

А. В. СОЛОВЬЕВ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ  
СВОЙСТВ АЗОТИСТОКИСЛОГО НАТРИЯ**

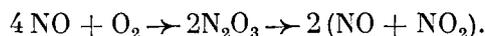
*(Представлено академиком В. А. Кистяковским 17 XII 1936)*

При изучении влияния анионов на процесс образования соды из растворов солей натрия воздействием железа и воздуха нами было замечено, что анион азотистой кислоты не только противостоит образованию соды, но также защищает железо от коррозии в воде, а в определенных концентрациях—и в электролитах типа  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и некоторых др.\*.

Это явление находится в связи с пассивирующим действием  $\text{NaNO}_2$ .

Пассивирующее действие на железо  $\text{NaNO}_2$  можно объяснить тем, что ион  $\text{NO}_2^-$  действует как окислитель, создающий пленку окислов на металле.

В процессе окисления металла происходит восстановление азотистой кислоты соли и образуется  $\text{NO}$ , которая в свою очередь, как известно из работ Ф. Рашиг, соединяется с кислородом, растворенным в электролите:



$\text{N}_2\text{O}_3$  вступает во взаимодействие с водой, в результате чего образуются азотистокислые и азотнокислые соединения:



Вновь образовавшиеся в растворе ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  вторично вступают в реакцию и т. д.

В процессе распада  $\text{Na}_2\text{O}_3$ , а также восстановления железом иона  $\text{NO}_3^-$  образуется  $\text{NO}_2$ , которая, как показано S.W. Joung и E. M. Hogg<sup>(3)</sup>, обладает способностью хорошо адсорбироваться на поверхности железа. Занимая активные места и частично окисляя поверхность железа, двуокись азота оказывает сопротивление реакции железа с активно действующими ионами.

Окисляющее действие  $\text{NO}_2^-$  еще отчетливее, чем на железе, проявляется на других металлах, например на меди образуется блестящая черного цвета пленка, предохраняющая металл от разрушения. На магнии образуется пленка, обладающая металлическим цветом, однако имеющая слегка

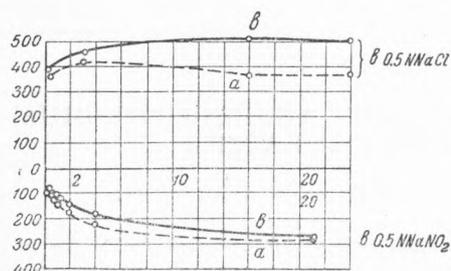
\* См. перечень литературы в конце статьи.

желтоватый оттенок по сравнению с основным металлом\*. Никель и алюминий так же, как и железо, сохраняют в растворе  $\text{NaNO}_2$  свой металлический блеск и коррозии не подвергаются.

Электрохимически пассивирующее действие азотистокислого натрия на металлы находит свое выражение в «облагораживании» потенциала.

Эксперимент показал, что при  $22^\circ$  потенциал железа в растворе  $0.5\text{N NaNO}_2$  понижается\*\* от  $-28\text{ mV}$  в начале опыта до  $-390\text{ mV}$  и больше по истечении 48 час., тогда как в растворе  $0.5\text{N NaCl}$  он повышается от  $+376\text{ mV}$  до  $+500\text{ mV}$ . Графически изменение потенциалов железа изображается кривыми (см. фиг.).

Из графика видно, что между двумя однородными железными электродами (из которых один находится в глубине электролита, а другой по границе электролит—воздух) возникает электродвижущая сила.



По истечении 5 мин. после начала опыта разность потенциалов между верхним и нижним электродами в растворе  $0.5\text{N NaCl}$  равна  $9\text{ mV}$ , по истечении 15 мин. разность потенциалов уже равна  $27\text{ mV}$ , а по истечении 16 час. —  $130\text{ mV}^{***}$ , причем все время остается катодом электрод, находящийся на границе электролит—воздух.

Данное явление по акад. В. А. Кистяковскому<sup>(1)</sup> объясняется тем, что на границе железо—электролит—воздух образуется щелочная среда, вследствие чего железо в этом месте предохраняется от активирования и даже частично пассивируется, в то время как в глубине электролита происходит активирование железа хлористым натрием. Разность потенциалов усиливается медленностью диффузии  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  в электролит.

В растворе же  $0.5\text{N NaNO}_2$  разность потенциалов между электродами незначительна, так как пассивируются оба электрода, причем электрод, находящийся по границе электролит—воздух, иногда бывает более пассивным, чем таковой в глубине электролита, иногда менее пассивным.

Следовательно, антикоррозионные свойства азотистокислого натрия заключаются, во-первых, в том, что азотистокислый натрий пассивирует железо и, во-вторых, в том, что он способствует установлению эквипотенциальности и по всей поверхности железной пластинки, погруженной в электролит.

\* Для магния характерно то, что от растворения его в  $0.5\text{N NaCl}$  лучше предохраняют малые количества азотистокислого натрия по сравнению с большими, причем в концентрациях  $0.125\text{N NaCl} + 0.375\text{N NaNO}_2$  растворение магния происходит от активных центров вглубь под поверхностным фильмом, так как образовавшийся на поверхности металла фильм не растворяется. Это явление использовано нами для разработки нового метода выделения фильма магния.

\*\* Здесь даются обозначения потенциалов, принятые акад. В. А. Кистяковским, Льюисом и др., согласно которым плюс (+) ставится перед металлами, подвергаемыми более энергичному растворению, и минус (—) перед металлами, растворяющимися менее энергично.

\*\*\* Разность потенциалов между верхним и нижним электродами находится в зависимости от того, производится ли замыкание этих электродов накоротко или нет. Если произведено замыкание, то наступает поляризация электродов, и разность потенциалов падает. В графике приведены данные для того случая, когда электроды не были замкнуты накоротко.

Пассивирующее действие азотистокислого натрия наблюдается так же и при совместном действии с сильными электролитами, что видно из табл. 1.

Таблица 1

Динамика потенциала железа\* в растворах NaCl и NaNO<sub>2</sub>; t = 22°

Потенциал железа в растворах 0.25 N NaCl + 0.25 N NaNO <sub>2</sub> в mV		Время от начала опыта	Потенциал железа в растворе 0.125 N NaCl + 0.375 N NaNO <sub>2</sub> в mV		Время от начала опыта
По границе электролит—воздух	В глубине электролита		По границе электролит—воздух	В глубине электролита	
— 68.5	—	2 мин.	— 73.5	—	5 мин.
—	— 31.5	4 »	—	— 67.5	6 »
— 86.8	—	22 »	— 86.5	—	14 »
—	—	—	—	— 89.6	15 »
—	— 46.5	19 мин.	— 111.5	—	32 »
— 142.8	—	51 »	—	119.5	31 »
—	— 145.5	50 »	— 141.5	—	1 час. 07 »
— 224.5	— 254.8	2 час. 30 »	—	— 154.5	1 » 08 »
—	—	—	— 210.5	216.5	3 »
— 282.5	— 293.5	5 час.	—	—	—
—	—	—	— 267.5	262.5	6 час.
— 323.8	— 358.8	18 час.	— 328.9	— 352.9	19 »
— 305.5	— 348.5	26 »	— 349.1	— 349.1	27 »
— 258.5	— 208.5	66 » 25 мин.	— 373.5	— 362.2	67 »

В растворе 0.25 N NaNO<sub>2</sub> + 0.25 N NaCl потенциал железа имеет несколько меньшее значение, чем в растворе 0.5 N NaCl, еще меньшее в растворе 0.375 N NaNO<sub>2</sub> + 0.125 N NaCl, иначе говоря, пассивирующее действие на железо растворов, содержащих NaCl и NaNO<sub>2</sub>, увеличивается с увеличением концентрации NaNO<sub>2</sub>.

Пассивирование железа в растворе азотистокислого натрия находится в зависимости от контакта с другими металлами. При контакте с металлами, имеющими менее благородный потенциал, происходит постепенное увеличение потенциала железа, активирование его, но это активирование является только частичным, очень слабым, не вызывающим коррозии железа; активирование железа в растворе 0.5 N NaNO<sub>2</sub> тем больше, чем больше разность потенциалов между железом и взятым для контакта металлом.

При контакте с цинком электрохимический потенциал железа в растворе 0.5 N NaNO<sub>2</sub> повышается от — 28 mV в начале опыта до + 125 mV по истечении 216 час. При контакте с кадмием потенциал железа имеет падение до — 70 mV и со свинцом до — 110 mV.

Катодом все время является железо, а цинк, кадмий и свинец подвергаются электрохимическому растворению.

Характерно, что и при контактах с никелем, а через некоторое время от начала опыта и с медью, железо приобретает катодное значение, что видно из табл. 2.

Способность железа приобретать катодное значение в растворе азотистокислого натрия с широко применяемыми в технике металлами является особенно благоприятным свойством в деле предохранения его от коррозии.

При контакте с металлами, имеющими более благородный потенциал в растворе NaNO<sub>2</sub>, железо подвергается анодному пассивированию, этим

\* Химический состав примесей, содержащихся в железе: C—0.09%, Si—0.017%, P—0.015%, Mn—0.64%, S—0.037%, Ni—0.25%.

Таблица 2  
Влияние контакта с Ni и Cu на электрохимический потенциал железа в растворе 0.5 N NaNO<sub>2</sub>; t = 22°

Электрохимический потенциал в mV		Время от начала опыта	Электрохимический потенциал в mV		Время от начала опыта
Fe	Ni *		Fe	Cu *	
-108.4	—	5 мин.	-137	—	4 мин.
—	-74.4	6 »	—	-174.8	5 »
-217.8	-179.8	8 »	-183.3	-225.2	6 час.
-318.5	-282.8	53 час.	-339.8	-263.8	52 »
-312.9	-285.9	75 »	-309.8	-297.8	97 »
—	—	—	-313.4	-289.7	119 »
-397.8	-287.2	96 час.	-353.3	-319.8	143 »
-306.6	-302.2	144 »	-331.7	-327.2	191 »
-304	-301.8	192 »	—	—	—

\* Никель и медь фирмы Kahlbaum.

и объясняется большее падение его потенциала по сравнению с таковым в случае контакта с металлами, имеющими менее благородный потенциал.

Частичное активирующее действие на железо контакта с металлами, обладающими неблагородным потенциалом (например с цинком), объясняется водородной поляризацией. К железу, как катоду, устремляются положительно заряженные ионы водорода, которые и проявляют слабое восстанавливающее действие.

Антикоррозионные свойства аниона азотистой кислоты должны найти широкое применение в технике, в деле предохранения металлов от разрушения.

Применение азотистокислых солей в деле предохранения металлов от коррозии, как это будет видно из следующих статей, должно комбинироваться совместно с другими антикоррозионными химическими соединениями-пассиваторами, например с кремнекислыми и др.

В ы в о д ы: 1. Испытание показало, что антикоррозионные свойства азотистокислого натрия при его совместном действии с сильными электролитами на железо и другие металлы заключаются, во-первых, в пассивирующем действии на металл иона NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и, во-вторых, в способности устанавливать эквипотенциальность по всей поверхности металла.

2. Сильное пассивирующее действие азотистокислого натрия на железо обуславливает то, что в растворе азотистокислого натрия железо становится катодом не только при контакте с цинком и кадмием, но также и при контакте со свинцом, никелем, а по истечении некоторого времени от начала опыта и с медью.

3. Анион азотистой кислоты должен найти применение в деле предохранения от коррозии железных конструкций, труб, нефтепроводов, орудий обработки металла и т. д. Причем полезно комбинированное его применение с другими пассиваторами.

Коллоидно-электрохимический институт.  
Академия Наук СССР. Москва. }

Поступило  
17 XII 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Кистяковский, ЖРФХО, VII, 97—106 (1925). <sup>2</sup> U. R. E w a n s, J. Chem. Soc., 1020—1040 (1927). <sup>3</sup> S. W. J o u n g a. E. M. H o g g, J. Phys. Chem., 19, 617 (1915). <sup>4</sup> Н. А. Изгарышев, Электрохимия цветных и благородных металлов, 132 (1933). <sup>5</sup> А. В. Соловьев, Сборник научных работ комсомолец Академии Наук СССР, 247, 248 (1936). }