

Н. Д. ТОМАШОВ

О МЕХАНИЗМЕ КОРРОЗИИ МЕДИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

(Представлено академиком В. А. Кистьяковским 3 IV 1939)

По общепринятому в настоящее время взгляду на природу растворения благородных металлов, например меди, ртути, серебра в кислотах и нейтральных электролитах, считается, что первичным актом растворения этих металлов является предварительное окисление металла за счет кислорода воздуха или окисляющего действия самого раствора, с последующим растворением окисла металла в данном электролите, т. е. интерпретируется как чисто химический процесс, не связанный с необходимостью перетекания электронов.

Такого взгляда в отношении растворения меди придерживается например Тамман⁽¹⁾, Изгарышев⁽²⁾, Бенгоу⁽³⁾. Этот же взгляд проводится в фундаментальных справочниках по коррозии металлов^(4,5).

Эванс⁽⁶⁾, хотя и указывает на возможность чисто электрохимического механизма, но в основном также придерживается взгляда о необходимости первичного окисления меди при ее растворении. Такое мнение о природе растворения благородных металлов находится в известном логическом противоречии с общепринятым для большинства металлов взглядом об электрохимическом механизме растворения.

Более детальное изучение этого вопроса и ряд проведенных нами экспериментов показывают, что объяснение механизма растворения этих металлов через предварительное окисление вряд ли является правильным и что обычная электрохимическая теория коррозии при более углубленной трактовке процессов катодной деполяризации полнее согласуется с наблюдаемыми экспериментальными фактами.

Акад. В. А. Кистьяковским было указано на то, что возможность коррозионного процесса при окислении будет определяться соотношением потенциала растворения металла с потенциалом кислородного электрода⁽⁷⁾.

Реакция катодной деполяризации является по существу процессом ассимиляции электронов, т. е. процессом восстановления какого-то окислителя-деполяризатора, поэтому можно считать, что потенциал локальных катодов определяется потенциалом окислительно-восстановительной системы у катода. Отсюда на основании основного положения электрохимической теории можно заключить, что процесс электрохимического растворения металла возможен, если $V_A < V_{R-0}$, где V_A — потенциал растворения анодного металла, V_{R-0} — устанавливающийся на катоде окислительно-восстановительный потенциал.

Естественно, что при работе локального элемента на катоде будет иметь место накопление продуктов восстановления данного окислителя, что будет служить причиной некоторого разблагораживания потенциала катода (поляризация). Поляризация катода будет тем меньше (а следовательно процесс коррозии интенсивнее), чем больше процент окислителя у катода и больше скорость перемешивания электролита у локального катода*. Исходя из такого представления, все реакции деполяризации, могущие иметь место на катоде локального элемента в процессе коррозии

металла, укладываются в следующую схему:

1. Разряд катионов:

Например разряд ионов водорода, $H^+ + \Theta \rightarrow H$ или металла $Ag^+ + \Theta \rightarrow Ag$ и др.

2. Образование анионов:

Например $\frac{1}{2} O_2 + 2\Theta \rightarrow O'' \xrightarrow{H_2O} 2OH'$ или $\frac{1}{2} Cl_2 + \Theta \rightarrow Cl'$ и т. д.

3. Уменьшение валентности катионов:

Например $Cu^{2+} + \Theta \rightarrow Cu^+$ или $Fe^{3+} + \Theta \rightarrow Fe^{2+}$ и др.

4. Увеличение валентности анионов:

Например $S_2O_8^{2-} + 2\Theta \rightarrow 2SO_4^{2-}$ или $MnO_4^- + \Theta \rightarrow MnO_4^{2-}$ и т. д.

Экспериментальное доказательство возможности электрохимического механизма растворения меди устанавливается на основании исследования локального эле-

мента с медным растворяющимся анодом. Исследование пары Cu—Pt показало, что для работы такой пары необходимым условием является присутствие окислителя у катода пары (Pt).

В табл. 1 даны результаты опыта с измерением силы тока в паре Cu | 3% NaCl | Pt при прибавлении H_2O_2 в отделение к Pt.

Работающие поверхности Pt и Cu были в этом и во всех последующих опытах равны 2 см × 2 см и отстояли друг от друга в растворе на 2 см. Катодное и анодное пространство было разделено полупроницаемой перегородкой из обожженной глины. Медные электроды изготовлялись из электролитической меди.

Таблица 1

Сила тока в паре
Cu | 3% NaCl | Pt при прибавлении H_2O_2 в отделение Pt (через 10 минут после добавки H_2O_2)

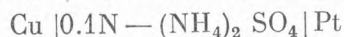
% H_2O_2	0.0	0.2	0.4	0.6
Сила тока в mA	0.15	3.0	4.5	7.5

Результаты опыта показывают, что пара Cu | 3% NaCl | Pt практически не работает, так как в очень короткое время после замыкания пары, Pt—

* Естественно, это положение действительно только для случаев коррозии с катодным контролем. В случае анодного контроля увеличение концентрации окислителя может, наоборот, уменьшать скорость коррозии вследствие установления пассивного состояния металла.

катод поляризуется почти до потенциала Cu и идет лишь незначительный ток, определяемый диффузией кислорода к Pt. Прибавление какого-либо окислителя, например H_2O_2 к Pt, сильно смещает потенциал Pt в положительную сторону настолько, что потенциал, устанавливающийся на Pt, делается значительно положительнее потенциала меди в растворе NaCl; вследствие этого становится возможным растворение меди в локальном элементе. На катоде (Pt) при этом имеет место процесс ассимиляции электрона кислородом перекиси водорода (или непосредственно самой перекисью водорода), т. е. процесс $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\Theta + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}'$ или непосредственно $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \Theta \rightarrow \text{OH}'$.

Так же будет происходить растворение меди в паре



при прибавлении персульфата аммония в катодное пространство (к платине). Результаты этого опыта даны в табл. 2. Работа этой пары определяется концентрацией персульфата у катодов, так как сила тока пары увеличивается с увеличением персульфата у Pt. Повышение концентрации персульфата у анода (Cu) почти не влияет на силу тока пары. Очевидно в этом случае имеет место следующий процесс деполяризации (ассимиляции электронов) на катоде:

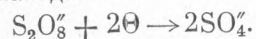


Таблица 2

Изменение силы тока в паре $\text{Cu} | 0.1\text{N} - (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 | \text{Pt}$ при добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ к катоду—Pt и аноду—Cu (через 10 минут после добавки персульфата):

Концентрация $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	у катода (Pt)	0	0.001	0.01	0.1	1	0	0	0	0
	у анода (Cu)	0	0	0	0	0	0.001	0.01	0.1	1
Сила тока в mA		0.04	0.11	0.24	2.49	11.3	0.03	0.03	0.03	0.04

Аналогичные результаты были получены при исследовании работы пары Cu—Pt в азотной и серной кислоте при переменном прибавлении кислоты к катоду и аноду. В этом случае деполяризатором являлась азотная или серная кислота, причем на катоде (Pt) происходит в случае применения азотной кислоты выделение окислов азота, в случае применения серной кислоты (при нагревании) выделение двуокиси серы.

Сила тока пары возрастает при прибавлении кислоты к катоду и остается почти неизменной при прибавлении кислоты к аноду. Катодную реакцию деполяризации азотной кислотой очевидно можно представить таким процессом: $\text{H}\cdot\text{NO}_3 + \Theta \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}'$ или, что то же, $\text{NO}_3 + \Theta \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}''$ и $\text{O}'' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}'$. Катодная деполяризация серной кислотой очевидно выражается процессом $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\Theta \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{OH}'$.

Известно (5), что при растворении меди в азотной кислоте имеет место ускорение процесса во времени, что приписывается образованию азотистой кислоты, имеющей большее окислительное действие на медь. Уменьшение скорости растворения меди в азотной кислоте при перемешивании раствора или при добавлении мочевины объясняется удалением азотистой кислоты от поверхности меди.

Результаты исследования пары $\text{Cu} | \begin{array}{l} \text{NaNO}_3 \\ 1-\text{N} \end{array} | \begin{array}{l} \text{HNO}_3 \\ \text{конц.} \end{array} | \text{Pt}$, представленные кривой на фигуре, показывают однако, что:

1. Сила тока этой пары значительно возрастает во времени.
2. Перемешивание раствора азотной кислоты или добавка мочевины в отделение Pt заметно снижает силу тока пары. На кривой фигуры точка *A* соответствует силе тока, устанавливающегося при перемешивании азотной кислоты у Pt. Точка *B* соответствует силе тока при добавлении в отделение Pt мочевины до обесцвечивания раствора азотной кислоты.

Оказывается, что все факторы, изменяющие скорость растворения меди в азотной кислоте, оказывают аналогичное действие на работу пары Cu—Pt, у которой азотная кислота находится только у катода (Pt).

Отсюда логично заключить, что при растворении меди окислительная способность азотной и возникающей затем азотистой кислоты проявляется не на анодных, растворяющихся участках меди, но на ее катодных местах, т. е. что основное воздействие азотной кислоты на медь заключается в деполяризации катодных участков.

Обобщая, можно с достаточной очевидностью утверждать, что для растворения меди нет необходимости в доступе окислителя к растворяющейся поверхности металла, но лишь к поверхностям, играющим роль локальных катодов. Таким образом процесс растворения меди (а также и других благородных металлов) в окислителях нужно мыслить, как обычный электрохимический процесс растворения с окислительной деполяризацией на локальных катодах.

Объяснение механизма растворения металлов, протекающего с образованием комплексов, также полностью укладывается в общую схему электрохимического растворения металлов (8, 9).

Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.

Поступило
4 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Тамман, *Металловедение*, стр. 78 (1935). ² Н. А. Изгарышев, *Электрохимия и ее техническое применение*, стр. 81 (1929). ³ G. Bengough a. Hudson, *Journ. Inst. Metals*, **21**, 37 (1919). ⁴ E. Rabald, *Werkstoffe, physikalische Eigenschaften und Korrosion* (1931). ⁵ O. Bauer, O. Krönke, G. Masing, *Die Korrosion von Nichteisenmetallen und deren Legierungen*, II (1938). ⁶ U. Evans, *Metallic Corrosion Passivity and Protection* (1937). ⁷ В. А. Кистяковский, *БСЭ*, **34**, стр. 374 (1937). ⁸ И. Плаксин, *Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами* (1937). ⁹ Е. М. Зарецкий и Г. В. Акимов, *Журн. прикл. химии*, **XI**, № 7—8 (1938).