

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. ГИНДИН

**ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ
В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРАХ ИОДА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 VI 1952)

Углеводородные растворы иода весьма агрессивны в отношении металлов (¹⁻³). Так, бензольные и изооктановые растворы, даже очень слабые, вызывают коррозию меди, свинца и железа. Медь, реагируя с иодом, превращается в CuI , свинец — в PbI_2 , железо — в FeI_2 . Последнее окисляется кислородом в иод и Fe_2O_3 , что делает растворы иода в отношении железа своеобразным, непрерывно восстанавливающимся, почти неиссякаемым агрессором. Иод, растворенный в углеводородах, реагирует также с цинком, алюминием и другими металлами.

Вместе с тем, углеводородные растворы иода являются диэлектриками (⁴). Удельная электропроводность σ 0,0078 *N* бензольного раствора иода (при $E = 7500$ в/см) $1,27 \cdot 10^{-11}$ ом⁻¹ см⁻¹ (σ чистого бензола $1,28 \cdot 10^{-14}$), тогда как σ 0,0078 *N* изооктанового раствора равна $8,57 \cdot 10^{-15}$ ом⁻¹ см⁻¹ (σ чистого изооктана меньше этой величины) *. При этом σ экспоненциально растет с повышением напряженности электрического поля, согласно уравнению Френкеля:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{V e^3 E / \epsilon}{kT}},$$

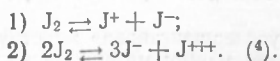
из которого вытекает прямолинейная зависимость $\ln \sigma$ от \sqrt{E} **.

По аналогии с тем, что наблюдалось при коррозии металлов в таких диэлектриках, как изооктановые растворы жирных кислот (^{5, 6}), естественно было предположить, что коррозионные процессы в углеводородных растворах иода также носят, в той или иной степени, электрохимический характер. Действительно, как показал опыт, в исследованных бензольных и изооктановых растворах иода функционировали гальванические элементы, подобные тому, какой был описан ранее (⁶). Из изученных пока элементов функционировали в изооктановых растворах иода железо-магниевый элемент и в бензольных — железо-магниевый и медно-цинковый.

Замкнув через зеркальный гальванометр ($1,57 \cdot 10^{-9}$ а) элемент, изображенный на рис. 1, можно было легко обнаружить в цепи электрический ток. В первые моменты реакции металлов с раствором ток был очень слабым; однако, спустя, примерно, 10—20 минут он достигал срав-

* Исследование столь слабых растворов было обусловлено плохой растворимостью иода в изооктане.

** Большая электропроводность бензольных (бурых) растворов иода по сравнению с изооктановыми (фиолетовыми), по всей вероятности, обусловлена лучшей сольватацией и связанной с этим лучшей диссоциацией молекул иода, протекающей по схеме:



нительно большой величины. Типичный график $I = f(t)$, иллюстрирующий деятельность $Zn - Cu$ элемента в 0,25 N бензольном растворе иода, приведен на рис. 2.

Электродвижущая сила этого элемента, в котором цинк играл роль анода, а медь — катода, измеренная по методу вспомогательного элемента с определенной э. д. с. (6), варьировала от 1,0 до 1,1 в; внутреннее же сопротивление — от 100 $M\Omega$ и выше в первые минуты контакта металлов с раствором до десятых и сотых долей мегома в дальнейшем.

Количество электричества Q , протекающее между электродами этого элемента за время t , очевидно, равно:

$$Q = \int_0^t I(t) dt.$$

Графически интегрируя функцию $I(t)$ (рис. 2), мы получаем $Q = 2,93$ кулона.

Между тем, потери цинка за время, указанное на графике, равнялись 0,0037 г*, потери меди — 0,0006 г. По закону же Фарадея, этим потерям цинка соответствуют 10,93 кулона.

Таким образом, количество электричества, выработанного элементом, составляет 26,8% теоретического, т. е. того количества, которое соответствует потерям

Рис. 1. Схема элемента. 1, 2 — металлические электроды (размером $75 \times 20 \times 1,5$ мм); 3 — рамка из слюды. Пластинки зафиксированы параллельно на расстоянии 0,1 — 0,15 мм друг от друга с помощью текстолитовой обоймы 4 и текстолитовых же винта и гайки 5. Обойма и винт изолированы от металла прокладками из слюды

цинка, целиком отнесенным за счет деятельности медно-цинковой пары**. Однако, в действительности, наряду с медно-цинковым макроэлементом на поверхности цинка функционировали микроэлементы, причем позволительно думать, гораздо интенсивнее макроэлементов, хотя бы в силу экспоненциального роста проводимости диэлектриков с повышением напряженности электрического поля, достигающего у микроэлементов весьма высоких значений (5). Поэтому есть основание отнести остальные потери цинка, главным образом, за счет деятельности микроэлементов. Если с этим согласиться, то отсюда само собою последует вывод об основной, ведущей роли электрохимического механизма в кинетике рассматриваемых коррозионных процессов***.

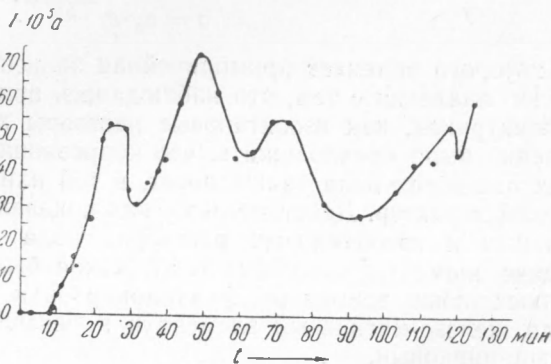


Рис. 2. Кривая тока, генерируемого $Zn - Cu$ элементом в бензольном растворе иода

* Реагировала с иодом и работала в качестве электрода только одна поверхность цинковой пластинки, обращенная к меди; другая была изолирована пленкой резольного лака.

** Кстати заметим, что выход тока, например, в элементе Лекланше, составляет лишь около 22% (9).

*** Взав чистый цинк и усовершенствовав конструкцию элемента, вероятно, удастся достигнуть лучшего соответствия между материальными потерями и выходом тока.

Любопытно, что в изооктановых растворах иода не удалось обнаружить даже малейших признаков функционирования медно-цинкового элемента. Между тем, латунь сильно корродирует в изооктановых (как и в бензольных) растворах иода, что, возможно, стоит в связи с проявлением «пограничных» эффектов (5).

В отличие от медно-цинкового элемента, железо-магниевый элемент, уже известный по своей деятельности в изооктановых растворах жирных кислот (5, 6), функционировал как в бензольных, так и в изооктановых растворах. График $I = f(t)$ для Mg — Fe элемента в 0,056 N изооктановом растворе иода приведен на рис. 3.

Потери магния (анода в этом элементе) составили за время контакта с раствором 0,0031 г; потери железа (катода) — 0,0010. Этим потерям анода соответствуют 24,6 кулона. Графическое интегрирование $I = f(t)$ (рис. 3) приводит к значению 0,75 кулона. Отсюда следует, что в данном случае только 2,8% материальных потерь можно отнести за счет функционирования собственно макроэлемента. Однако и такая, сравнительно мало эффективная, деятельность железо-магниевого элемента отнюдь не лишает нас оснований отнести остальные потери за счет, преимущественно, микроэлементов, деятельность которых, весьма вероятно, является намного более эффективной*.

У описываемых элементов имеется одна характерная особенность, о которой уже была речь ранее (6). Она заключается в сравнительно очень большой силе тока, генерируемого элементами ($10^{-5} — 10^{-4}$ а), имея в виду, что начальная удельная электропроводность исходных растворов (при $E = 7500$ в/см) равнялась $10^{-11} — 10^{-15}$ ом⁻¹ см⁻¹. Повторяем, такой силы ток возникал не сразу после вступления металлов в реакцию с раствором, в первые моменты которой он был очень незначительным, а спустя, примерно, 10—20 минут, когда пространство между электродами обычно заполнялось нерастворимыми продуктами коррозии.

Надо полагать, что это явление обусловлено образованием между электродами «мостиков» из солей, в данном случае, иодидов, обладающих ионной или смешанной проводимостью, намного превосходящей проводимость исходного раствора. При этом ионы металла начинают двигаться от одного электрода к другому не через плохо проводящий раствор, а через лучше проводящие солевые «мостики», способствуя тем самым электрохимической коррозии.

Косвенным доказательством образования в рассматриваемых случаях солевых «мостиков» может служить существование «мостиков» из мыл. Такие «мостики» были получены при наложении постоянного электрического поля на суспензии некоторых мыл в бензине и вазелиновом масле, причем значение σ возникших «мостиков» на пять-шесть (если не больше) порядков превосходило значение σ исходных суспензий, которое, например, в случае суспензий стеарата цинка в бензине составляло 10^{-14} ом⁻¹ см⁻¹ (7).

* Не исключено, что низкий выход тока у Mg — Fe элемента был связан с тем, что у этого элемента реагировала с раствором вся поверхность анода, тогда как у Zn — Cu элемента — только часть поверхности анода, обращенная к катоду.

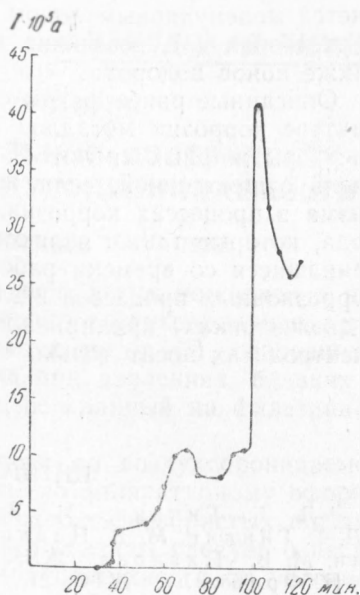


Рис. 3. Кривая тока, генерируемого Mg — Fe элементом в изооктановом растворе иода

Своеобразный вид кривых $I = f(t)$, свидетельствующий о резких колебаниях силы тока, вероятно всего, стоит в связи не столько с поляриционными эффектами, сказывавшимися на э. д. с. элементов, сколько с непостоянством их внутреннего сопротивления, обусловленным, в свою очередь, неустойчивостью солевых «мостиков», изменениями их структуры, главным образом,— качества контакта их звеньев между собою и с поверхностью электродов.

Катодная деполяризация у изученных элементов, очевидно, осуществляется молекулярным иодом и его катионами. В случае содержания HI в растворах (⁴), возможна некоторая роль в процессах деполяризации также ионов водорода.

Описанные ранее факты свидетельствовали об электрохимическом характере коррозии металлов в таких диэлектриках, как углеводородные растворы жирных кислот (⁵, ⁶). Приведенные сейчас данные говорят об очень существенной, если не ведущей, роли электрохимического механизма в процессах коррозии, протекающих в углеводородных растворах иода, которые также являются диэлектриками. Все это опровергает укоренившиеся со времени работ Каленберга (⁸) взгляды, будто механизм коррозионных процессов в электролитах и неэлектролитах (а тем более, в диэлектриках) принципиально различен и что коррозия металлов в неэлектролитах носит только «чисто» химический характер.

Поступило
16 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Г. Гиндин, М. В. Павлова, ДАН, 69, № 3, 377 (1949).
² Л. Г. Гиндин, М. В. Павлова, ЖПХ, 24, № 10, 1026 (1951). ³ Л. Г. Гиндин, М. В. Павлова, ЖПХ, 24, № 11, 1151 (1951). ⁴ Л. Г. Гиндин, Я. И. Френкель, ЖТФ, 21, № 8, 936 (1951). ⁵ Л. Г. Гиндин, ДАН, 73, № 3, 515 (1950). ⁶ Л. Г. Гиндин, ДАН, 74, № 2, 211 (1950). ⁷ И. Н. Путилова, Л. Г. Гиндин, Л. М. Мороз, ДАН, 71, № 1, 81 (1950). ⁸ L. Kahlenberg, J. Phys. Chem., 6, 1 (1902). ⁹ А. Гюнтершульце, Гальванические элементы, пер. с нем., ГНТИ, 1931, стр. 78.