

ХИМИЯ

Н. Д. ТОМАНОВ

**ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ
ПРИ АНОДНОЙ И КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ. ДИФФЕРЕНЦ-ЭФ-
ФЕКТ. ПРОТЕКТ-ЭФФЕКТ***(Представлено академиком В. А. Кистяковским 14 IV 1939)*

Рядом работ (^{1,2,3}) установлено, что явление уменьшения скорости саморастворения металла при его анодной нагрузке током (дифференц-эффект) или катодной нагрузке током (протект-эффект) с необходимостью следует из электрохимического механизма растворения металлов на основе наиболее общих законов электрохимии (Кирхгофа и Фарадея). Исходя из этого, являлось бы весьма убедительным доказательством в пользу чисто электрохимического механизма коррозии меди (⁴) установление явлений дифференц-эффекта и протект-эффекта при растворении меди в электролитах.

Исследовалась кинетика растворения меди в 1 *N* и 0.1 *N* растворе персульфата аммония и в 0.8 *N* растворе двухлористой меди весовым методом при нормальных температурах (18—20°). Растворение меди в персульфатах, как известно, протекает без образования газообразных или нерастворимых продуктов коррозии. При растворении меди в двухлористой меди хотя и образуется осадок Cu_2Cl_2 , но он, как показали опыты, не накапливается на поверхности электрода. Таким образом метод непрерывного взвешивания хотя и с несколько меньшей точностью, чем для растворов персульфатов, мог быть применен и для изучения кинетики растворения меди в двухлористой меди.

На фиг. 1 дана схема экспериментальной установки. В табл. 1 приведены основные результаты этих опытов. Сила тока в цепи, время растворения стандартной навески и потенциал Cu -электрода по отношению к 1 *N* каломельному электроду получались непосредственно из эксперимента. Плотность поляризующего тока, скорость растворения и потенциал Cu -электрода по отношению к нормальному водородному электроду рассчитывались из этих экспериментальных данных.

На основании этих данных построены кривые на фиг. 2. Здесь по абсциссе отложены значения плотности тока анодной и катодной поляризации. По оси ординат отложены с правой стороны скорости растворения в мг с 1 cm^2 поверхности в секунду; сверху слева—значения потенциалов Cu -электрода по отношению к нормальному водородному электроду.

Прямая $F-F$ показывает зависимость между скоростью растворения и плотностью тока на основании закона Фарадея, считая, что растворение меди идет в двухвалентные ионы (эквивалент $\text{Cu}=31.79$).

Таблица 1

Растворение Cu при анодной и катодной поляризации

Сила тока в цепи, mA*	Плотность тока на образце Cu, mA/cm ² *	Среднее время растворе- ния стан- дартного количества* Cu с 1 см ² * в сек.	Средняя скорость растворе- ния Cu, мг см ² /сек	Потенциал Cu по отно- шению к:	
				1 N каломельному электроду, V	1 N водородному электроду, V
Раствор 1 N (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ *					
0	0	458	0.0062	-0.0256	+0.270
+150	+37.5	205	0.0139	+0.226	+0.504
0	0	444	0.00642	-0.0245	+0.271
+100	+25	263	0.0108	+0.164	+0.450
0	0	445	0.0064	-0.024	+0.272
+50	+12.5	349	0.00817	+0.102	+0.388
-20	-5	950	0.0030	-0.070	+0.216
-50	-12.5	∞***	0.0000	-0.292	-0.006
0	0	463	0.00615	-0.020	+0.276
Раствор 0.1 N (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ *					
+150	+37.5	42	0.0134	+0.036	+0.322
+40	+10	111	0.0050	-0.001	+0.285
+11.2	+2.8	201	0.0028	-0.016	+0.270
0	0	267	0.00211	-0.028	+0.258
-10	-2.5	763	0.00074	-0.037	+0.239
-17	-4.25	∞***	0.0000	-0.862	-0.576
Раствор 0.8 N CuCl ₂ *					
0	0	613	0.00093	+0.011	+0.299
+75	+18.75	75	0.00763	+0.140	+0.426
+44	+11.00	120	0.00478	+0.070	+0.356
+30	+7.5	155	0.00370	+0.053	+0.339
+20	+5.0	217	0.00264	+0.040	+0.326
+10	+2.5	300	0.00191	+0.030	+0.316
0	0	619	0.00092	+0.015	+0.301
-5	-1.25	1000	0.00058	-0.004	+0.282
-10	-2.5	2000	0.00029	-0.027	+0.259
-15	-3.75	∞***	0.0000	-0.055	+0.231

Рассмотрение приведенных данных позволяет сделать выводы:

1. Скорость растворения меди в растворах 1 N и 0.1 N (NH₄)₂S₂O₈, а также в растворе 0.8 N CuCl₂ растет с увеличением анодной поляризации и уменьшается с увеличением катодной поляризации.

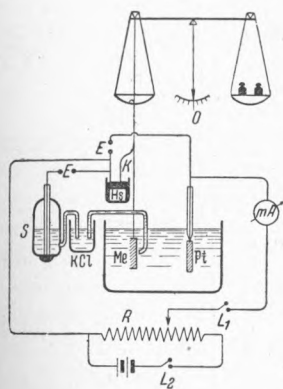
* Знак плюс указывает на анодную поляризацию медного электрода, знак минус—на катодную поляризацию.

** Стандартное количество меди для опытов в 1 N (NH₄)₂S₂O₈ было равно 2.85 мг с 1 см² и соответствовало уменьшению навески на чашке весов на 10 мг. Для опытов в 0.1 N (NH₄)₂S₂O₈ стандартное количество меди было 0.563 мг с 1 см² и соответствовало уменьшению навески на 2 мг. Для опытов в 0.8 N CuCl₂ стандартное количество меди было 0.573 мг с 1 см² и соответствовало уменьшению навески на 2 мг.

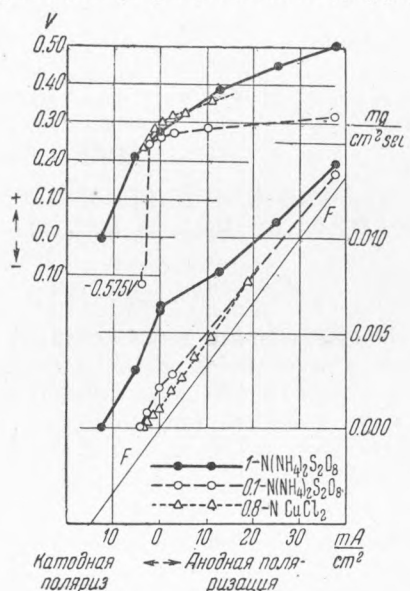
*** Знак ∞ в данном случае ставился, если за 30 минут не было обнаружено изменения веса электрода в пределах чувствительности весовых определений в этом опыте, т. е. если уменьшение веса не превышало 0.0001—0.0002 г.

2. Скорость саморастворения меди* (на фиг. 2—отрезок по ординате между экспериментально полученной кривой и прямой Фарадея) изменяется в зависимости от характера наложения тока. Для меди в растворе 1 N и 0.1 N $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ имеем уменьшение скорости саморастворения при наложении анодной поляризации (положительный дифференц-эффект) и при наложении катодной поляризации (положительный протект-эффект).

3. Для меди в растворе CuCl_2 имеем увеличение скорости саморастворения при наложении анодной поляризации (отрицательный дифференц-эффект) и при наложении катодной поляризации (отрицательный протект-эффект)**.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Отрицательный дифференц-эффект хотя с необходимостью и не вытекает из природы чисто электрохимического растворения металла, но однако и не противоречит ему, указывая лишь на то, что здесь основное влияние имеет уменьшение сплошности защитных фильмов на металле при анодной поляризации.

4. Изменение потенциалов Си-электрода вследствие катодной поляризации гораздо значительнее, чем при анодной поляризации. Отсюда можно заключить, что участки меди, являющиеся катодами, будут при работе локальных элементов иметь склонность к более сильной поляризации, чем участки, работающие анодами (катодный контроль скорости коррозии).

В табл. 2 приводятся вычисленные из данных опытов константы дифференц-эффекта и протект-эффекта для растворения меди в исследуемых растворах.

* Т. е. скорость растворения, определяемая только работой локальных микро-элементов.

** Однако, несмотря на отрицательный протект-эффект, показывающий, что работа локальных элементов при наложении катодной поляризации увеличивается, электрохимическая защита Си в растворе CuCl_2 , в противоположность взглядам Артамонова⁽⁵⁾, будет иметь место, так как здесь играет роль то обстоятельство, что при наложении катодного тока на Си-электроде будут выделяться не водород, но имеющиеся в растворе более положительные ионы меди, которые при достаточной плотности тока будут полностью компенсировать растворение меди за счет работы локальных элементов.

Таблица 2

Значения константы дифференц-эффекта (K_d) и протект-эффекта (K_{II}) при растворении меди при анодной и катодной поляризации

Раствор	Плотность тока, мА/см ²	Скорость растворения, соответствующая плотности тока (по закону Фарадея) с 1 см ² поверхности, мг/сек.	Общая скорость растворения (по данным эксперимента) с 1 см ² поверхности, мг/сек.	Средняя скорость саморастворения, мг/сек. см ²	Константа дифференц-эффекта для соответствующего интервала плотности тока (K_d), мг/сек. мА	Константа протект-эффекта для соответствующего интервала плотности тока (K_{II}), мг/сек. мА
1 N (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	-12.5*	-0.0042**	0.0000	0.0042	}	+0.00016
	0.0	0.0000	0.0062	0.0062		
	+12.5	0.0042	0.00817	0.00397		+0.000178
	+25	0.00835	0.01082	0.00247		+0.000149
	+37.5	0.0125	0.0139	0.0014		+0.000128
0.1 N (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	-4.25	-0.0013	0.0000	0.0013	}	+0.00019
	0.0	0.0000	0.00211	0.00211		
	+37.5	0.0125	0.0134	0.0009		+0.000032
0.8 N CuCl ₂	-3.75	-0.00125	0.0000	0.00125	}	-0.000072
	0.0	0.0000	0.00093	0.00093		
	+18.75	0.00618	0.00763	0.00145		-0.000028

Результаты опыта приводят к заключению, что процессы растворения меди (и повидимому других благородных металлов) в окислительных средах могут быть интерпретированы на основе общей электрохимической теории коррозии металлов.

Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.

Поступило
28 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Straumanis, Korr. u. Metallsch., **14**, 2 (1938). ² W. Müller u. Löw, ZS. f. Elektrochemie, **42**, 789 и 830 (1936). ³ Н. Д. Томашов, ЖФХ, XII, 4 (1938). ⁴ Н. Д. Томашов, ДАН, XXIII, № 7 (1939). ⁵ Б. Н. Артамонов, Ж. хим. пром., XIV, № 7 (1937).

* Знак минус указывает на катодную поляризацию электрода; знак плюс указывает анодную поляризацию.

** Знак минус указывает на процесс, обратный растворению, т. е. на выделение меди при катодной поляризации в соответствии с законом Фарадея.