

В. А. КИСТЯКОВСКИЙ

О НЕКОТОРЫХ ГИПОТЕЗАХ И ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ КОЛЛОИДО-ЭЛЕКТРОХИМИИ

«Формой развития естествознания, поскольку оно мыслит, является гипотеза. Открывается новый факт, делающий непригодным прежний способ объяснения относящихся к той же самой группе фактов. С этого момента возникает потребность в новых способах объяснения, опирающегося сперва только на ограниченное количество фактов и наблюдений. Дальнейший опытный материал приводит к очищению этих гипотез, устраняет одни из них, исправляет другие, пока, наконец, не будет установлен в чистом виде закон».

(Фридрих Энгельс. «Диалектика природы»)

Излагаются гипотезы и закономерности, применяемые в коллоидо-электрохимии. В новой дисциплине изучается та область знания, в которой тесно переплетаются коллоидные и электрохимические понятия и явления. Сюда относится учение о коррозии металлов (коррозиология), учение об электрокристаллизации металлов и учение о трансмутации не наэлектризованной материи в наэлектризованные коллоидные частицы и в ионы. К гипотезам коллоидо-электрохимии прежде всего относится предположение о том, что на границах двух фаз в большинстве случаев имеется переходной слой. Сюда примыкает ряд других гипотез. Вторая гипотеза коллоидо-электрохимии трактует об универсальности электрических или электрохимических процессов на границах двух фаз. Сюда примыкает гипотеза о вероятном обширном распространении фотогенетических явлений на тех же границах. К этой группе гипотез примыкают также объяснения для процессов образования и разрушения защитных фильмов на поверхностях металлов.

К закономерностям коллоидо-электрохимии относится правило аддитивности потенциалов при металлических контактах, а также закономерности о числе электрозарядов на коллоидных частицах. Сейчас ведутся работы по выяснению закономерностей электризации ламелл и тонких нитей, а также изучаются солидация фильмов на поверхностях металлов и образование в них коррозионных центров.

Эволюция науки, благодаря накоплению нового обширного фактического материала, благодаря открытию новых гипотез (в понимании Фр. Энгельса), закономерностей и законов и установлению новых теорий, приводит к ее дифференциации на отдельные дисциплины. При дифференциации, т. е. при отделении новых дисциплин можно подметить два предельных случая. В истории науки обще-

известны процессы выделения вполне самостоятельных, вполне оформленных дисциплин, например отделение химии от физики, выделение геологии, разделение биологии на морфологию и физиологию животных и растений, наконец, выделение из физики метеорологии и т. д. Второй случай дифференциации, не претендующий стать «вечным» законом в классификации естествознания, обыкновенно диктовался целесообразностью для данного момента выделения обширного комплекса знаний в отдельную дисциплину. Общеизвестно, например, отделение физической химии от физики и химии. Вновь отделившаяся дисциплина не имела таких строгих контуров, как, например, химия, отделившаяся от физики. Можно привести аналогичные примеры из других областей знания, например, выделение биофизики, биохимии, биогеохимии и т. п. Хотя ни одна из вышеприведенных дисциплин не может претендовать на такую степень «исторической устойчивости», как большие основные научные дисциплины (физика, химия, геология, метеорология и т. п.), однако вряд ли можно сомневаться в пользе их выделения, хотя бы «относительно-временного», в отдельные области для изучения.

Мною предложено выделить в отдельную дисциплину обширный комплекс знаний, в котором коллоидо-химические явления тесно переплетаются с электрохимическими, и назвать эту область знания коллоидо-электрохимией. Сюда отнесены учение о коррозии металлов, учение о взаимоотношениях процессов диспергирования материи и электризации, вплоть до ионообразования, и учение о процессах, обратных коррозии металлов, а именно об электрокристаллизации металлов. Учение о взаимоотношениях диспергирования и электризации затрагивает коренной вопрос о числе зарядов на коллоидных частичках и об электрзарядах на фильмах и ламеллях.

В настоящей статье делается попытка к просмотру некоторых гипотез и закономерностей, применяемых в этой новой дисциплине, в коллоидо-электрохимии (К. Э.). Рассматриваемые в этой статье гипотезы и законы, конечно, не являются достоянием исключительно коллоидо-электрохимии, однако применение одних из них имеет место преимущественно в К. Э., а другие, как, например, гипотеза пограничных пленок, гипотеза солидации фильмов, возникли и оформлены на почве коллоидо-электрохимии.

Основной гипотезой коллоидо-электрохимии является утверждение, что граница двух фаз в большинстве случаев не представляет математической поверхности, по одну сторону которой находится одно вещество, а по другую — другое, а, наоборот, эта граница представляет переходный слой, состоящий или из взаимно проникших, благодаря диффузии, молекул, или из слоя адсорбированных молекул (на границе газов и твердых тел), или из слоя продуктов химических взаимодействий между веществами разных фаз (оксидные, оксидно-адсорбционные и иные пленки) и т. д.

Кажущиеся исключения, — для несмешивающихся жидкостей (на-

пример, ртути и бензола) и для несмачивающих жидкостей на поверхности твердых тел—представляют только предельные случаи, когда гипотеза теряет свое применение. Предельность этих случаев понятна. Достаточно, например, ртуть и бензол нагревать в закрытом сосуде, чтобы уже раньше перехода их в газообразное состояние на границе контакта таких несмешивающихся жидкостей постепенно появился бы слой взаимного проникновения разнородных молекул, что следует из теории непрерывности жидкого и газообразного состояния вещества. То же самое, конечно, имеет место и для случая жидкостей, не смачивающих твердые тела. Прибавлю, что с повышением температуры могут возникнуть не только диффузионные слои, но и слои, образовавшиеся от химического взаимодействия, наступающего в местах контакта между изучаемыми веществами, при повышении температуры.

Выше формулированная общая гипотеза имеет тесную генетическую связь с раньше высказанной Фарадеем гипотезой для объяснения пассивного состояния железа и стали. Эта гипотеза была распространена мной (1907—1909 гг.)⁽¹⁾ с некоторыми видоизменениями и на другие пассивные металлы (магний, хром и т. п.).

Эта гипотеза имеет также генетическую связь с гипотезой о том, что поверхности металлов в воздухе не представляют скопления обнаженных атомов металлов, а покрыты или адсорбционным слоем, или мало заметным глазу слоем окислов (пассивные металлы), или слоем продуктов коррозии (окисленные и закорродировавшие поверхности металлов). Эта гипотеза высказана мной в 1913 г.⁽²⁾ и получила сейчас почти общее признание⁽³⁾.

Второй гипотезой, часто применяемой в коллоидно-электрохимии, является утверждение о том, что происходящие на границах двух фаз физико-химические процессы образования и разрушения переходных слоев (фильмов и ламеллей) связаны с электрическими и электрохимическими процессами. В связи с этой гипотезой и вся область получила название коллоидно-электрохимии.

Как будет показано дальше, при изучении процессов образования и разрушения фильмов на границах двух фаз всегда можно подметить электрические или электрохимические процессы. Сейчас мы позволим себе утверждать, что контактный потенциал на границах двух фаз понятен только при допущении хотя бы тончайшего ультрамикроскопического слоя взаимопроникновения атомов металлов, ибо без взаимопроникновения немислим обмен ионами. Глубина проникновения, конечно, может быть меньше толщины радиуса атома металлов. В связи с этим получается и гипотеза процесса возникновения электричества при трении. Абсолютно гладких поверхностей нет. При трении несомненно совершается процесс диспергирования вещества, связанный с процессом электризации. Согласно этому, стекло и шерсть при взаимном трении электризуются, так как стекло имеет поверхностный слой, который в микроскопических, а может быть, и

в ультрамикроскопических размерах снимается при трении. Амальгамированная кожа при трении также приходит во взаимодействие со стеклом в переходном между ними слое и т. д.

Я не буду здесь останавливаться на электрохимических процессах на границах металлов и электролитов. Они целиком изучаются в электрохимии. Скажу только, что все современные авторы признают существование между металлами и электролитами переходных слоев, в которых разыгрываются электрохимические процессы [Фольмер⁽⁴⁾].

Одним из главных моментов для понимания взаимодействий механических и электрических сил в местах контакта разнородных веществ является изучение общей связи явления диспергирования материи и ее зарядки электричеством. Здесь выдвигается в первую очередь вопрос о числе зарядов на коллоидных частицах, изложенный дальше при перечислении законов коллоидо-электрохимии, и связанный с ним вопрос об электрзарядах на ламеллях и тонких нитях.

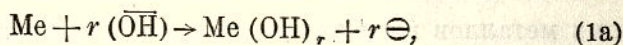
Переходим теперь к гипотезам, предложенным для объяснения процессов образования и разрушения пограничных между двумя фазами пленок. Остановимся только на изучении поверхностей металлических фаз, граничащих с газами и жидкостями.

Образование пленок на границах металлов и газов в условиях, когда металл находится во влажном, пыльном воздухе, вероятнее всего, представляет процесс электрического типа⁽⁵⁾. Поверхность металла (голая), в атмосфере влажного воздуха, при осаждении на ней частиц, заряжающихся электрически при контакте с металлом, становится местом бурно протекающих явлений и мгновенно покрывается пленкой. Доказательством тому служит известный опыт Бриджмена — смачивание ртутью «девственной» поверхности железа и стали [см. также вариант, предложенный мною⁽⁶⁾]. В результате, в зависимости от сродства металла к кислороду, на металлах образуются вышеупомянутые пленки различного типа.

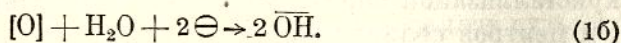
Первая стадия образования оксидных, пассивирующих пленок, при погружении металла в пассивирующий электролит в большинстве случаев (например, для железа и стали) представляет электрохимический процесс. Доказательством тому служит ход пассивации железа. Начавшийся в одном месте процесс пассивации почти мгновенно распространяется по всей поверхности металла; далее — процесс пассивации затухает, как только металл покрывается пленкой. Дальнейшее уплотнение пленки может идти как электрохимическим путем (при анодной поляризации), так и химическим — при воздействии различных реагентов. В полном согласии с вышесказанным находится факт, что при периодических явлениях растворения железа, т. е. автоматически повторяющихся пассивации и активации наблюдается, что процесс пассивации совершается почти мгновенно. Очень характерно, что при этом пассивация совершается одновременно по всей

поверхности металла, что может только произойти за счет электрохимических воздействий, а не химических, ибо невозможно себе представить в данном случае те химические факторы, которые заставили бы процесс пассивации протекать одновременно в различных отдельно лежащих точках поверхности металла.

Таким образом процессы пассивации металлов первоначальными пленками не следует смешивать с образованием высокомолекулярных защитных слоев, как это имеет место во многих работах. Несомненно, что между случаями типичных пассивирующих — электрохимических пленок и химическими пленками имеются переходы. Однако типичная пассивирующая пленка на железе является продуктом электрохимического процесса осаждения на поверхности металла гидроксильных или других пассивирующих ионов. Теория химических покрытий (*Die Bedeckungstheorie*) В. Мюллера (?) в том отношении не выдерживает критики, что по Мюллеру металл, смазанный плотно прилегающим слоем нерастворимой его соли, или окислов, будет также пассивным металлом. Однако это не так, пассивную пленку на металле не удастся создавать механически. Опыт, например, показывает, что механически нанесенная ржавчина не пассивирует, а часто активирует железо. Наглядно представить себе процесс пассивации можно таким образом, что при достижении определенного окислительного потенциала в микротоках де-ля-Рива, вызывающих активное состояние металла, у катода окислительными процессами нацело уничтожается водород, избыточный окислитель резко повышает окислительный потенциал, вместо выделения водорода на катоде происходит поглощение кислорода, а у анода вместо растворения металла наступает процесс выделения гидроксила и образования пленки согласно схеме:



а катодный процесс при пассивации выражается схемой:



[O] обозначает кислород, получаемый от тех окислителей, которые вызывают пассивное состояние металла.

Возникает вопрос, что может служить в качестве пунктов начала пассивации на катоде, т. е. что из себя представляют места катодов в начале пассивации. На это можно ответить, что на любом очищенном металле (железе и его сплавах) в атмосферных условиях имеются следы пленки на его поверхности, которые и будут местами катодов в начале пассивации. Абсолютно чистые однородные поверхности активного железа не должны пассивироваться. Повидимому, этим объясняется факт, наблюдаемый Фрейндлихом, Пачке и Цохером (H. Freundlich, G. Patscheke, H. Zocher), что полученное ими «девственное» же-

лезу не поддавалось пассивированию до соприкосновения с воздухом¹.

Очевидно, что утолщение пассивной пленки при помощи продолжительного действия окислителей может быть, как уже сказано, и химическим процессом. Пассивирующая пленка проницаема для окислителей в ее порах, а анодная поляризация может утолщать пленку процессами, действующими по той же схеме (1а), как и при автоматической пассивации. Усилители пассивации могут, конечно, не только вызвать химические утолщения пленки, но и усилить анодные процессы также по схеме (1а).

Резюмируя сказанное, можно формулировать следующую гипотезу: типичное пассивное состояние металлов (например, железа) вызывается электрохимическими процессами образования пленки на его поверхности, благодаря возникновению на поверхности железа окислительных потенциалов, достаточных для выделения гидроксильных и иных пассивирующих ионов.

Начальная стадия процессов пассивации железа и стали, а, возможно, и других металлов, характеризуется возникновением в местных токах анодных и катодных электрохимических реакций по схемам (1а) и (1б).

Ясное представление о том, что в основе пассивации металлов лежит электрохимический процесс, объясняет большинство своеобразных явлений, наблюдаемых при их растворении, хотя бы, например, открытые мной мотохимические явления и своеобразные случаи периодических явлений. Иначе трудно объяснить, почему при движении хрома в соответствующих электролитах он становится пассивным одновременно по всей своей поверхности. Электрохимическая гипотеза пассивации металлов дает на это совершенно определенный ответ⁽¹⁾.

Активация металлов во влажном воздухе, приводящая к их коррозии, объясняется процессом солидации пассивирующей пленки, покрывающей металл. Процесс солидации во многом аналогичен процессу кристаллизации переохлажденных жидкостей и начинается образованием центров солидации.

Мотохимические и периодические явления, наблюдаемые при субпассивном состоянии железа, объясняются изменениями электрохимических реакций на поверхности металлов у микроанодов и микрокатодов, согласно выше приведенным схемам. Изменения в электрохимических реакциях приводят или к расширению пор в пленках на поверхности металлов, или к почти полному их закрытию при пассивном состоянии.

В области коллоидо-электрохимии зарождается весьма интерес-

¹ «Опыты, действительно, показали, что железное зеркало, защищенное от влияния воздуха, растворяется в пассивирующей азотной кислоте; обратно, железные зеркала, приходившие в соприкосновение с воздухом, оставались неизменными», т. е. пассивировались⁽⁸⁾.

ная гипотеза. Подмечено, что на границах двух тел, там, где происходят механические взаимодействия, приводящие к образованию переходных пленок, где возникают процессы электризации при контакте и ионообмене, где на таких границах совершаются химические взаимодействия, возникают своеобразные явления лучеиспускания при химических превращениях, получившие название фотогенетических процессов. Работами А. А. Ульянова в Коллоидо-электрохимическом институте (КЭИН) установлены своеобразные случаи таких процессов для окисляющихся поверхностей металлов. В научной литературе имеется обширный материал и для других химических процессов на поверхностях различных веществ [см. исследование Рене Одюбер (René Audubert), где собрана литература]. Возникает интересный вопрос: необходима ли химическая реакция для возникновения фотогенетических явлений? не достаточны ли простые физико-химические процессы для их возникновения на границах двух фаз? Иными словами, — не являются ли фотогенетические явления на границах двух фаз универсальным процессом, подобно механическому обмену (образование переходных пленок) и электрическим явлениям, — контактными и электрохимическими процессами?

Переходя к краткому изложению некоторых закономерностей, которые получили свое оформление на почве коллоидо-электрохимии, должно сказать, что изложенные ниже положения вернее называть закономерностями, а не законами. Эти положения не достигли еще той полноты и прецизионности, которых требует термин «закон природы». Последнее объясняется тем, что коллоидо-электрохимия находится еще в начальной стадии развития. Первая, нижеизложенная закономерность — об аддитивных свойствах потенциалов металлов — относится к явлениям, наблюдаемым на границах твердых тел. Согласно гипотезе, такая граница в общем является местом электрических процессов.

Остановимся только на случаях границ двух разнородных металлов и границ металлов и электролитов. Здесь можно формулировать следующую закономерность (1916 г.) ⁽⁹⁾.

Контактные потенциалы на границах металлов суть строго аддитивные величины, а потому они элиминируются в любой замкнутой гальванической цепи. Общая величина контактного потенциала на границе металла складывается как сумма двух величин (ниже обозначены: a , b , c и т. д.): одной — присущей первому металлу (a), и второй — присущей второму металлу (b). Эти величины остаются неизменными для данного металла (при сохранении постоянства условий температуры, давления и т. д.) и не меняются при контакте металла не только с металлами, но и с электролитами.

Для доказательства этой закономерности остановимся только на последнем случае. Фр. Энгельс в знаменитом труде: «Диалектика природы» совершенно точно формулировал положение о том, что контакт металлов не может быть источником гальванического тока.

Фр. Энгельс предвидит современную точку зрения, когда пишет: «Мы никогда не создадим тока при помощи контакта химически безразличных тел, т. е. при помощи собственно контактного электричества». Закономерность, формулированная нами выше, является только следствием, вытекающим из приведенных положений Фр. Энгельса. Даже в случае контакта металла с электролитами контактный потенциал вполне элиминируется. Привожу как доказательство тому выписку из моих работ ⁽⁹⁾:

«Пользуясь предлагаемым нами чтением закона Вольты, можно демонстрировать последнее положение следующей схемой (где Me_1 , Me_2 , Me_3 и т. д. обозначают металлы: a , b , c и т. д. — контактные потенциалы):

$$\begin{array}{c}
 -a \quad | \quad b \quad -b \quad | \quad c \quad -c \quad | \quad d \\
 \\
 Me_1 \quad | \quad \quad Me_2 \quad | \quad \quad Me_3 \quad | \quad \quad \\
 \\
 a \quad | \quad -e \quad \quad \quad e \quad | \quad -d \\
 \\
 \quad \quad \quad Me_5
 \end{array}$$

очевидно, что $E = -a + a - b + b - c + c - d + d - e + e = 0$.

«Если допустить, что в случаях контактов с неметаллическими проводниками, т. е. с проводниками 2-го рода (электролитами), металлы сохраняют присущее каждому из них влияние на величину падения потенциала, тогда получается объяснение для в высшей степени важного, строго установленного, факта, что при измерении э. д. с. любой замкнутой гальванической цепи влияние контактных металлических потенциалов элиминируется, если только вся гальваническая цепь находится при одной и той же температуре.

«Чтобы демонстрировать это положение, возьмем замкнутую цепь, в которую включены электролиты R_1 и R_2 , получается схема:

$$\begin{array}{c}
 -a \quad | \quad x \quad -y \quad | \quad z \quad -f \quad | \quad b \\
 \\
 Me_1 \quad | \quad \quad R_1 \quad | \quad \quad R_2 \quad | \quad \quad \\
 \\
 +a \quad | \quad -e \quad \quad \quad e \quad | \quad -b \\
 \\
 \quad \quad \quad Me_3
 \end{array}$$

«Для электролитов закон Вольты не имеет места, а потому их влияние на величину э. д. с. замкнутой гальванической цепи у обоих контактов неодинаково: для R_1 оно равно x и y , для R_2 оно равно z и f , причем величины x , y ; z и f и т. д. изменяются каждый раз, когда меняется вещество, с которым электролит образует контакт.

Таким образом в данной замкнутой цепи имеем:

Электродные потенциалы равны $-a + x$; $-f + b$.

Падение потенциала на границе электролитов равно $-y + z$.

Металлические контактные потенциалы равны $e - b$ и $a - e$.

Вся э. д. с. равна:

$$E = -a + x - f + b - y + z + a - e + e - b = x - f + z - y,$$

следовательно, зависит только от электролитов, влияние же всех металлических контактов элиминируется».

Кажущиеся отступления от этого правила, подмеченные для амальгам и некоторых сплавов [см. Роберт Кремман (Rob. Kremann) и работы его предшественников], являются только подтверждением закономерности Фр. Энгельса, так как амальгамы и изученные сплавы на их границах не являются «химически безразличными».

Для границ «электрод и электролит» установлен обширный ряд законов и закономерностей, изучаемых в электрохимии. На них здесь, конечно, мы не будем останавливаться. Перейдем к закономерностям специального коллоидо-электрохимического значения, именно к закономерностям, относящимся к числу электростатических зарядов на коллоидных частичках.

Число зарядов (r) на коллоидных частичках определяется формулой (¹⁰):

$$r \approx \frac{uRT}{DF},$$

где u обозначает скорость миграции коллоидной частички при падении потенциала в один вольт/см, R — газовую постоянную, T — абсолютную температуру опыта, D — скорость диффузии коллоидной частички и F — фарадеевскую постоянную.

Приводим пример подсчета для случая частицы размером радиуса около $1 \cdot 10^{-7}$ см по данным Т. Сведберга для диффузии (все величины выражены в соответствующих единицах), когда $D = \frac{0.27}{8.64 \cdot 10^4}$ см/сек, $u = 6.8 \cdot 10^{-4}$ см/сек, $F = 96\,500$ кулонов, $R = 8.313$ джоулей и $T = 285^\circ$ (абс. температура опытов); тогда вычисляется $r \approx 5$, т. е. около пяти электростатических зарядов находится на такой частице. Последнее совпадает с предположениями, высказанными раньше Р. Зигмонди и И. Галецким (R. Zsigmondy и J. Galecki), а также моими данными (¹⁰), выведенными на основании применения закона Стокса.

Отсюда вытекает следствие, что силы, удерживающие заряды на коллоидных частичках, — иного порядка, чем силы, удерживающие заряды на ионах. Последнее зависит от того, что коллоидные частички заряжаются за счет адсорбции отдельных ионов из окружающей среды. Это доказывается тем, что заряд коллоидных частичек легко меняется в зависимости от состава электролита, окружающего частицу, и что в изоэлектрической точке можно получить частицу, лишенную электростатических зарядов.

Если допустить, что силы, которыми удерживаются заряды ионов на коллоидных частичках, того же порядка, как и на ионах, тогда можно ошибочно, как это делают Паули и Валько [Pauli и Valkó (¹¹)], применить обычные формулы для электропроводности и к коллоидным частицам и получить неверные результаты. Если только при-

знать, что силы, удерживающие заряды на коллоидных частичках того же порядка, как на ионах, тогда как раз получаются для зарядов коллоидных частичек числа того же порядка, какой и дают выводы Паули и Валько. Приравнявая, например, силы взаимодействия между зарядами на ионах и зарядами на частицах, можно вывести формулу:

$$n = \pi \frac{d^2}{h^2},$$

где n — число зарядов, равномерно расположенных на коллоидной частичке в узлах сетки с квадратными ячейками (петлями), d — диаметр шарообразной коллоидной частицы, h — среднее расстояние между зарядами на ионах.

Если вместо h подставить $1 \cdot 10^{-8}$, вместо d подставить $1 \cdot 10^{-6}$, тогда для n получится 31400 зарядов, т. е. величина того же порядка, как их вычисляют Паули и Валько методами применения законов электропроводности к коллоидным частицам, что и доказывает неверность их допущений.

Для количественного решения коллоидо-электрохимических проблем особо важными должны быть закономерности, относящиеся к электризации тонких слоев (фильмов и ламелл). Сейчас в КЭИН ведутся в этом направлении работы научн. сотр. Л. И. Беляевым, краткий обзор которых печатается в следующем выпуске «Известий». Весьма важно также установить закономерности для разрушения фильмов при полифазных контактах (12). В этом направлении ведутся в КЭИН исследования Д. И. Мирлисом. Закономерности для пассивации металлов и для образования коррозионных центров изучаются сотрудниками КЭИН доктором химии И. В. Кротовым и Е. И. Гуровичем.

Коллоидо-электрохимия находится сейчас в начальной стадии эволюции: ее гипотезы уже до известной степени выясняются, но закономерности и законы еще только намечаются. Прибавим, что на базе коллоидо-электрохимии разработана фильмовая теория коррозии металлов. Эта теория зародилась из пленочной гипотезы пассивного состояния металлов и привела к ряду не только теоретических, но и производственных достижений.

Коллоидо-электрохимия, возникшая на советской почве, борется за свое будущее; перед ней еще только открывается обширная область знания, трактующая о фильмах, ламеллах и электрических процессах на поверхностях физических тел. Развитие наших знаний в этой области уже дало и должно еще усилить импульс для разработки вопросов устойчивости защитных фильмов на поверхностях металлов и тем способствовать разрешению громадной народнохозяйственной проблемы — предохранения металлов от коррозии, на пользу социалистическому строительству и обороне нашей родины.

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Кистяковский В. А., Классификация явлений, наблюдаемых при растворении магния, ЖРФХО, **39**, 1454, 1907; Активирование и пассивирование магния, там же, 1455, 1907; Zur Methodik der Messung von Elektrodenpotentialen, Z. f. Elektrochemie, **14**, 113, 1908; О своеобразном случае растворения хрома в покое и нерастворении в движении, ЖРФХО, **40**, 1782, 1908. О причинах периодических явлений при растворении хрома, там же, 1783, 1908; The theory of passivity of Metals. VII Intern. Congr. of, appl. Chemistry, Sect. X, 56, London, 1909; Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов (докторская диссертация), 1—177, 1910. Первая часть напечатана в Изв. СПб. Политехн. инст. в 1909, X, 463—521 и XI, 155—186.
- ² Kistiakowsky Wl., Ueber den Einfluss der Bewegung auf Elektrodenpotentiale. Nernst Festschrift, hrg. Knapp, Halle, 215—226, 1913.
- ³ Hedges Ernest S., Protective films on Metals, London, 1932. Русский перевод под ред. проф. С. А. Цогоедина, ОНТИ НКТП, 1934.
- ⁴ Volmer M., Die elektrolytische Kristallwachstum. Hermann et Cie, Paris, 1934
- ⁵ Kistiakowsky Wl., Ueber das Rosten des Eisens, Z. f. Elektrochemie, **31**, 625—631, 1925.
- ⁶ Кистяковский В. А., Коррозия некоторых металлов в связи с их пассивностью, Докл. на II физ.-хим. конференции в Москве в 1927. Напеч. в Сообщ. о научно-технич. работах в Республ. вып. 24, 193—216, 1928.
- ⁷ Müller Wolf J., Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle, Berlin, 1933.
- ⁸ Freundlich H., Patschke G. u. Zocher H., Zphys. Chem., **128**, 326, 1927.
- ⁹ Кистяковский В. А., Электрохимия, ч. II (первый выпуск), 199—200, Петроград, 1914.
- ¹⁰ Кистяковский В. А., Извест. Политехн. инст., **30**, 376, 1927.
- ¹¹ Pauli W. u. Valkó E., Elektrochemie der Kolloide, hrg. J. Springer, Wien, 1929.
- ¹² Кистяковский В. А., В сборн. статей Борьба с коррозией — борьба за металл, изд. ОНТИ НКТП, 6—15, 1935.

W. A. KISTIAKOWSKY. ÜBER EINIGE HYPOTHESEN UND GESETZMÄSSIGKEITEN DER KOLLOIDELEKTROCHEMIE

ZUSAMMENFASSUNG

In der gegenwärtigen Etappe unseres physikalisch-chemischen Wissens ist es zweckdienlich, jenen umfangreichen Komplex an Tatsachen, Hypothesen, Gesetzmässigkeiten und Theorien, wo die Kolloiderscheinungen und-begriffe engverflochten sind mit den elektrochemischen, in eine neue Disziplin — die Kolloidelektrochemie — zusammenzufassen. Zu dieser Disziplin gehören die Lehre von der Korrosion der Metalle (Korrosiologie), die Lehre von den Wechselbeziehungen zwischen den Dispergierungsprozessen der Materie und der Elektrisierung bis zur Ionenbildung und die Lehre von den Umkehrprozessen der Metallkorrosion, d. h. von der Elektrokristallisation der Metalle. Die Lehre über die Wechselbeziehungen zwischen Dispergierung und Elektrisierung berührt die Grundfrage über die Zahl der Ladungen auf den Kolloidteilchen.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Versuch zur Überprüfung einiger Hypothesen (im Sinne von Fr. Engels) und Gesetzmässigkeiten

aus der Kolloidelektrochemie gemacht. Die von uns in dieser Arbeit untersuchten Hypothesen und Gesetze gehören natürlich nicht ausschliesslich zur Kolloidelektrochemie; jedoch finden einige derselben vorzugsweise in letzterer ihre Verwendung, während andere wieder, wie z. B. die Hypothese von den Begrenzungshäutchen und die Hypothese von der Filmsolidierung auf dem Boden der Kolloidelektrochemie entstanden sind und ihre Formulierung gefunden haben.

Die Grundhypothese der Kolloidelektrochemie besteht in der Behauptung, dass die Grenze zweier Phasen in den meisten Fällen keine mathematische Fläche darstellt, auf deren einen Seite der eine Stoff und auf der anderen Seite der andere sich befindet, sondern umgekehrt, diese Grenze stellt eine Übergangsschicht dar, die aus sich gegenseitig, auf Grund der Diffusion durchdringenden Molekülen besteht, oder aus einer Schicht adsorbierter Moleküle (an der Grenze von Gasen und festen Körpern), oder aus einer Schicht chemischer Wechselwirkungsprodukte der verschiedenen Phasen (Oxyd-, Oxyd adsorptions- und andere Häutchen) usw.

Scheinbare Ausnahmen — zwei nicht mischbare Flüssigkeiten (z. B. Quecksilber und Benzol), nichtbenetzende Flüssigkeiten auf der Oberfläche fester Körper — stellen nur Grenzfälle dar, wann die betrachtete Hypothese ihre Anwendbarkeit verliert.

Die oben formulierte allgemeine Hypothese steht in engerem genetischem Zusammenhang mit der schon früher von Faraday ausgesprochenen Hypothese zur Erklärung des passiven Zustands von Eisen und Stahl. Diese Hypothese fand (1907—1909) ⁽¹⁾ mit einigen Abänderungen auch auf andere passive Metalle (Magnesium, Chrom usw.) Anwendung.

Ferner steht die oben formulierte Hypothese im genetischen Zusammenhang mit der Hypothese, dass die Metalloberflächen in Luft keine Anhäufung blossliegender Metallatome darstellen, sondern entweder mit einer Adsorptionsschicht bedeckt sind, oder mit einer für das Auge unmerklichen Oxydationsschicht (passive Metalle) oder mit Korrosionsprodukten (oxydierte und korrosionierte Metalloberflächen). Diese Hypothese wurde von mir 1913 ⁽²⁾ ausgesprochen und hat jetzt fast allgemeine Anerkennung ⁽³⁾ gefunden.

Die zweite Hypothese, die oft in der Kolloidelektrochemie Verwendung findet, behauptet, dass die an der Grenze zweier Phasen stattfindenden physikalisch-chemischen Prozesse der Bildung und Zerstörung der Übergangsschichten (Filme und Lamellen) mit den dort vor sich gehenden elektrischen und elektrochemischen Prozessen in Zusammenhang stehen, deswegen auch dieses Wissensgebiet mit Kolloidelektrochemie bezeichnet wird.

Eines der Hauptmomente für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen den mechanischen und elektrischen Kräften ist die Erforschung des allgemeinen Zusammenhangs der Erscheinung der Dispergierung der Materie mit ihrer elektrischen Aufladung. Hier tritt in

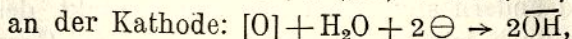
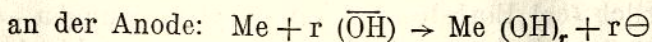
erster Linie die Frage über die Ladungszahl auf den Kolloidteilchen hervor, die weiter bei der Aufzählung der kolloidelektrochemischen Gesetze dargelegt wird.

Die Bildung von Häutchen an den Grenzen zwischen Metall und Gas ist, wenn das Metall sich in feuchter, staubiger Luft befindet, aller Wahrscheinlichkeit nach ein Prozess vom elektrischen Typ ⁽⁵⁾. Die Oberfläche des (blossen) Metalls wird in feuchter Luft, wenn sich auf derselben Teilchen absetzen, die sich bei Berührung mit dem Metall elektrisch aufladen, zum Schauplatz stürmisch verlaufender Erscheinungen und bedeckt sich augenblicklich mit einem Häutchen. Als Beweis hierfür kann der bekannte Versuch von Bridgman dienen (siehe die von mir vorgeschlagene Variante) ⁽⁶⁾. Im Endresultat bilden sich in Abhängigkeit von der Affinität des Metalls zum Sauerstoff auf den Metallen die oben erwähnten Häutchen von verschiedenem Typus.

Das erste Stadium der Bildung von passivierenden Oxydhäutchen bei der Eintauchung des Metalls in einen passivierenden Elektrolyt stellt in den meisten Fällen (z. B. für Eisen und Stahl) einen elektrochemischen Prozess dar. Ein Beweis hierfür ist der Verlauf der Passivierung des Eisens. Der an einer Stelle einsetzende Prozess der Passivierung verbreitet sich fast augenblicklich über die ganze Oberfläche; weiterhin kommt der Passivierungsprozess zum Erlöschen, sobald das Metall mit einem Häutchen bedeckt ist. Eine weitere Verdichtung des Häutchens kann sowohl auf elektrochemischen (bei Anodenpolarisation) wie auch auf chemischen Wege bei Einwirkung verschiedener Reagentien vor sich gehen. In völliger Übereinstimmung mit dem oben Gesagten steht die Tatsache, dass bei den periodischen Erscheinungen der Auflösung von Eisen, d. h. bei automatisch sich wiederholender Passivierung und Aktivierung zu beobachten ist, dass der Prozess der Passivierung fast augenblicklich verläuft.

Charakteristisch ist, dass hierbei der passive Zustand gleichzeitig auf der ganzen Oberfläche des Metalls eintritt, was nur elektrochemisch erklärt werden kann.

Man kann folgende Hypothese formulieren: der typisch passive Zustand der Metalle (z. B. beim Eisen) wird durch den elektrochemischen Prozess der Häutchenbildung auf deren Oberfläche verursacht, z. B. auf Grund der Entstehung von Oxydationspotentialen auf der Eisenoberfläche (an Stellen, wo sich Häutchen gehalten haben), die zur Ausscheidung von Hydroxyl- und anderen passivierenden Ionen nach folgendem Schema ausreichen:



wo [O] den Sauerstoff bezeichnet, der von dem Oxydationsmittel, das den passiven Zustand des Metalls verursacht, herrührt.

Die Aktivierung der Metalle in feuchter Luft, die zu ihrer Korrosion führt, wird durch den Solidierungsprozess des passivierenden

Häutchen, das das Metall bedeckt, erklärt. Der Solidierungsprozess ist in vielem dem Kristallisationsprozess unterkühlter Flüssigkeiten analog und beginnt mit der Bildung von Solidierungszentren (Korrosionszentren).

Die elektrochemischen Reaktionen aktiver Metalle entsprechen der gewöhnlichen Auflösung von Metallen unter Bildung der De la Rive'schen Ströme.

Die motochemischen und periodischen Erscheinungen, die im subpassiven Zustand des Eisens zu beobachten sind, sind durch die wechselnden Veränderungen der elektrochemischen Reaktionen auf der Metalloberfläche bei den Mikroanoden und Mikrokathoden zu erklären, d. h. durch die Ersetzung der passivierenden Reaktionen (s. obiges Schema) durch aktivierende usw. Die Veränderungen in den elektrochemischen Reaktionen führen entweder zur Verbreiterung der Poren in den Häutchen auf der Oberfläche aktiver Metalle oder zu ihrer fast vollständigen Schliessung im passiven Zustand.

Die von H. Freundlich, G. Patschke und H. Zocher beobachtete eigenartige Erscheinung, dass «jungfräuliches» Eisen vor einer vorangehenden Berührung mit Luft nicht passiviert wird, erklärt sich durch das völlige Fehlen eines Häutchens auf demselben, d. h. der zum Kathodenprozess der Passivierung (*) notwendigen Anfangsbedingung.

Es ist beobachtet worden, dass an der Grenze zweier Körper (von denen einer fest ist), wo chemische Wechselwirkungen stattfinden, eigenartige Erscheinungen auftreten, die man als photogenetische Prozesse bezeichnet hat.

Es entsteht die Hypothese über die Möglichkeit der universellen Entwicklung der photogenetischen Prozesse an den Grenzen zwischen fester und gasförmiger Phase, vielleicht sogar auch auf Kosten der Adsorptionsenergie.

Indem wir zu Gesetzmässigkeiten übergehen, verweilen wir nur bei dem Falle der Grenzen zwischen zwei verschiedenartigen Metallen und zwischen Metall und Elektrolyt. Hier kann man folgende Gesetzmässigkeit formulieren (1916) (*).

Das Kontaktpotential an der Grenze von Metallen ist eine streng additive Grösse, und daher wird es bei einer beliebigen geschlossenen galvanischen Kette eliminiert. Das gesamte Kontaktpotential an der Grenze zweier Metalle setzt sich aus zwei Grössen zusammen, deren eine wesentlich ist für das erste und deren zweite wesentlich für das zweite Metall ist. Diese Grössen bleiben für das gegebene Metall unveränderlich (bei Einhaltung konstanter Bedingungen — Temperatur, Druck usw.), und ändern sich nicht nur bei Kontakt des Metalls mit Metallen sondern auch mit Elektrolyten nicht. Diese Gesetzmässigkeit erklärt nicht nur das Voltasche Gesetz für das Fehlen eines Stromes in einer geschlossenen Kette, die nur aus Metallen besteht (bei konstanter Temperatur), sondern erklärt auch die streng bewiesene Tatsache, dass bei konstanter Temperatur die EMK einer galvanischen

Kette nicht von den Kontaktpotentialen an den Grenzen der Metalle abhängt, was schon in dem berühmten Schrift «Naturdialektik» von Fr. Engels richtig ausgesprochen war. Fr. Engels schreibt: «Mit dem Kontakt chemisch indifferenter Körper, also mit der eigentlichen Kontaktelektrizität, bringen wir nie und nimmer einen Strom zustande».

Das zweite wichtige Gesetz bezieht sich auf die Ladungszahl (r) auf den Kolloidteilchen, welche durch die Formel (¹⁰)

$$r \approx \frac{uRT}{DF}$$

bestimmt wird.

Hier bedeutet u — die Wanderungsgeschwindigkeit des Kolloidteilchen bei einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm, R — die Gaskonstante, T — die absolute Versuchstemperatur, D — die Diffusionsgeschwindigkeit des Kolloidteilchens und F — die Faradaykonstante.

Die Kolloid-Elektrochemie befindet sich jetzt im Anfangsstadium ihrer Entwicklung: ihre Hypothesen hellen sich bis zu einem gewissen Grade auf, während die Gesetzmässigkeiten und Gesetze erst in Umrissen sichtbar werden. Auf der Grundlage der Kolloidelektrochemie ist die Filmtheorie der Metallkorrosion ausgearbeitet worden. Diese Theorie ist aus der Häutchentheorie (Faraday) des passiven Zustandes der Metalle hervorgegangen und führte nicht nur zu einer Reihe von theoretischen, sondern auch industriellen Erfolgen.

Die Kolloidelektrochemie, die auf Sowjetboden entstanden ist, kämpft um ihre Zukunft; von ihr eröffnet sich gerade erst das ausgedehnte Wissensgebiet, das von den Filmen, Lamellen und elektrischen Prozessen auf den Oberflächen von physikalischen Körpern handelt. Die Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete hatt schon gegeben und muss weiter einen starken Impuls zur Ausarbeitung der Fragen über die Stabilität solcher Filme auf Metalloberflächen geben, und begünstigen somit die Lösung des volkswirtschaftlich ungeheuer wichtigen Problems des Korrosionsschutzes der Metalle zum Nutzen des sozialistischen Aufbaus und der Verteidigung unserer Heimat.

Kolloidelektrochemisches Institut der Akademie
der Wissenschaften der UdSSR.