполненной землею. Ширина помѣщенія, занятая пластинками и растворомъ, была сдѣлана возможно меньше съ тою цѣлю, чтобы общее сопротивленіе кулометра, по возможности, не отличалось отъ сопротивленія вытѣсняемой имъ земли. Это было необходимо, такъ какъ въ противномъ случаѣ черезъ кулометръ протекалъ бы токъ иной силы, чѣмъ обычно проходящій черезъ тотъ же слой земли, и измѣренія теряли бы свой смыслъ. Лабораторныя испытанія показали, что эта цѣль была вполнѣ достигнута, и, практически, введеніе кулометра въ ящикъ съ землею не измѣняло ея электропроводности.

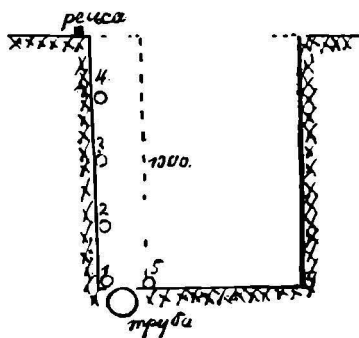
Описываемый кулометръ есть по существу обращеніе обыкновеннаго мѣднаго кулометра. Какъ извѣстно, этотъ послѣдній состоитъ изъ мѣднаго анода, который, растворяясь, вводитъ токъ въ растворъ электролита, проходя черезъ который токъ поступаетъ на мѣдный катодъ и покидаетъ кулометръ. Въ случаѣ кулометра Габера, токъ сначала поступаетъ въ электролитъ, затѣмъ осаждаетъ мѣдь (или Ag .) на первой пластинкѣ, растворяетъ вторую пластинку и черезъ электролитъ выходитъ изъ прибора. По увеличенію вѣса первой пластинки — катода и уменьшенію второй — анода, въ концѣ опыта можно было судить о количествѣ электричества, прошедшаго черезъ приборъ. Если вставить между металлическими пластинками изолирующую слюдяную пластинку и соединить ихъ мѣдной проволокой черезъ чувствительный амперметръ, то возможно было измѣрять также силу тока въ данномъ участкѣ земли.

Съ помощью описанныхъ приборовъ Габеръ и его

сотрудники произвели цѣлый рядъ изслѣдованій въ Страсбургѣ и Карлсруэ, при чемъ измѣренія производились, какъ въ ночное время при отсутствіи трамвайнаго движенія и, слѣдовательно блуждающихъ токовъ, такъ и днемъ. При ночныхъ измѣреніяхъ съ помощью измѣрительнаго электрода были опредѣлены потенціалы равновѣсія желѣзныхъ трубъ, которые мало зависѣли отъ положенія измѣрительныхъ электродовъ и колебались около величины—0,46 по цинковому электроду или около $e_c = -0,64$ вольта. При дневныхъ измѣреніяхъ, электродвижущая сила



Черт. 21.



Черт. 22.

измѣряемыхъ поляризующихся электродовъ сильно варьировала въ зависимости отъ мѣста нахожденія цинковаго полуэлемента, такъ какъ измѣрительные приборы регистрировали также ту разность потенціаловъ (паденіе потенціала), которая создавалась блуждающимъ токомъ на протяженіи между даннымъ участкомъ трубы и измѣрительнымъ электродомъ. Отсюда слѣдуетъ, что по способу Габера изъ ряда измѣреній можно было опредѣлять поверхности равнаго потенціала въ почвѣ и находить направленіе токовъ. Еще болѣе плодотворнымъ было примѣненіе кулометра, показывавшаго силу тока въ различныхъ участкахъ. Въ качествѣ примѣра приведу извлеченія изъ прото-

коловъ для 3-хъ рядовъ измѣреній на участкахъ, гдѣ трубы находились въ хорошемъ состояніи и на участкахъ съ насквозь проржавѣвшими трубами. Прилагаемые чертежи №№ 21, 22 и 23 показываютъ тѣ положенія, въ которыхъ находились измѣрительные приборы по отношенію къ трубѣ и рельсамъ (мѣстонахожденіе измѣрительнаго электрода означено кружечками съ цифрами).

I.

Ночное измѣреніе (см. черт. 21).

Труба по отношенію къ рельсѣ:

въ 12 часовъ— $\pm 0,03$ в.
12 ч. 50 мин.— $\pm 0,03$ в.

Труба по отношенію къ измѣряемому электроду:
въ положеніяхъ:

2) $\pm 0,41$.
6) $\pm 0,47$.

Дневное измѣреніе.

Труба по отношенію къ рельсу—1,5 вольтъ.

Потенціалъ между трубою и измѣрительн. электрод.

1) $\pm 0,15$ (въ среднемъ); 2)— $\pm 0,09$.

Паденіе потенціала по вертикали:

Между измѣряемымъ электродомъ 2) и 3) отъ—
0,18 до—0,28 в.

Сила тока отъ 0,02 до 0,10 миллиамперъ.

Положительный токъ направленъ отъ рельсы къ трубѣ. *Трубы найдены неведимыми.*

II.

Дневное измѣреніе (см. черт. 22).

Потенціалъ между трубою и рельсою—1,0; между трубою и электродомъ въ положеніи 1)— $\pm 0,38$.

Электродъ въ положеніи 2)—0,2; въ положеніи 3)—0,36; въ положеніи 4)—0,5 вольтъ.

Сила тока по амперметру отъ 0,01 до 0,03 миллиамперъ. Трубы найдены невредимыми.

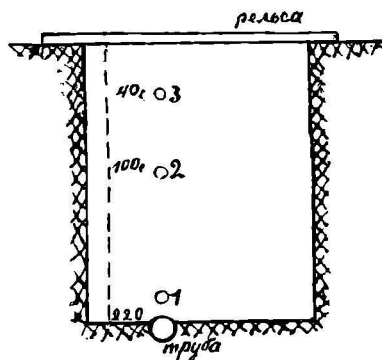
Ночное измѣреніе.

Потенціалъ между трубою и рельсою — 0; между трубою и электродомъ — $+0,48$; между электродомъ 2), 4) — 0.

Направленіе положительнаго тока отъ рельсы къ трубѣ.

IV.

Потенціалъ между трубою и рельсою — $+4,5$; между трубою и электродомъ вблизи трубы: въ первый



Черт. 23.

день — $+0,89$, другой день — $+1,07$. (См. черт. 23).

Вертикальное паденіе:

Потенціалъ между электродомъ въ 1) и измѣряемымъ электродомъ въ пунктахъ:

2) (первый день), $+1,36$, (другой день) — $+1,52$
 3) » » — $+1,69$ » » — $+1,85$

Потеря въ вѣсъ кулометра на анодѣ — 0,0809 граммъ серебра; увеличеніе на катодѣ — 0,0821 грам. Отсюда, сила тока равна 1,35 миллиамперъ. Сопротивленіе кубическаго метра почвы на глубинѣ одного метра

67,5 — 47,4 ом., въ то время какъ на глубинѣ 2,15 м. сопротивление достигало 135 омъ.

Трубы пункта IV оказались совершенно разъѣденными и грозящими мѣстнымъ прорывомъ, что можно предвидѣть на основаніи электрохимическихъ измѣреній, обнаружившихъ на указанномъ участкѣ сравнительно очень большую силу блуждающихъ токовъ. Объясненіе этому послѣднему факту можно видѣть въ томъ, что почва въ данномъ участкѣ пріобрѣла значительную электропроводность отъ присутствія большого количества соли, которой посыпалася въ зимнее время земля возлѣ стрѣлки, приходившейся какъ разъ на описываемомъ мѣстѣ. Возможно также, что въ данномъ случаѣ имѣли значеніе активирующія свойства NaCl.

Такимъ образомъ, изслѣдованія Габера и сотрудниковъ съ несомнѣнностью показали, что блуждающей токи могутъ быть причиною коррозіи трубъ, но вопросъ о томъ, насколько часто возникаетъ электрокоррозія, является пока еще не достаточно выясненнымъ, такъ какъ по самому существу дѣла очевидно, что онъ можетъ быть разрѣшенъ лишь путемъ несравненно болѣе многочисленныхъ и широко-поставленныхъ изысканій.

Мѣры, которыя могутъ быть приняты для борьбы съ электро-коррозіей могутъ быть двоякаго рода.

1) Предохраненіе трубъ изолирующими веществами, краскою, лакомъ, асфальтомъ, джутовыми прокладками и т. д.

Относительно цѣлесообразности этихъ мѣръ можно говорить все то-же, что уже было сказано въ отдѣлѣ о гальвано-коррозіи, причемъ главнымъ недостаткомъ всѣхъ подобныхъ предохранительныхъ средствъ является — слѣдующее обстоятельство: при обнаженіи желѣза даже на небольшихъ участкахъ вслѣдствіе всегда возможнаго мѣстнаго разрушенія кроющихся веществъ, могутъ возникнуть вышеописанные процессы мѣстнаго разъѣданія.

2) Устраненіе разности потенциаловъ между рельсами и трубами путемъ металлическаго соединенія первыхъ съ послѣдними.

Этотъ способъ, очень хорошій по идеѣ, при своемъ

осуществленіи встрѣчается съ цѣлымъ рядомъ практическихъ затрудненій, въ результатъ чего, по мнѣнію Габера, полное устраненіе разности потенциаловъ представляетъ проблематичнымъ.

3) Значительную пользу можетъ оказать хорошее изолированіе самихъ рельсъ.

Такимъ образомъ очевидно, что вопросъ о борьбѣ съ электро-коррозіей ставитъ на очередь рядъ задачъ, относящихся къ области электротехники.

Желѣзо-бетонъ.

Изъ другихъ сооружений, могущихъ страдать отъ электро-коррозіи, слѣдуетъ отмѣтить желѣзо-бетонъ. Какъ показали опыты Берндта и многихъ другихъ ¹⁾, желѣзный скелетъ желѣзо-бетона сильно страдаетъ отъ прохожденія постоянного тока, причемъ части служащія анодами покрываются ржавчиною, что вызываетъ дальнѣйшее разрушеніе всей массы.

Что же касается предохранительныхъ мѣръ по отношенію къ желѣзо-бетону, то этотъ вопросъ находится еще въ состояніи разработки ²⁾.

Съ точки зрѣнія общей теоріи коррозии представляется цѣлесообразнымъ пользоваться возможно менѣе сырымъ бетономъ и не допускать его дальнѣйшаго увлажненія, такъ какъ сырой бетонъ обладаетъ большею электропроводностью и, слѣдовательно, скорѣе разѣдается токомъ. Кромѣ того, значительную пользу можетъ оказать большее содержаніе щелочей, напимѣръ, свободной извести въ бетонной массѣ, обуславливающее пассивированіе желѣза. Крайне желательно также возможно меньшее содержаніе хлора, а также отсутствіе трещинъ въ бетонѣ, пропускающихъ воздухъ во внутренніе его участки ³⁾.

1) Berndt, Electrotechn. Zeit. 1913 г., 131. Lubowsky Zeit. Elektr. 19, 931, 1913.

2) Cp. Magnussen and Smith, «Electrolytic corrosion in reinforced concrete», Electrician, 67, 704.

3) Cp. также Burgess, El. World, 54, 827. Turner, El. Zeit. 33, 250.

Процессы въ желѣзо-бетонѣ съ химической точки зрѣнія разсмотрѣны въ трудѣ Rohland'a; «Der Portlandzement vom phys. chem. Standpunkte». Leipzig. 1903 г.

Заключение.

Теоретическія соображенія, лабораторныя эксперименты и измѣренія, произведенныя въ самой почвѣ, не оставляютъ сомнѣній въ томъ, что блуждающіе токи могутъ быть чрезвычайно вредными для подземныхъ металлическихъ сооружений ¹⁾. На основаніи тѣхъ же данныхъ видно, что, въ количественномъ отношеніи, вредное дѣйствіе тока сильно различается въ зависимости отъ условій, причемъ наиболѣе гибельное дѣйствіе проявляется въ томъ случаѣ, когда силовыя линіи тока сосредоточиваются на небольшихъ участкахъ сооружений по причинѣ мѣстныхъ поврежденій изолирующаго матеріала или пассивирующей пленки, а также мѣстнаго увеличенія электропроводности окружающей среды.

Но насколько часто проявляется разрушительное дѣйствіе электро-коррозиі, и сколь велико ея значеніе въ ряду другихъ видовъ коррозиі на это можно было бы отвѣтить только на основаніи *статистическихъ* данныхъ полученныхъ въ результатѣ систематическихъ изслѣдованій, несравненно болѣе многочисленныхъ чѣмъ тѣ, которыя были совершены къ настоящему времени.

¹⁾ Блуждающіе токи могутъ оказывать большее или меньшее дѣйствіе на цѣлый рядъ другихъ сооружений напимѣръ, паровые котлы (см. Rudeloff, Electricität als Rostungsursache bei Dampf-Kesseln. Mitteilungen a. d. Praxis des Dampf-Kessel und Dampfmaschinenbetriebs. 1913 г.), но изслѣдованіе подобныхъ вопросовъ находится еще въ самомъ зачаточномъ состояніи

Сканувала Верещак Т.Б.

НБ
УДМУТ
(ПБТ)