

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Я. И. ФРЕНКЕЛЬ и Л. Г. ГИНДИН

**О МЕХАНИЗМЕ ЗАЩИТЫ МЕДИ АНТРАХИНОНОМ ОТ КОРРОЗИИ
РАСТВОРАМИ СЕРЫ**

В предыдущей статье одного из нас и Р. Х. Сильс⁽¹⁾ было показано, что 9,10-антрахинон способен «иммунизировать» медь от коррозии бензольным раствором серы. Судя по тому, что антрацен оказался совершенно бессильным защитить медь, можно заключить, что указанной способностью антрахинона обязан своим кетогруппам, закрепляющим молекулу на поверхности металла в химически адсорбированном состоянии. Не подлежало сомнению, что «иммунизация» связана с образованием на поверхности меди насыщенного, вероятно, мономолекулярного слоя антрахинона, который в условиях, обеспечивавших ему состояние динамического равновесия, играл в течение более или менее длительного времени роль барьера для серы. Однако этого было явно недостаточно для понимания механизма «иммунизации». Оставалось все же неясным, что способствовало вытеснению антрахиноном серы с поверхности металла. Представлялось далее сомнительным, чтобы некоторому количеству молекул серы все-таки не удалось «устроиться» между молекулами антрахинона. Что же мешало в таком случае их взаимодействию с медью? Цель настоящей статьи — дать ответ на эти вопросы, дать набросок механизма открытого явления.

Известно, что молекулы серы как в парообразном, так и в растворенном состоянии представляют собой восьмичленные кольца, образованные двумя наложенными друг на друга квадратами, из которых один повернут относительно другого на 45°. Такие молекулы, адсорбируясь под влиянием ван-дер-ваальсовых сил на поверхности меди, могут реагировать с ней только после своего разрыва, в результате активированной адсорбции, причем реакционноспособными являются лишь концевые — первый и восьмой — атомы цепочки, которые могут удерживать ее в химически адсорбированном состоянии. Само собой разумеется, что атомы серы могут при этом один за другим оторваться от цепочки до полной ее ликвидации, связываясь химически с атомами меди.

Следует, однако, заметить, что в случае отдельной молекулы серы, адсорбированной на поверхности меди ван-дер-ваальсовыми силами, энергия активации, необходимая для разрыва кольца, велика, а вероятность этого разрыва весьма мала, по крайней мере при комнатных температурах (при которых проводилось исследование Л. Г. Гиндина и Р. Х. Сильс). Совсем иная ситуация складывается, когда рядом с рассматриваемой, еще не разорвавшейся молекулой находится другая, уже разорвавшаяся. В этом случае энергия, необходимая для разрыва первой, должна, вследствие взаимодействия ее со второй, значительно снизиться, поскольку свободные концы разорвавшейся молекулы ведут себя как атомы со свободными валентностями. Иными словами, веро-

ятность активации молекулы серы S_8 , окруженной другими молекулами того же рода, должна резко возрасти при активации одной из соседних молекул.

Отсюда вытекает то важное следствие, что при сплошном покрытии поверхности меди молекулами серы, адсорбированными ван-дер-ваальсовыми силами, активационный процесс, связанный с переходом в химически адсорбированное состояние, т. е. с коррозией металла, раз начавшись, должен приобрести характер стремительно развивающейся «цепной» реакции (подтверждением чего является крайне быстро протекающая коррозия меди), тогда как в случае, когда адсорбированные молекулы серы разобщены друг от друга (например молекулами антрахинона), активация их должна происходить относительно медленно — настолько медленно, что, еще не успев активироваться, эти молекулы вытесняются новыми молекулами антрахинона, энергия активации которых сравнительно мала.

Таким образом, при наличии в бензольном растворе, наряду с молекулами серы, молекул антрахинона в достаточно большой концентрации, последние, не препятствуя ван-дер-ваальсовой адсорбции первых, не дают им времени «закрепиться» на поверхности путем активации, которая требует значительно большей энергии, чем энергия активации молекул антрахинона*. В результате изолированные молекулы серы остаются на поверхности меди лишь кратковременными «гостями».

Положение это может, однако, существенно измениться в том случае, если на небольшом участке поверхности металла несколько молекул серы окажутся расположенными рядом друг с другом. В этом случае при закреплении одной из них путем активации закрепится вся образовавшаяся «колония» молекул, весь «коллектив» их, и на этом участке вспыхнет коррозия. В результате постепенного покрытия поверхности меди такими «колониями», антрахинон окажется, в конце концов, совершенно вытесненным. Этот «конец» рано или поздно должен наступить, поскольку он связан с уменьшением свободной энергии всей системы (медь — сера — антрахинон), т. е. поскольку начальное состояние последней (соответствующее адсорбции одного лишь антрахинона) является метастабильным и может существовать более или менее длительное время лишь благодаря наличию активационного барьера, препятствующего вытеснению антрахинона серой. Ясно, что длительность этого метастабильного состояния должна уменьшаться с уменьшением концентрации антрахинона в растворе, а также с увеличением концентрации в нем серы.

Тот факт, что разрыв восьмичленных колец серы облегчает «раскольцевание» соседних молекул и что в результате этого процесс «раскольцевания» серы в конденсированном состоянии может приобрести цепной характер, уже отмечался в литературе в связи с известным превращением, которое испытывает жидкая сера при температуре 230°C , переходя из прозрачной, желтой, подвижной жидкости в чрезвычайно вязкую, бурую массу. Этот переход объясняется разрывом колец S_8 и соединением их друг с другом в линейные высокополимерные молекулы, причем, согласно К. Мейеру (2), рассматриваемый процесс линейной полимеризации серы, подобно обычным полимеризационным процессам, имеет цепной характер.

Однако эта точка зрения, по нашему мнению, является не совсем правильной, так как процесс перехода жидкой серы из мало вязкого состояния в высокополимерное, вязкое имеет на самом деле характер фазового превращения первого рода, а не цепной реакции. Подобно

* Этому соотношению между энергиями активации должна соответствовать относительно меньшая прочность связи химически адсорбированных молекул антрахинона в сравнении с химически же адсорбированными молекулами серы.

обычным превращениям этого рода, например полиморфным превращениям в твердой фазе или кристаллизации жидкости, он происходит при вполне определенной температуре, сопровождаясь уменьшением объема и выделением скрытой теплоты*.

Таким образом, реакция «раскольцевания» молекул серы, лежащая в основе процесса ее полимеризации, может быть названа «цепной» лишь весьма условно, в таком же смысле, например, как «реакция» отделения молекул обычной жидкости друг от друга, представляющая собой предварительное условие для их присоединения к растущему кристаллу⁽³⁾. В последнем случае, впрочем, вряд ли можно говорить о взаимной стимуляции этих элементарных реакций; однако в случае полиморфных превращений подобная стимуляция, аналогичная уменьшению энергии «раскольцевания» одной молекулы серы под влиянием уже раскрывшейся другой, соседней, несомненно имеет место.

Как бы то ни было, представляется весьма естественным уподобить процесс «раскольцевания» молекул серы в двухмерной адсорбированной фазе, т. е. плотном мономолекулярном слое на поверхности меди, «раскольцеванию» S_8 в трехмерной жидкой фазе, т. е. рассматривать процесс перехода адсорбированной серы в активированное состояние, связанное с необратимой коррозией меди, не как цепную реакцию, а как переход первого рода. При этом высказанные выше соображения о «коллективном» механизме раскрытия колец серы полностью останутся в силе, с той лишь оговоркой, что активная, раскрывшаяся молекула серы, стимулирующая «раскольцевание» всего «коллектива», должна рассматриваться не как активный центр цепи, а как зародыш активированной фазы адсорбированной серы, т. е. той фазы, которая вызывает коррозию меди.

Следует, однако, заметить, что не всегда раскрывшаяся молекула серы явится стимулятором «раскольцевания» соседних молекул. В случае химического соединения с медью концевых атомов серной цепочки, если только не последует вслед за этим отрыва друг от друга остальных звеньев, молекула выйдет из игры, и акт образования CuS сыграет роль своего рода «обрыва» цепи.

В заключение заметим, что «коллективный» механизм характерен, вероятно, не только для открытого эффекта «иммунизации», но и для других аналогичных поверхностных эффектов. Не исключено, что он свойственен, в частности, некоторым гетерогенно-каталитическим реакциям, где одна, испытывавшая собственно каталитическое превращение, молекула стимулирует к подобного же рода превращениям другие, соседние молекулы в адсорбированном слое и где, возможно, именно этот фактор играет главную роль в кинетике процесса.

Всесоюзный институт
авиационных материалов

Поступило
3 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Г. Гиндин и Р. Х. Сильс, ДАН, 63, № 6 (1948). ² К. Мейер, Die Hochpolymeren Verbindungen, Leipzig, 1940. S. 49. ³ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., 1945, стр. 373.

* Обе фазы могут находиться в равновесии друг с другом, подобно кристаллу и расплаву; температура этого равновесия должна зависеть от давления в соответствии с законом Клаузиуса—Клапейрона, который до сих пор, однако, не проверялся на опыте для этого случая.