

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ГОРЯЧИХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ. I

В. В. Лосев и Б. Н. Кабанов

Изучение электрохимического поведения железа в растворах щелочей представляет существенный интерес для выяснения общих закономерностей анодного растворения и пассивации металлов с переменной валентностью. Однако исследование анодного поведения железного электрода в щелочных растворах при обычных температурах осложняется в связи с чрезвычайно легкой пассивируемостью железа в эти условия. Значительно более благоприятны условия изучения электрохимических свойств железа в горячих концентрированных растворах щелочей, в которых железный электрод легко активизируется, а продукты его анодного растворения обладают хорошей растворимостью. Исследование электрохимического поведения железа в горячих концентрированных растворах щелочей представляет также практический интерес, так как в ряде областей техники приходится иметь дело с системами, в которых происходит взаимодействие железа с концентрированными растворами щелочей при высоких температурах (технический электролиз воды, химическое окисление железа и др.).

При анодной поляризации активного железного электрода в растворе щелочи при обычной температуре железо растворяется в двувалентной форме с образованием осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (первый анодный процесс [1]).

Как показали Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис [2], механизм этого процесса заключается в разряде ионов гидроксила с образованием поверхностного окисла железа, переходящего в дальнейшем в раствор с образованием ионов HFeO_2^- . При пассивации электрода его потенциал сдвигается на 0,2—0,3 В в положительную сторону и начинается окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в $\text{Fe}(\text{OH})_3$, т. е. так называемый второй анодный процесс, после прекращения которого на электроде происходит выделение кислорода. Пассивация электрода относительно первого анодного процесса не связана с образованием рыхлого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а обусловлена возникновением пассивирующего поверхностного окисла, количество которого не превышает одноатомного слоя [2]. О накоплении поверхностных окислов на анодно-поляризованном железном электроде в растворе щелочи свидетельствуют уменьшение емкости электрода [3, 4] и возрастание его фотоэлектрохимической активности [5] при сдвиге потенциала в положительную сторону. Результаты изучения катодного активирования пассивного железа в азотной кислоте также указывают на то, что пассивность железа обусловлена весьма тонким слоем поверхностного окисла, причем этот поверхностный окисел отличается от обычных фазовых окислов железа меньшей энергией связи [6].

При высокой температуре в концентрированных растворах щелочей железо легко активизируется и при анодной поляризации растворяется в двувалентной форме, причем продукты реакции полностью переходят в раствор [7, 8]. После пассивации электрода его потенциал сдвигается сразу на 1,5 В и начинается выделение кислорода, которое сопровождается растворением металла с образованием ионов шестивалентного железа (FeO_4^{--}). Таким образом при анодной поляризации в растворах щелочи до сих пор не удавалось наблюдать процесса непосредственного анодного растворения железа в трехвалентном состоянии.

Грубе и Гмелин [8], а также другие исследователи связывали пассивацию железа в горячем растворе щелочи с образованием плотного слоя окиси Fe_2O_3 , который блокирует поверхность электрода, механически препятствуя дальнейшему растворению металла. Грубе изучал анодное поведение в щелочных растворах при высоких температурах не только железа но и других металлов с переменной валентностью [9] (хром, марганец и др.). Во всех этих случаях Грубе пытался объяснить анодную пассивацию металлов за счет механического закрытия поверхности электрода слоем окиси, совершенно не учитывая следующей отличительной особенности пассивации металлов с переменной валентностью. В случае металлов с постоянной валент-

ностью (Al, Mg, Zn и др.) после наступления пассивации на электроде может происходить только выделение кислорода; напротив, в случае металлов с переменной валентностью (Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Pb и др.) после пассивации электрода относительно анодного процесса, протекающего при наиболее отрицательном потенциале, может идти и нередко действительно идет (как показывает целый ряд опытных данных и, в частности, результаты упомянутых выше опытов Грубе) процесс растворения металла с образованием ионов другой валентности. Если пассивность металлов с постоянной валентностью можно, вообще говоря, попытаться объяснить как результат блокирующего действия плотных инертных окисных или солевых пленок, препятствующих переходу ионов в раствор, то в случае металлов с переменной валентностью представление о блокирующем механизме во многих случаях не выдерживает критики. Действительно, без специальных искусственных допущений нельзя объяснить, почему блокирующая пленка препятствует прохождению ионов низшей валентности и в то же время свободно пропускает ионы высшей валентности. Таким образом хотя пассивация металлов с переменной валентностью и сопровождается нередко образованием фазовых окисных пленок, однако последние не всегда являются истинной причиной наступления пассивности. Поэтому естественно, что существенный интерес представляет изучение пассивации металлов и, в частности, железа в таких условиях, когда фазовые пленки не образуются.

Настоящая работа посвящена изучению процессов анодного растворения железа в горячих концентрированных растворах щелочи с образованием ионов различной валентности и выяснению механизма анодной пассивации железа в этих условиях.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрохимическое поведение железа изучалось в $10N$ NaOH при $80^\circ \pm 0,1^\circ$ (отдельные опыты, результаты которых описаны во второй части данной работы, проводились также при более низких температурах) путем снятия поляризационных кривых и кривых зависимости потенциала электрода от количества пропущенного электричества. Кроме того, измерялась емкость электрода в переменном токе и изучалось влияние скорости перемешивания раствора на анодные процессы.

Электроды изготовлялись из спектрально-стандартного электролитического железа марки «HS». Электролит готовился путем растворения химически чистого едкого натра в дважды перегнанной воде. Измерения производились в стеклянной ячейке*, изображенной на рис. 1. Для нагревания раствора ячейка была снабжена двойными стенками, между которыми с большой скоростью циркулировала горячая вода из ультратермостата. Цилиндрический электрод *A* (с поверхностью $4,5 \text{ см}^2$) соединялся при помощи железной клеммы с платиновой проволокой *B*. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока *B*, расположенная в стеклянной трубке *G*, кончик которой был заполнен сплавленным стеклянным порошком для отделения раствора в этой трубке от основного раствора. В качестве электрода сравнения применялся окиснортутный электрод, который находился при той же температуре и имел ту же концентрацию щелочи, что и раствор в основной ячейке. Через трубку *E* пропускался азот, служивший для насыщения, а также для перемешивания раствора. Азот предварительно тщательно очищался от кислорода и пропускался через ловушку с жидким воздухом. Потенциал электрода измерялся посредством обычной компенсационной схемы, а в отдельных случаях посредством катодного вольтметра специальной конструкции, при помощи которого можно измерять изменения потенциала, происходящие за $0,1\text{--}0,2$ сек., с точностью в $1\text{--}2 \text{ мВ}$ [10]. Потенциал электрода выражен по отношению к потенциалу водородного электрода в том же растворе при той же температуре.

Перед каждым опытом электрод подвергался очистке тонким влажным порошком толченого стекла, промывался дважды перегнанной водой, быстро погружался

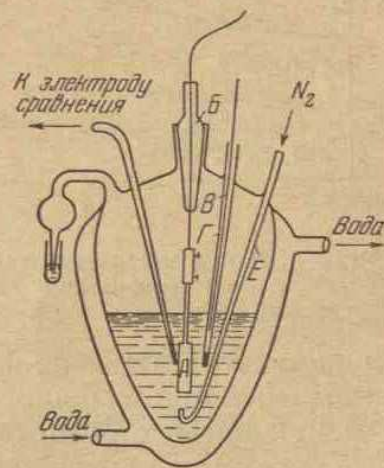


Рис. 1. Ячейка для измерений

* Как показали специальные опыты, проведенные в ячейке, изготовленной целиком из железа, небольшое количество силикат-ионов, переходящее в раствор результате растворения стеклянных стенок основной ячейки в горячей щелочи, практически не влияет на электрохимические свойства железного электрода.

в ячейку и подвергался катодной поляризации током $5 \cdot 10^{-2}$ А/см² в течение 10 мин. для достижения некоторого стандартного активного состояния, после чего начинались электрохимические измерения. Для определения валентности, с которой железо переходит в раствор при различных анодных процессах, а также для изучения скорости растворения железа при стационарном потенциале и при катодной поляризации, был разработан колориметрический метод определения малых количеств двух- и трехвалентного железа в щелочном растворе [11]. Реактивом служил раствор роданистого калия, который добавлялся к предварительно нейтрализованной пробе исследуемого раствора. Точность определения общего количества железа в растворе составляла 2—3%. Емкость и сопротивление железного электрода в переменном токе измерялись при помощи обычной компенсационной импедансной схемы на электроде из железной проволоки диаметром 0,22 мм, расположенной коаксиально по отношению к платинированному платиновому цилиндру, который служил вспомогательным электродом для поляризации переменным током.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

После катодной активации железного электрода его стационарный потенциал составляет $-0,063$ — $-0,065$ В. При анодной поляризации такого электрода происходит его электрохимическое растворение (рис. 2,

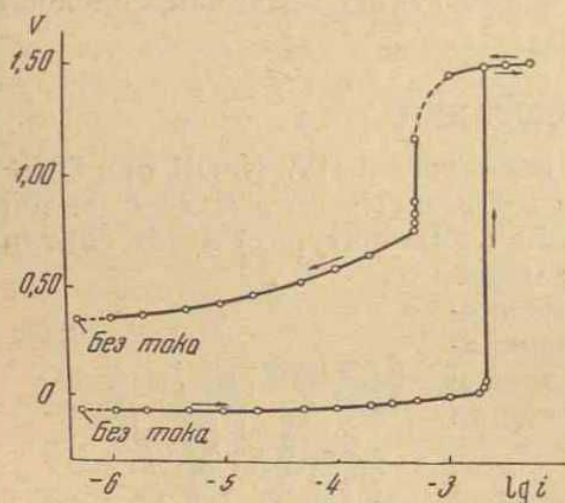


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые

нижняя кривая) при потенциалах, очень близких к стационарному (первый анодный процесс). Внешний вид электрода даже при длительной анодной поляризации остается неизменным. При повышении плотности тока до $2 \cdot 10^{-3}$ А/см² происходит пассивация — потенциал электрода начинает быстро сдвигаться в положительную сторону, а через 10—15 сек. достигает значения $+1,5$ В. В момент пассивации электрод остается светлым и блестящим, и лишь при более длительной анодной поляризации такого пассивного электрода его поверхность постепенно темнеет; одновременно происходит выделение кислорода, и раствор у поверхности электрода

окрашивается в красно-фиолетовый цвет (ионы FeO_4^{--}). Описанные выше явления в основном совпадают с известными литературными данными, однако в наших опытах было обнаружено, что если после такой поляризации с выделением кислорода снизить плотность тока до $5 \cdot 10^{-4}$ А/см², потенциал электрода падает до значения $+0,7$ В, при котором в течение нескольких часов может идти новый анодный процесс, который не был обнаружен в прежних работах. В ходе этого процесса, который мы именуем в дальнейшем третьим анодным процессом, железо переходит в раствор в трехвалентном состоянии.

Первый анодный процесс

При поляризации электрода анодным током постоянной плотности, не превышающей $5 \cdot 10^{-4}$ А/см², он сохраняет свою активность в течение весьма длительного времени и пассивируется лишь после пропускания 25 кулон/см². С увеличением плотности тока выход первого процесса снижается. При плотности тока $1 \cdot 10^{-3}$ А/см² пассивация наступает после пропускания 1 кулон/см², при $3 \cdot 10^{-3}$ А/см² — после пропускания 90 милликулон/см², а при $5 \cdot 10^{-3}$ А/см² — после пропускания 15 милликулон/см².

По данным Грубе и Гмелина [8], первый анодный процесс заключается в растворении железа в двухвалентном состоянии. Однако методика определения стехиометрии процесса, использованная этими авторами, страдала существенными недостатками: часть пропускаемого тока расходовалась

на ионизацию водорода, который пропускаться через раствор, в ячейку могли попадать заметные количества ионов хлора, которые оказывают существенное влияние на характер анодного процесса [12], часть анодно растворившегося железа оставалась на электроде в виде окисного слоя. Поэтому мы сочли необходимым поставить специальные опыты для определения стехиометрии первого анодного процесса. Благодаря использованию весьма чувствительного метода определения содержания железа в растворе можно было не дожидаться накопления большого количества железа в растворе, и к моменту окончания опыта электрод всегда сохранял первоначальный светлый и блестящий вид.

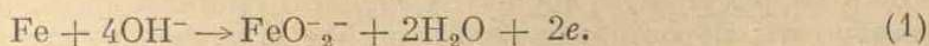
Результаты опытов представлены в табл. 1. В первом столбце приведены значения потенциалов, при которых происходило анодное растворение; через a обозначено общее количество пропущенного электричества, b — убыль веса электрода, c — общее количество растворившегося железа по данным колориметрического анализа, m — среднее значение количества растворившегося железа, вычисленное по убыли веса и по колориметрическим измерениям. В двух следующих столбцах приведены расчетные количества железа, которые должны были бы перейти в раствор при условии, если бы железо растворялось соответственно только в двува-

Таблица 1

Потенциал в вольтах	a в ку- лонах	b в мг	c в мг	m в мг	m' в мг	m'' в мг	m/m' в %
0 — +0,010	14,5	4,09	4,10	4,09	4,18	2,80	98,0
+0,015 — +0,025	15,0	4,07	4,01	4,04	4,33	2,89	93,2
— 0,015	14,1	4,02	4,27	4,14	4,07	2,72	101,7
0 — +0,010	14,1	3,92	4,08	4,00	4,07	2,72	98,3
— 0,010 — — 0,015	14,7	4,23	—	4,23	4,25	2,83	99,5

лентной (FeO_2^-) или только в трехвалентной форме (Fe_2O_4^-). В последнем столбце содержится выраженное в процентах отношение опытного количества растворившегося железа к теоретическому при расчете на двувалентное железо.

Сопоставляя опытные и расчетные количества растворившегося железа, нетрудно убедиться, что первый анодный процесс заключается в растворении железа в двувалентной форме* и может быть выражен следующим уравнением:



На рис. 3 кривая a представляет собой анодную кривую, снятую в ходе первого процесса по току, кривая b отвечает процессу катодного выделения водорода. Коэффициент наклона анодной кривой, который определяется путем регистрации изменения потенциала через 0,2—0,3 сек. после мгновенного увеличения плотности тока в несколько раз, а также при помощи другого способа, описанного ниже, равен примерно 0,04—0,05 V.

* Из таблицы видно, что в том случае, когда растворение железа происходило при более положительном потенциале (+0,015 — +0,025), величина m оказалась значительно меньше расчетной. Проведенное в этом случае колориметрическое определение количества трехвалентного железа показало, что примерно 20% всего железа находилось в растворе в трехвалентном состоянии. Таким образом, если первый процесс проводится при достаточно положительных потенциалах, наряду с ионами двувалентного железа в растворе появляются также ионы трехвалентного железа.

Для выяснения характера первого анодного процесса существенное значение имеет положение равновесного потенциала железа при данных условиях, который можно определить, найдя ординату точки пересечения анодной кривой растворения железа и катодной кривой разряда ионов FeO_2^- . Чтобы исключить влияние катодного процесса выделения водорода, мы определяли истинные скорости анодного и катодного процессов на железе соответственно по убыли и по приросту веса электрода, одновременно определяя изменение количества железа в растворе. Най-

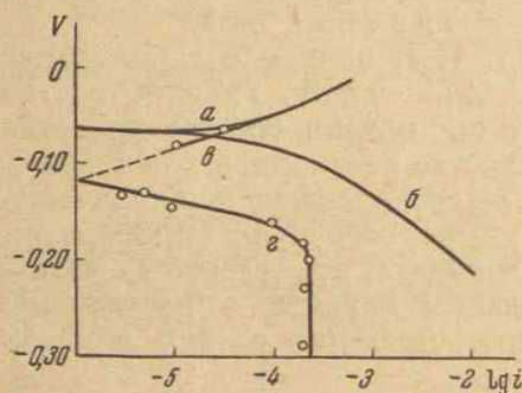


Рис. 3. а и в — анодные, г — катодная кривые первого процесса (при концентрации $\text{FeO}_2^- = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и б — кривая перенапряжения водорода

денные таким путем значения были использованы для построения истинной анодной кривой в области стационарного потенциала (точки на кривой в рис. 3). Как видно, анодная кривая сохраняет прямолинейный характер с наклоном около 0,04 V вплоть до потенциала $-0,08$ V. Для снятия точек катодной кривой железа (кружки на кривой г, рис. 3) активный электрод подвергался длительной катодной поляризации при различных потенциалах в растворах щелочи, содержащих определенное количество двухвалентного железа ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Как видно из рисунка, скорость выделения водорода всегда превышала скорость разряда ионов железа при том же потенциале

по меньшей мере в 10 раз. Путем экстраполяции анодной и катодной кривых до точки их пересечения можно найти приближенное значение равновесного потенциала железа ($-0,12$ V), который даже при данной, относительно высокой, концентрации ионов железа оказывается сдвинутым в отрицательную сторону от стационарного потенциала*. Катодные точки, снятые при потенциалах положительнее $-0,16$ V, возможно, относятся к частично окисленной поверхности. Загиб катодной кривой при потенциале около $-0,20$ V связан с достижением предельного тока процесса разряда ионов железа.

В обычных условиях наших опытов при снятии анодных кривых концентрация ионов железа в растворе на 1—2 порядка ниже, т. е. катодная кривая сильно смещена в отрицательную сторону, а следовательно, и сдвиг равновесного потенциала по отношению к стационарному значительно больше.

Хотя экстраполяция при определении равновесного потенциала, как видно из рисунка, и является грубо приближенной, однако полученные результаты не оставляют сомнений в том, что в условиях наших опытов катодная кривая разряда ионов железа расположена по меньшей мере на 0,1 V отрицательнее катодной кривой выделения водорода. Следовательно, катодный процесс разряда ионов железа не может оказывать влияния на потенциал анодного растворения железа, и возрастание потенциала электрода при увеличении плотности тока в ходе первого процесса обусловлено замедленностью электрохимического процесса растворения железа, а не накоплением продуктов процесса у поверхности электрода. Поскольку найденный нами коэффициент наклона анодной кривой (0,04—0,05) близок к соответствующему значению при обычной температуре, полученному Б. Н. Кабановым и Д. И. Лейкис [2], то можно полагать, что механизм первого анодного процесса в горячих и холодных растворах щелочей одинаков.

* Этот результат согласуется с результатами определения положения равновесного потенциала порошкового железного электрода в щелочи при комнатной температуре [13—15].

Второй анодный процесс

Согласно литературным данным [7, 8] и нашим поляризационным опытам (рис. 2), при анодной поляризации железа в горячих растворах щелочи не удается обнаружить процесса окисления двухвалентного железа в трехвалентное, т. е. второго анодного процесса, который всегда наблюдается в случае холодных щелочных растворов [1, 2]. Нетрудно показать, что это различие не связано с принципиальным отличием между протеканием анодных процессов на железе при высокой температуре и на холоду, а зависит только от хорошей растворимости продуктов анодного растворения

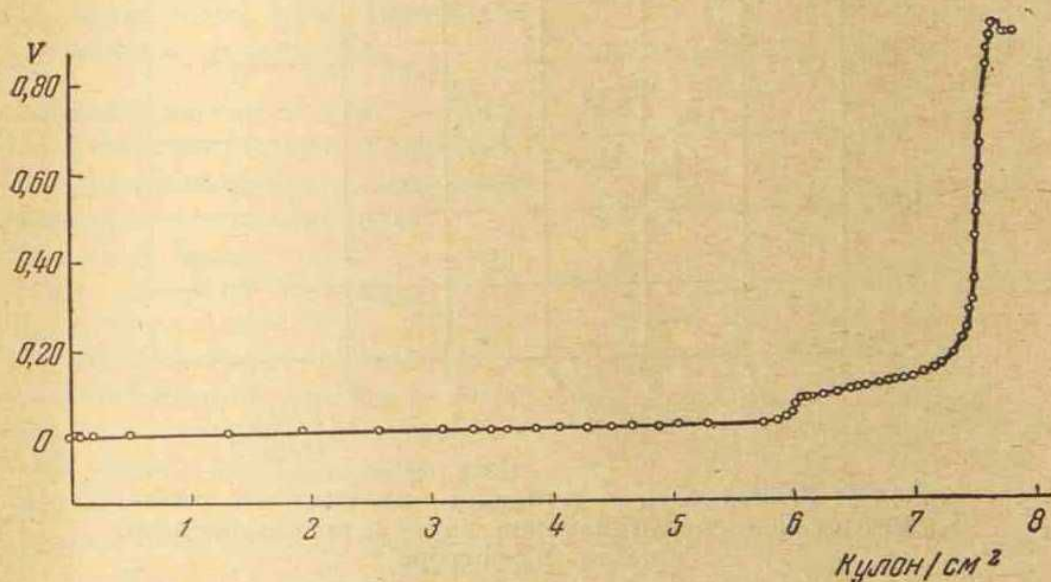
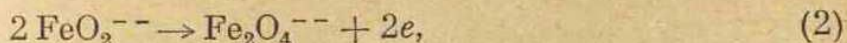


Рис. 4. Первый и второй анодные процессы ($i = 1 \cdot 10^{-4}$ А / см²)

железа при высокой температуре. При низкой температуре окисление осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в ходе второго процесса протекает через раствор [2], однако при умеренных плотностях тока оно не лимитируется скоростью диффузии ионов двухвалентного железа к электроду, как так последние возникают из осадка, находящегося непосредственно на электроде. Напротив, в горячих растворах щелочи двухвалентное железо полностью переходит в раствор, и скорость его окисления после пассивации электрода относительно первого процесса определяется диффузией ионов FeO_2^- к поверхности электрода. Как показывает простой расчет, в условиях опытов Грубе и др. [8] к моменту пассивации электрода плотность тока всегда превышала величину предельного тока второго процесса, и поэтому потенциал электрода сдвигался сразу до кислородной области.

После создания условий, благоприятствующих диффузии ионов FeO_2^- к электроду (высокая концентрация этих ионов в растворе, сравнительно низкая плотность тока, энергичное перемешивание раствора), мы обнаружили на кривой заряжения после пассивации электрода относительно первого процесса вторую задержку потенциала при $+0,1$ — $+0,2$ В (рис. 4)*. Путем колориметрического определения количества растворившегося железа и убыли веса электрода было показано, что эта задержка отвечает процессу



* Изображенная на рис. 4 третья задержка потенциала, которая начинается после прекращения второго процесса при потенциале $+0,9$ В, отвечает третьему анодному процессу.

т. е. второму анодному процессу. Следовательно, природа этих анодных процессов в щелочных растворах при высоких и низких температурах одинакова.

Ниже будет показано, что для процесса пассивации железного электрода имеет существенное значение присутствие в растворе ионов железа и, в особенности, ионов трехвалентного железа. Для того чтобы иметь возможность оценивать концентрацию этих ионов при различных потенциалах электрода, мы исследовали зависимость окислительно-восстанови-

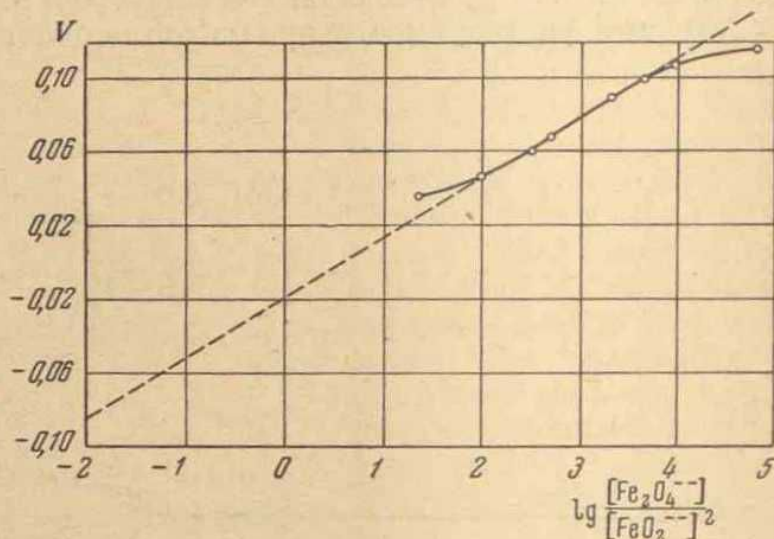


Рис. 5. Зависимость потенциала платинового электрода от концентраций ионов двух- и трехвалентного железа в растворе

тельного потенциала системы $\text{FeO}_2^- - \text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$ в $10N$ NaOH при 80° от концентраций ионов железа. С этой целью платиновый электрод подвергался анодной поляризации в растворе щелочи, содержащем известное количество двувалентного железа, и одновременно периодически без тока измерялся окислительно-восстановительный потенциал системы. Зная количество пропущенного электричества, которое расходуется в этих условиях только на окисление ионов FeO_2^- , можно вычислить значения концентраций FeO_2^- и $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$ для каждого значения потенциала. Согласно уравнению (2) потенциал данной системы определяется следующим выражением:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}]}{[\text{FeO}_2^-]^2} = \varphi_0 + 0,035 \lg \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}]}{[\text{FeO}_2^-]^2}. \quad (3)$$

Следовательно, при графическом изображении зависимости φ от $\lg \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}]}{[\text{FeO}_2^-]^2}$ должна получаться прямая линия с наклоном $0,035$ V.

На рис. 5 представлены результаты одного из опытов (исходная концентрация FeO_2^- составляла $4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Как видно, почти все опытные точки укладываются на прямую с наклоном $0,034$ V в хорошем соответствии с уравнением (3)*. Экстраполируя прямолинейный участок кривой

* Совпадение опытного и теоретического значений наклона служит подтверждением того, что в горячих концентрированных растворах щелочей двувалентное железо находится в виде ионов FeO_2^- , а трехвалентное железо — в виде ионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$. Простой расчет показывает, что если приписать этим ионам другой состав (например, FeO_2^- , вместо $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$), тогда опытное значение наклона будет сильно отличаться от вычисленного.

до значения абсциссы, равного нулю, нетрудно найти значение константы φ_0^* , которое составляет $-0,02$ V. Можно полагать, что отношение концентраций трех- и двухвалентного железа у поверхности железного электрода, так же как и на платине, равновесно связано с потенциалом электрода (в дальнейшем будут приведены опытные данные, подтверждающие правильность этого допущения). Следовательно, зная потенциал железного электрода и концентрацию ионов FeO_2^- у его поверхности, можно при помощи уравнения (3) вычислить концентрацию ионов трехвалентного железа у поверхности электрода.

Емкость электрода при первом и втором процессах

В условиях наших опытов емкостная составляющая полного сопротивления всегда превышала в несколько раз омическую составляющую, т. е. сдвиг фаз был близок к 90° , и, следовательно, условия для измерения емкости были благоприятны. Напротив, результаты измерения омического сопротивления (которое при всех потенциалах не превосходило $0,01-0,02 \text{ } \Omega/\text{см}^2$) гораздо менее точны, и поэтому мы их не приводим.

При катодной поляризации емкость (C_2)** составляет $160 \mu\text{F}/\text{см}^2$ [11]. В области первого процесса, при потенциалах, близких к $0,0$ V, емкость сначала возрастает, достигая максимального значения $350 \mu\text{F}$. Дальнейший сдвиг потенциала электрода в положительную сторону в ходе первого процесса сопровождается уменьшением емкости до $200 \mu\text{F}/\text{см}^2$ (рис. 6).

Если после прекращения первого процесса на электроде начинает идти второй процесс, емкость электрода быстро возрастает, достигая максимального значения в области потенциалов $+0,1-+0,2$ V, а после окончания второго процесса снова снижается. В отсутствие второго процесса максимум на кривой емкости полностью исчезает, и сдвиг потенциала электрода после прекращения первого процесса сопровождается дальнейшим уменьшением емкости вплоть до $50 \mu\text{F}/\text{см}^2$ при потенциалах $+0,8-+1,5$ V. Поскольку при втором процессе потенциал электрода определяется окислительно-восстановительным равновесием между ионами дву- и трехвалентного железа в растворе, то, повидимому, высокие значения емкости в области максимума отвечают поляризационной емкости этого процесса. Емкость электрода достигает максимального значения примерно при том потенциале, который соответствует равным концентрациям ионов дву- и трехвалентного железа, как это и должно быть в случае поляризационной емкости потенциалопределяющего обратимого процесса. Следует отметить, что аналогичный максимум емкости железного электрода в области потенциалов, соответствующих второму анодному процессу, наблюдается в растворе щелочи и при обычной температуре [4].

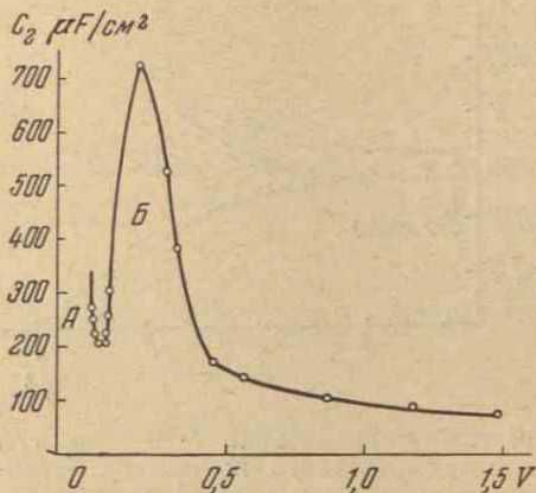


Рис. 6 Зависимость емкости электрода от потенциала (А — первый и Б — второй анодные процессы)

* Поскольку мы пользуемся не активностями, а концентрациями ионов железа, то φ_0 не равно в точности нормальному потенциалу изучаемой системы, а включает некоторое практически постоянное слагаемое, зависящее от величин коэффициентов активности ионов железа.

** Благодаря большой величине сдвига фаз значения емкости, рассчитанные для эквивалентных схем параллельного (C_2) и последовательного (C_1) соединения емкости и сопротивления, практически совпадают друг с другом.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРЕ НА АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС

Результаты опытов по добавлению к раствору солей железа в ходе первого процесса представлены на рис. 7 и 8; нижние анодные кривые относятся к чистым растворам щелочи, верхние кривые сняты после добавления различных количеств дву- и трехвалентного железа (добавки вводились в виде растворов сернокислых солей железа, предварительно насыщенных азотом). Как видно из рисунков, при увеличении концентрации ионов железа потенциал электрода сдвигается в положительную сторону, причем при добавлении ионов трехвалентного железа сдвиг стационарного потенциала и всей анодной кривой в положительную сторону больше, чем при добавлении ионов двухвалентного железа. При помощи рис. 8 можно определить величину концентрации ионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$, необходимой для пассивации электрода, не подвергающегося анодной

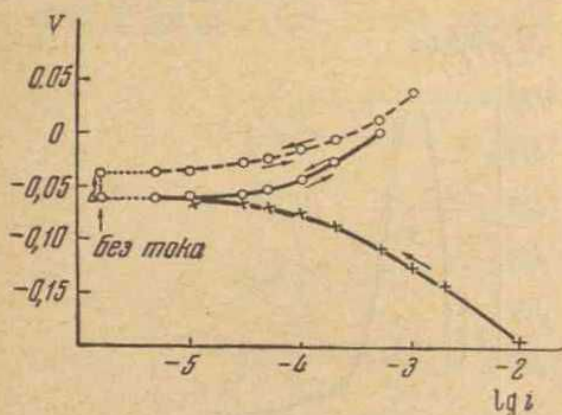
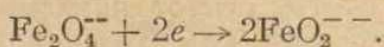


Рис. 7. Влияние добавки $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионов двухвалентного железа на потенциал электрода (первый процесс)

поляризации. Пока концентрация ионов не превышает $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, на электроде продолжает идти первый анодный процесс (кривые I—IV). После добавления последней порции трехвалентного железа, когда общая концентрация ионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$ достигает $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, стационарный потенциал электрода сдвигается сразу на 100 мВ и, как показывает расчет при помощи уравнения (3), практически совпадает с окислительно-восстановительным потенциалом системы. Анодная кривая V, снятая на таком пассивном электроде, отвечает уже не первому, а второму анодному процессу, т. е. окислению ионов FeO_2^{--} (накопившихся в растворе в результате протекания первого процесса). На рис. 8 нанесена также катодная кривая VI, отвечающая процессу



Как видно, анодная и катодная кривые процесса

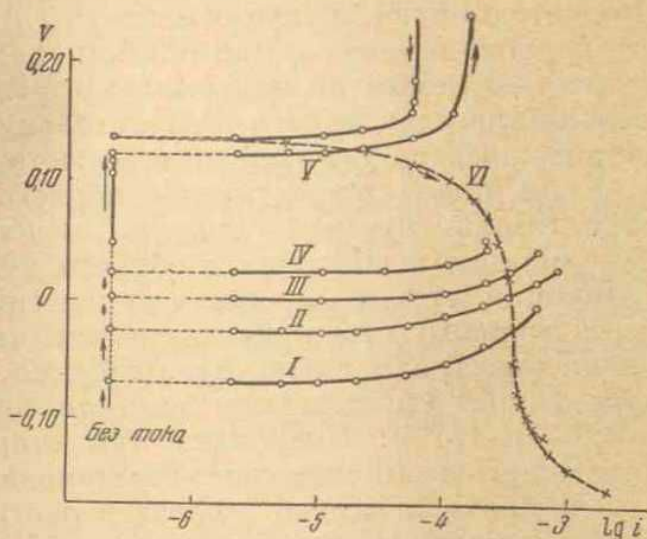
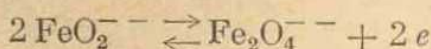


Рис. 8. Влияние добавок ионов трехвалентного железа на потенциал электрода (первый процесс); I — без добавки; II — $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; III — $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; IV — $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л; V — $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; VI — катодная кривая



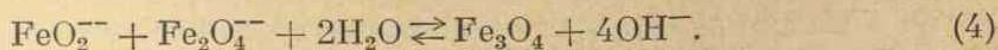
совпадают при сравнительно больших плотностях тока, что свидетельствует об обратимом протекании процесса.

Потенциал железного электрода, на котором идет первый процесс, зависит от интенсивности перемешивания раствора. Как видно из рис. 9, прекращение перемешивания приводит к сдвигу стационарного потенциала и всей анодной кривой в положительную сторону. Критическая плотность тока, при которой наступает пассивация, в отсутствие переме-

шивания равна $5 \cdot 10^{-4}$ А/см² (при перемешивании — $2 \cdot 10^{-3}$ А/см²). Этот эффект имеет ту же природу, что и влияние добавок ионов железа на потенциал электрода. Действительно, при прекращении перемешивания затрудняется диффузия продуктов анодного процесса от электрода в раствор, и, следовательно, возрастает концентрация ионов железа у поверхности электрода. Хотя в ходе первого процесса при растворении электрода первично образуются только ионы двухвалентного железа, однако у его поверхности всегда имеются также ионы трехвалентного железа, образующиеся из ионов двухвалентного железа. Концентрация ионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$ согласно уравнению (3) равновесно определяется концентрацией ионов FeO_2^{--} и потенциалом электрода и, следовательно, возрастает при сдвиге потенциала в положительную сторону. Поэтому при уменьшении скорости перемешивания раствора у поверхности электрода возрастает концентрация не только ионов FeO_2^{--} , но и ионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}$.

Поскольку первый процесс протекает необратимо, то потенциал электрода должен однозначно определяться скоростью этого процесса и при неизменном состоянии поверхности электрода не должен зависеть от концентраций продуктов этого процесса в растворе. Следовательно, описанное выше влияние добавок ионов железа и интенсивности перемешивания раствора на потенциал электрода можно объяснить только за счет изменения состояния его поверхности, которое приводит к торможению скорости первого процесса, т. е. к частичной пассивации электрода (так как под пассивацией следует понимать не только полное прекращение данного процесса, но и его замедление).

В чем заключается пассивирующее действие ионов железа? Как было указано выше, некоторые авторы объясняют пассивацию железного электрода в горячих концентрированных растворах щелочей возникновением на его поверхности блокирующего слоя фазовой магнитной окиси железа Fe_3O_4 . Магнитная окись железа является наименее растворимым из всех соединений железа в этих условиях и образуется согласно реакции [15]



Для оценки возможности пассивации железного электрода слоем Fe_3O_4 надо знать, во первых, величину произведения растворимости Fe_3O_4 ($\text{ПР}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$) в данных условиях, во-вторых, концентрации ионов двух- и трехвалентного железа у поверхности электрода. Для приближенного определения $\text{ПР}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ мы добавляли к раствору 10N NaOH с известной концентрацией ионов FeO_2^{--} небольшими порциями насыщенный азотом раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и одновременно измеряли потенциал при помощи платинового электрода. До тех пор пока величина произведения $[\text{FeO}_2^{--}][\text{Fe}_2\text{O}_4^{--}]$ меньше $\text{ПР}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, потенциал электрода растет линейно при добавлении трехвалентного железа в соответствии с графиком на рис. 5. Появление загиба на этой кривой отвечает началу образования осадка Fe_3O_4 . Зная соответствующие точке загиба концентрации ионов железа, можно вычислить величину $\text{ПР}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, которая оказалась равной примерно $1 \cdot 10^{-7*}$.

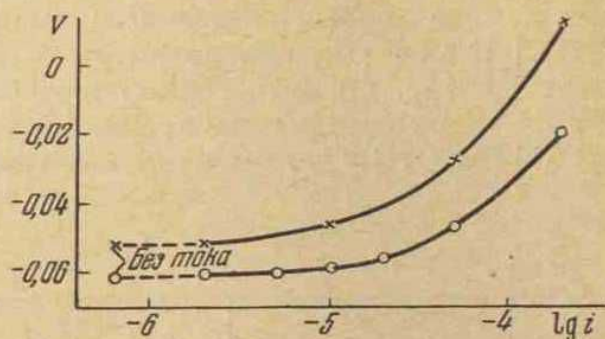


Рис. 9. Влияние перемешивания раствора на потенциал электрода в ходе первого процесса. $\circ$ — с перемешиванием, $\times$ — без перемешивания

* Эта величина является грубо приближенной, так как загиб кривой недостаточно четок.

Концентрацию ионов двухвалентного железа у поверхности электрода при анодной поляризации в ходе первого процесса можно вычислить при помощи уравнения стационарной диффузии, а концентрацию ионов трехвалентного железа у поверхности электрода можно оценить при помощи уравнения (3). Таким образом для любого значения плотности анодного тока в ходе первого процесса можно найти величину произведения $[\text{FeO}_2^-] [\text{Fe}_2\text{O}_4^-]$ и, сравнивая ее со значением произведения растворимости $\text{ПР}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, оценить возможность образования фазового осадка Fe_3O_4 . В табл. 2 приведены вычисленные таким путем значения произведения $[\text{FeO}_2^-] [\text{Fe}_2\text{O}_4^-]$ у поверхности электрода при различных плотностях тока*.

Таблица 2

i в А/см ²	φ		$[\text{FeO}_2^-]$		$[\text{Fe}_2\text{O}_4^-]$		$[\text{FeO}_2^-] [\text{Fe}_2\text{O}_4^-]$	
	«СП»	«БП»	«СП»	«БП»	«СП»	«БП»	«СП»	«БП»
$3 \cdot 10^{-5}$	-0,065	-0,055	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-13}$
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,035	-0,010	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-10}$
$2 \cdot 10^{-4}$	-0,020	+0,013	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-4}$	-0,005	—	$3,8 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-7}$	—	$1 \cdot 10^{-10}$	—
$1 \cdot 10^{-3}$	+0,005	—	$7,5 \cdot 10^{-4}$	—	$3 \cdot 10^{-6}$	—	$2 \cdot 10^{-9}$	—
$2 \cdot 10^{-3}$	+0,025	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-5}$	—	$7 \cdot 10^{-8}$	—
$5 \cdot 10^{-3}$	+0,050	—	$3,8 \cdot 10^{-3}$	—	$2 \cdot 10^{-3}$	—	$7 \cdot 10^{-6}$	—

Расчет проводился для двух случаев — с перемешиванием раствора (столбцы «СП») и без перемешивания (столбцы «БП»); предполагалось, что толщина диффузионного слоя в растворе без перемешивания в 5 раз больше, чем в растворе с перемешиванием. Как видно из табл. 2, при плотностях анодного тока от $3 \cdot 10^{-5}$ А/см² (равном току саморастворения при стационарном потенциале) до $2 \cdot 10^{-4}$ А/см² без перемешивания и до $1 \cdot 10^{-3}$ А/см² с перемешиванием произведение $[\text{FeO}_2^-] [\text{Fe}_2\text{O}_4^-]$ на несколько порядков меньше произведения растворимости Fe_3O_4 . Таким образом наблюдаемая в этих условиях частичная пассивация электрода (т. е. сдвиг его потенциала в положительную сторону) как при выключении перемешивания, так и при добавлении солей железа, не может быть обусловлена частичным закрытием поверхности осадком Fe_3O_4 , а связана, повидимому, с образованием нефазового пассивирующего поверхностного окисла, количество которого зависит от концентраций ионов железа у поверхности электрода и, следовательно, должно возрастать с увеличением потенциала электрода.

На наличие зависимости между пассивацией железа в горячих щелочах и концентрацией ионов железа в растворе указывают результаты опытов Шольдера [17], изучавшего растворение порошкового железа в кипящих концентрированных растворах NaOH; из этой работы следует

* В качестве примера найдем произведение $[\text{FeO}_2^-] [\text{Fe}_2\text{O}_4^-]$ для $i = 2 \cdot 10^{-3}$ А/см². Полагая коэффициент диффузии $D = 2 \cdot 10^{-5}$, эффективную толщину диффузионного слоя при перемешивании $\delta = 3 \cdot 10^{-3}$ см, $F = 10^5$ кулон, и считая, что концентрация двухвалентного железа в объеме раствора c_0 мала ($c_0 \ll c$), находим по уравнению стационарной диффузии концентрацию ионов FeO_2^- у поверхности электрода:

$$c - c_0 \sim c = \frac{i\delta}{nFD} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-5}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль / см}^3 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л.}$$

При $i = 2 \cdot 10^{-3}$ А/см² потенциал электрода равен +0,025 В; согласно графику на рис. 5 этому потенциалу отвечает значение $\lg \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_4^-]}{[\text{FeO}_2^-]^2} = +1,32$. Следовательно, $[\text{Fe}_2\text{O}_4^-] = 4,7 \cdot 10^{-5}$ моль / л и $[\text{FeO}_2^-] [\text{Fe}_2\text{O}_4^-] = 7 \cdot 10^{-8}$.

также, что пассивация железа не связана с кристаллизацией на его поверхности какого-либо стехиометрического соединения железа, выпадающего из раствора.

О накоплении поверхностных окислов на железном электроде свидетельствует также наблюдавшееся нами уменьшение его емкости при сдвиге потенциала в положительную сторону в ходе первого процесса*.

Как видно из табл. 2, при плотностях тока, близких к критической ($2 \cdot 10^{-3}$ А/см²), произведение концентраций ионов железа у поверхности электрода близко к произведению растворимости Fe_3O_4 , и в этих условиях не исключена возможность образования на электроде осадка Fe_3O_4 . Так, если в ходе первого процесса при такой высокой плотности тока скорость циркуляции раствора у какого-либо участка электрода значительно меньше, чем на остальной поверхности, этот участок вскоре покрывается темным осадком, повидимому, из-за того, что концентрации ионов железа у поверхности электрода в этом месте настолько велики, что уже может происходить кристаллизация осадка Fe_3O_4 из раствора.

Можно ли объяснить эффект полной пассивации электрода относительно первого процесса только за счет образования фазового слоя Fe_3O_4 , допустив, что этот слой полностью закрывает поверхность электрода и таким образом механически препятствует дальнейшему растворению металла? Результаты наших опытов свидетельствуют о несостоятельности такого объяснения. Действительно, тот факт, что на пассивном относительно первого процесса электроде может продолжаться процесс анодного растворения металла с образованием ионов трехвалентного железа, необъясним с точки зрения блокирующего механизма пассивации. Повидимому, роль фазового осадка окиси при полной пассивации электрода сводится к закрытию большей части поверхности металла, что приводит к возрастанию истинной плотности тока на свободной поверхности в порах окисного слоя. Повышение плотности тока сопровождается ростом потенциала электрода и увеличением концентрации ионов железа в порах, в результате чего количество пассивирующих окислов на свободной поверхности металла должно сильно возрасти. При этом перенапряжение первого процесса быстро увеличивается, и, в конечном счете, этот процесс практически прекращается, а потенциал электрода сдвигается в положительную сторону до тех пор, пока не сможет начаться новый анодный процесс.

ВЫВОДЫ

1. Процесс анодного растворения железа в 10N NaOH при 80° протекает необратимо; коэффициент наклона кривой зависимости потенциала от логарифма плотности тока составляет 0,04—0,05 V. Механизм этого процесса такой же, как при анодном растворении железа на холоду в более разбавленных растворах щелочи. Стационарный потенциал железного электрода сдвинут в положительную сторону по сравнению с равновесным потенциалом.

2. Показано, что при анодном растворении железа добавление ионов двух- и трехвалентного железа, а также уменьшение интенсивности перемешивания раствора оказывают пассивирующее влияние на электрод. Изучена зависимость этого эффекта от плотности тока и от концентрации ионов железа в растворе. Предложено объяснение указанного эффекта, согласно которому на электроде образуется пассивирующий окисел, по-

* Появление на поверхности электрода фазовых окислов железа (Fe_3O_4), обладающих прекрасной проводимостью, не могло бы вызвать снижения емкости; напротив, нефазовые поверхностные окислы, повидимому, обладают свойствами полупроводников с малой концентрацией электронов, и их появление на поверхности электрода может приводить к увеличению расстояния между обкладками двойного электрического слоя, т. е. к снижению емкости электрода [18].

верхностная концентрация которого зависит от концентраций ионов железа в растворе.

3. Приблизленно определена величина произведения растворимости магнитной окиси железа и показано, что частичная пассивация электрода при сравнительно невысоких плотностях анодного тока не может быть обусловлена закрытием части поверхности фазовым слоем этой окиси.

4. Измерена емкость железного электрода в переменном токе. В ходе первого процесса емкость электрода снижается почти в два раза, протекание второго процесса сопровождается появлением высокого максимума на кривой зависимости емкости от потенциала.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
2.VIII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Foerster, V. Herold, Z. Elektroch., 16, 461, 1910.
2. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, Журн. физ. химии, 20, 995, 1946; ДАН, 58, 1685, 1947.
3. Д. И. Лейкис, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, 1948.
4. Л. М. Елина, Диссертация, Институт физ. химии им. Л. Я. Карпова, 1951.
5. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 23, 1095, 1949.
6. K. F. Vonhoeffler, H. Beinert, Z. Elektroch., 47, 147, 441, 536, 1941.
7. P. Krassa, Zs. Elektroch., 15, 490, 1909.
8. G. Grube, H. Smelin, Z. Elektroch., 26, 459, 1920; 33, 390, 1927.
9. G. Grube и др., Z. Elektroch., 29, 17, 1923; 32, 70, 178, 1926.
10. Е. В. Барелко, А. И. Зак, Б. Н. Кабанов, Труды Института физической химии АН СССР, вып. I, 112, Изд-во Академии наук СССР.
11. В. В. Лосев, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, 1951.
12. Л. В. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, ДАН, 59, 917, 1948.
13. И. Платонова, С. Левина, Журн. физ. химии, 21, 331, 1947.
14. С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 22, 513, 1948.
15. С. Д. Левина, А. Орлов, ДАН, 83, 115, 1952.
16. А. Г. Самарцев, Оксидные покрытия на металлах, 1944.
17. R. Scholder, Zs. angew. Chem., 49, 255, 1936.
18. А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1390, 1948.

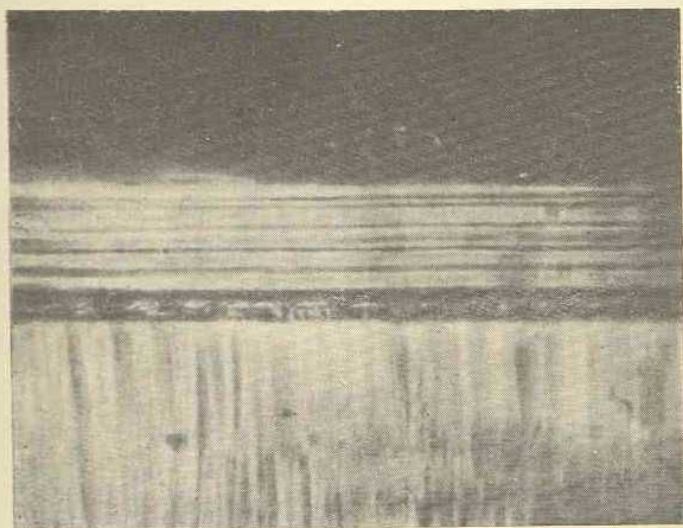


Рис. 8



Рис. 9