

wertigen Form reduziert. Dann werden — je nach dem Verhältnis Zink : Kupfer — die Cupro-Ionen entweder mit Kaliumjodid oder mit Thioharnstoff gebunden und dadurch zugleich vom Mitreagieren maskiert. Danach kann das Zink mit Komplexon anstandslos titriert werden.

In einer aliquoten Probe wird die Summe der zwei Ionen, auch mit Komplexon, titriert. Die Differenz zwischen den zwei Bestimmungen ergibt das Kupfer.

Budapest, Országos Közegészségügyi Intézet.
Érkezett: 1963. XII. 4.

Szinuszáram hatása elektródfolyamatokra, XVII.

Váltóáram hatása a higany korróziójára

ERDEY-GRÚZ TIBOR, DÉVAY JÓZSEF és VAJASDY IRMA

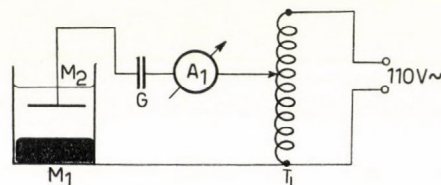
Korábbi közleményeinkben¹⁻⁵ foglalkoztunk azzal a jelenséggel, hogy a váltóáram megváltoztatja az aszimmetrikus polarizálhatóságú elektródok potenciálját. A potenciáleltolódás a polarizációs görbe konkáv oldala felé irányul, és annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a váltóáram áramsűrűsége. Ez a jelenség elektrolitikus korróziót idézhet elő, illetve megváltoztathatja a korrózió sebességét⁶⁻⁸. A váltóáram korróziós hatása a homogén fémfelületekre kifejtett hatásból, a lokálemek működésére kifejtett hatásból, valamint a váltóáramnak a felületen való egyenetlen eloszlása esetén kialakuló különböző potenciálú helyek közt folyó egyenáram által előidézett korróziós hatásból tevődik össze⁹.

Az elektrokémiai irodalom több vizsgálatról számol be fémeknek váltóáram hatására történő oldódásával kapcsolatban¹⁰⁻²⁵. Abból a célból

azonban, hogy a váltóáram előbb említett korróziós hatásait szétválaszthassuk és szerepüket külön-külön tisztázthassuk, a homogén fémfelület legjobban megközelítő higanyelektrodot is megvizsgáltuk ebből a szempontból. Az alábbiakban a homogén higanyfelület váltóáramú korróziójára vonatkozó méréseink eredményeit ismertetjük.

A mérési berendezés és a kísérleti eredmények

Az M_1 kétszer desztillált higanyból készült 21,2 cm² felületű elektródot az 1. ábra szerint



1. ábra
A mérőberendezés vázlatja

hengerpohár aljában helyeztük el. A cella másik elektródját a korong alakú M_2 platinaelektrod alkotta, amelynek elhelyezése első közelítésben biztosította a váltóáramnak a higany felületén való egyenetlen eloszlását. A szabályozható intenzitású váltóáramot az 50 Hz frekvenciájú hálózatra kapcsolt T_1 transzformátor szolgáltatta, és azt C_1 12 μ F kapacitású kondenzátoron és az A_1 intenzitásmérő műszeren keresztül kapcsoltuk a cella két elektródjára. A kondenzátor arra szolgált, hogy az M_1 és M_2 elektródok által alkotott galván-elem egyenáramú áramkörének záródását s evvel

¹ Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasy I. és Horányi Gy.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 244. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 30. 29. 1962.

² Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy., Vajasy I. és Mészáros L.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 378. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 30. 431. 1962.

³ Erdey-Grúz T., Dévay J., Vajasy I., Horányi Gy. és Mészáros L.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 446. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 31. 407. 1962.

⁴ Erdey-Grúz T., Dévay J. és Vajasy I.: Magy. Kém. Folyóirat, 68. 185. 1962.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 37. 53. 1963.

⁵ Erdey-Grúz T., Dévay J., Horányi Gy. és Vajasy I.: Magy. Kém. Folyóirat, 68. 373. 1962.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 37. 251. 1963.

⁶ Erdey-Grúz T., Dévay J. és Szegedi R.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 444. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 32. 355. 1962.

⁷ Erdey-Grúz T., Dévay J., Szegedi R. és Vajasy I.: Magy. Kém. Folyóirat, 67. 512. 1961.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 34. 301. 1962.

⁸ Erdey-Grúz T., Dévay J. és Szegedi R.: Magy. Kém. Folyóirat, 68. 190. 1962.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 37. 65. 1963.

⁹ Erdey-Grúz T., Dévay J., Szegedi R. és Gáldi A.: Magy. Kém. Folyóirat, 69. 256. 1963.; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 38. 325. 1963.

¹⁰ S. Altmann and R. H. Busch: Trans. Faraday Soc., 45. 720. 1949.

¹¹ L. Amy and C. Mounjos: Rev. gen. elec., 66. 187. 1957.

¹² R. Bentley and T. R. Prentice: J. Appl. Chem., 7. 619. 1957.

¹³ E. Briner and A. Yalda: Helv. Chim. Acta, 26. 1162. 1929. 1943.

¹⁴ B. V. Ershler: Acta Physicochim. URSS, 19. 139. 1944.

¹⁵ B. V. Ershler: Disc. Faraday Soc., 1. 269. 1947.

¹⁶ R. Juchniewicz: Corrosion Science, 2. 225. 1962.

¹⁷ W. Koch, I. Ramsauer und M. v. Stackelberg: Arch. Eisenhüttenw., 25. 93. 1954.

¹⁸ J. Llopis és F. Colom: Anales real soc. espan. fis. y quim., 51. B 379. 1955.

¹⁹ J. Llopis and A. Sancho: J. Electrochem. Soc., 108. 720. 1961.

²⁰ A. Rius, J. Llopis és F. Colom: Anales real soc. espan. fis. y quim., 51. B 11. 1955.

²¹ S. Shibata: J. Chem. Soc. Japan, 75. 1223. 1954.; 80. 453. 1959.

²² J. Steiner: Z. Elektrochem., 55. 690. 1951.

²³ Б. В. Ершлер: Докл. А. Н. СССР, 37. 226. 230. 1942

²⁴ Ю. Н. Михайловский: Ж. Физ. Хим., 37. 132. 340. 553. 1963.

²⁵ Т. П. Юфа, М. А. Хенцова: Анализ Благороды. Металл. А. Н. СССР. 176. 1959.

a higanynak ez úton való korrózióját megakadályozza. A megfelelő intenzitású váltóáramokat 2 óra hosszat vezettük át a cellán, utána a feloldódott (korrodeált) higany mennyiségét elektrogravimetriás úton határoztuk meg.

A különböző koncentrációjú salétromsavoldatba merülő higanyelektrod 50 Hz frekvenciájú váltóáram hatására bekövetkező korrózióját (χ) az 1. táblázat mutatja mg/cm² · óra egységben. Lát-

1. táblázat

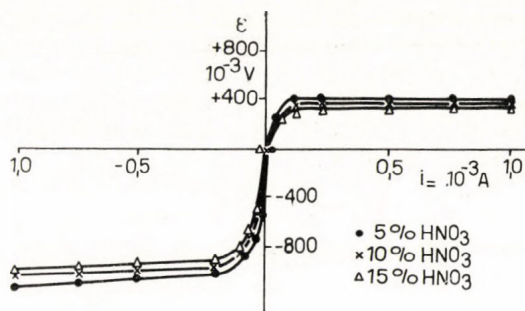
A higany váltóáramú korróziója

i_{\sim} A	χ mg/cm ² óra		
	a salétromsav koncentrációja		
	5%	10%	15%
0	0,0018	0,0023	0,105
0,1	0,0063	0,0118	0,162
0,2	0,0370	0,0473	0,337
0,3	0,103	0,177	0,667
0,4	0,281	0,354	1,36
0,5	0,707	0,966	1,68
0,6	1,02	1,24	4,43
0,7	1,10	1,84	7,28
0,8	1,41	2,08	10,7

hatjuk, hogy minél nagyobb a váltóáram effektív intenzitása (i_{\sim}), valamint minél nagyobb a salétromsav koncentrációja, annál több higany oldódik időegységenként.

A mérések közben a váltóáram a cella hőfokát szobahőmérsékletre maximálisan 28 C°-ra emelte. Ezért összehasonlítással 28 C°-os termosztátban helyeztük el az elektrizáló cellát, és az áram átvezetése nélkül az oldat állandó erélyes keverése közben feloldódott higany mennyiségét is megmértük. Ezt az adatot a táblázatban $i_{\sim} = 0$ -nál tüntettük fel. Az utóbbi esetben az oldat keveréséről azért gondoskodtunk, hogy a váltóáramú mérések-nél az árameloszlás esetleges kismértékű egyenetlenségei által okozott, a higanyfelülethez képest tangenciális irányú potenciálkülönbségek által létrehozott folyadékáramlás hatását²⁶⁻²⁷ az összehasonlításban kiküszöböljük. Mivel az irodalom szerint váltóáram hatására a cellában alkalmazott platinaelektrod is oldódhat^{10,14,15,18-20,23} vakpróbákat is végeztünk erre a körülményre vonatkozólag oly módon, hogy az 1. ábrának megfelelő cellában M_1 helyett is platinaelektrodot helyeztünk el. Azt találtuk, hogy a platina oldódásának mértéke vizsgálati körülményeink között elhanyagolható.

A 2. ábrán közöljük egy 1 cm² felületű higanyelektrod egyenáramú katódos és anódos polarizációs görbét különböző koncentrációjú salétromsavoldatokban. ϵ a higanyelektrod n kalomelektroddal szemben mért potenciálját jelenti. A polarizációs görbét az idézett közleményünkben¹ ismertetett berendezésben mértük meg.



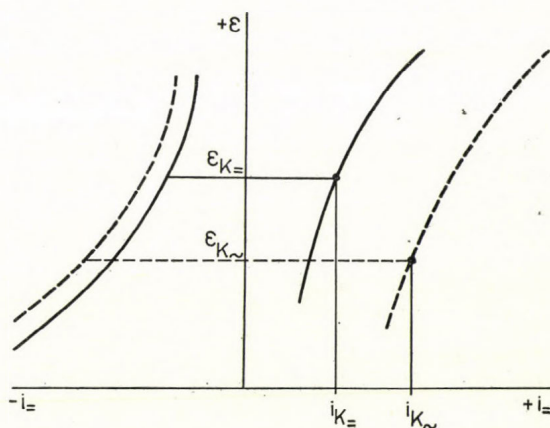
2. ábra

A higanyelektrod polarizációs görbéi

Az eredmények kiértékelése

Kísérleljük meg a homogén fémfelület váltóáramú korróziójára vonatkozó eredmények magyarázatát az idézett közleményünkben vázolt módszerrel⁹.

A homogén (lokálemekektől mentes) fém korróziója esetén a felületén legalább egy-egy különböző katódos és anódos folyamat játszódik le egyidejűleg. A katód- és anódfolyamat sebessége egyaránt függ az elektródpotenciáltól, ezt az összefüggést a két reakció polarizációs görbéje írja le. Ha a fém külső áramforrás áramkörébe nincs bekapcsolva, illetve nem képezi működő galvánelem egyik elektródját, akkor ahhoz, hogy töltése időben változatlan maradjon, a katód- és anódfolyamatnak egyenlő sebességgel kell rajta végbemennie. Eközben a fémen keverékpotenciál alakul ki. A 3. ábrán



3. ábra

A váltóáram korrózió-növelő hatásának sémája

látható egy-egy lehetséges katód- és anódfolyamat polarizációs görbéjének sematikus rajza (a kihúzott görbék). Az elektród potenciálja azt az értéket veszi fel ($\epsilon_{K=}$), amelynél a katódos és anódos elektródfolyamat sebessége, illetve a nekik megfelelő áramerősségek (i_{\sim}) egyenlők. Az anódos áram intenzitása a korrózió (fémoldódás) mértékéül szolgál ($i_{K=}$).

Mivel az elektród aszimmetrikus polarizálhatósága esetén a váltóáram a polarizációs görbe konkáv oldala felé tolja el az elektródpotenciálokat, tehát megváltozik az oxidációs és redukciós folya-

²⁶ Dévay J. Magy. Kém. Folyóirat, 65. 417. 1959.²⁷ Erdey-Grúz T. és Dévay J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 25. 401. 1960.

mat polarizációs görbéje. Ezeket a 3. ábra szaggatottan rajzolt görbéi mutatják. Itt szintén érvényes az, hogy a kialakuló $\varepsilon_{K\sim}$ potenciálon a katódos és anódos áram intenzitása ($i_{K\sim}$) egyenlő. Megállapíthatjuk, hogy $i_{K\sim} > i_{K-}$, azaz a váltóáram korrózió-növekedést okoz.

A 2. ábrából nyilvánvaló, hogy a higanyon lejátszódó oxidációs és redukciós folyamatok a 3. ábrához hasonló típusú polarizációs görbékkel írhatók le, így érthető a váltóáram hatására bekövetkező korrózió-növekedés. A váltóáram intenzitásának növelésekor nő az elektródfolyamatok sebességére és a polarizációs görbékre kifejtett hatás, így a 3. ábrán vázoltak alapján megnő a fém korróziójának sebessége is. A salétromsav koncentrációjának növelése a 2. ábra tanúsága szerint a katód- és anódfolyamatban egyaránt csökkenti a fém egyenáramú polarizálhatóságát. A hatá t a váltóáram áthaladása a 3. ábrának megfelelően még fokozza. Ez a körülmény összhangban van azzal, hogy adott váltóáramú intenzitás esetén a higanyfelület korróziója annál nagyobb, minél nagyobb a salétromsav koncentrációja.

Összefoglalás

A homogén (lokálemekttől mentes) fémfelületet modellező higanyelektrodon megvizsgáltuk a

váltóáramnak a fém korróziójára kifejtett hatását különböző koncentrációjú salétromsavoldatokban. Azt találtuk, hogy a korrózió annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a váltóáram intenzitása és minél nagyobb a salétromsav koncentrációja. Az eredmények jól értelmezhetők a váltóáramnak az elektródon lefolyó oxidációs és redukciós folyamatok polarizációjára kifejtett hatása alapján.

Die Wirkung des Sinusstromes auf Elektroden-vorgänge, XVII. Die Wirkung des Wechselstromes auf die Korrosion des Quecksilbers. T. Erdey-Grúz, J. Dévay und I. Vajasy

In Salpetersäurelösungen von verschiedenen Konzentrationen wurde die Wechselstromkorrosion des Quecksilbers untersucht. Die Quecksilber-elektrode diente als Modell eines homogenen (von Lokalelementen freien) Metalles. Die Korrosion war je größer, desto größer die Stromdichte des Wechselstromes und die Konzentration der Lösung war. Die Ergebnisse können durch die Wirkung des Wechselstromes auf die Polarisation der Oxydations- und Reduktionsvorgänge erklärt werden.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke, Elektrokémiai Akadémiai Kutató Csoport. Érkezett: 1963. XII. 22.

Vizsgálatok szilárd fázisú sugárzásos polimerizáció köréből, IV.*

Adalékanyagok hatása az N-vinil-szukcin-imid szilárd fázisú polimerizációjára

HARDY GYULA és VARGA JÓZSEF

Korábbi közleményünkben beszámoltunk az N-vinil-szukcin-imid (NVSI) szilárd fázisú polimerizációjáról és utópolimerizációjáról¹. Megállapítottuk, hogy a polimerizáció körülményeitől függően két területet: a robbanásszerű polimerizáció és a stacioner termikus állapotú polimerizáció területét különböztethetjük meg. A robbanásszerű polimerizáció körülményei közt bizonyos indukciós periódus (τ_i) után a polimerizációs rendszer termikus egyensúlya megbomlik, s a monomerminta hőmérséklete rendkívül gyorsan az olvadáspontig, illetve az olvadáspont fölé emelkedik.

Jelen munkánkban különféle adalékanyagok hatását vizsgáltuk az NVSI szilárd fázisú polimerizációjában a robbanásszerű polimerizáció területén, a differenciális termoanalízis (DTA) módszerrel szemben az, hogy a mérés során nem kell a mintákat feloldani, és így nincs meg az oldáskor fennálló utópolimerizáció lehetősége, ami rontja a mérések pontosságát és reprodukálhatóságát. Az adalékok hatását a DTA-módszerrel Kargin és

munkatársai² vizsgálták az acetaldehid szilárd fázisú polimerizációjában a kimelegítés során.

A polimerizáció mechanizmusának meghatározására különféle gyökakceptorok, így gyökös inhibitorok: benzo-kinon (BK), difenil-pikril-hidrazil (DPPH) és idegen monomerek, maleinsav-anhidrid (MSA), akril-amid (AA) és N-vinil-pirolidon (VP), valamint egyéb adalékanyagok (szukcin-imid, acetone, diklór-etán) hatását vizsgáltuk.

A vinilvegyületek szilárd fázisú polimerizációjában az adalékanyagok hatására vonatkozólag viszonylag kevés irodalmi adat áll rendelkezésünkre. A gyökös inhibitoroknak a vinilvegyületek szilárd fázisú polimerizációjában gyakran nincs inhibáló hatásuk, így a sztirol és akril-nitril polimerizációjára az oxigén, benzo-kinon, pirogallol, jód és DPPH alig van hatással³. Az N-vinil-karbazol polimerizációjában az oxigén, hidrokinnon és a DPPH alig hat, míg a benzo-kinon kissé késlelteti a polimerizációt⁴. A hosszú paraffinláncot tartalmazó monomerek esetében viszont a gyökös inhibitoroknak erős a hatása, így a cetil-

* III. rész: Magy. Kém. Folyóirat, 69. 447. 1963.

¹ Hardy Gy. és Varga J.: Magy. Kém. Folyóirat, 69. 441. 1963.

² V. S. Psezseckij, V. A. Kargin, N. A. Bach: Vüszokomol. Szojegy., 4. 728. 1962

³ I. Amagi, A. Chapiro: J. chim. phys., 59. 537. 1962.

⁴ A. Chapiro, Gy. Hardy: J. chim. phys., 59. 993. 1962.