

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. А. ИОФА

**АДСОРБЦИЯ СЕРЫ НА ЖЕЛЕЗЕ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ
СЕРОВОДОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 XII 1957)

В связи с изучением механизма процессов, связанных со стимулирующим и ингибирующим действием сероводорода на коррозию железа в кислых растворах в присутствии некоторых органических соединений (¹), представляло интерес измерить адсорбцию серы на железе из этих растворов.

Адсорбция измерялась с использованием метода радиоактивных изотопов. Из радиоактивной серы (S^{36}) и порошка железа готовилось сернистое железо, которое разлагалось раствором H_2SO_4 , и выделяющийся радиоактивный сероводород при продувании водорода переводился в $0,1 N$ NaOH. Получался $0,05-0,7N Na_2S^*$. Пластины х. ч. железа (Хильгера) или железа армо после обезжиривания помещались на определенный срок в раствор $H_2SO_4 + Na_2S^*$, вынимались, промывались дистиллированной водой и высушивались. Опыт показал, что полное освобождение от избытка раствора происходит после 3-минутной промывки; во всех случаях мы промывали в течение 5 минут. Радиоактивность пластинок определялась при помощи торцевой счетной трубки. Удельная активность растворов измерялась по числу импульсов от взвешенной на точных весах небольшой капли разбавленного водой основного раствора, нанесенной на серебряную или медную пластинку и высушенной над электроплиткой досуха. Фактор шероховатости пластинок оценивался сравнением числа импульсов после адсорбции серы в одинаковых условиях, даваемых данной и хорошо отполированной пластинками, для последней он был принят равным 1,2.

Таблица 1
Адсорбция из раствора $0,1N H_2SO_4^+$

Концентрация Na_2S, N	Продолж. адсорбции, мин	Γ , (г-экв/см ²) 10^{10}
$1,5 \cdot 10^{-5}$	3	10
	15	32
	30	36
$1,5 \cdot 10^{-4}$	1	20
	3	36
	15	44
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1	33
	5	43
	150	110

Таблица 2

Концентрация, N			Продолж. адсорбции, мин.	Γ , (г-экв/см ²) 10^{10}
Na_2S	H_2SO_4	$N(C_4H_9)_4^+$		
$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,1	нет	15	40
$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	1	32
			15	45
$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,1	10^{-3}	5	43
	1,4		5	42
	6,0		5	38

В табл. 1 приведены средние результаты измерения адсорбции на х. ч. железе в г-экв на 1 см² истинной поверхности при $t = 20^\circ$. Опыты с железом армо дали аналогичный результат.

Добавление ингибитора $N(C_4H_9)_4^+$ не изменяло величину адсорбции (см. табл. 2).

Возрастание адсорбции со временем в случае раствора кислоты, содержащего более $10^{-4}N Na_2S$ без ингибитора, связано, очевидно, с увеличением поверхности вследствие травления. Поверхность пластинки, кроме того,

уже через 6—10 минут покрывается пузырьками вспучивания, число и размеры которых возрастают со временем травления. В присутствии ингибитора пластинки остаются гладкими и блестящими, адсорбция мало растет со временем.

Рост измеряемой величины адсорбции при длительном нахождении пластинки в растворе может быть вызван также излучением от серы, проникшей в глубь металла. Это проникновение

определялось измерением радиоактивности железных пластинок после адсорбции из раствора $1N\ H_2SO_4 + 4,6 \cdot 10^{-4}N\ Na_2S^*$, последовательного снятия верхнего слоя металла тонкой наждачной бумаги (№ 000) и взвешивания на точных весах. Проникновение анионов SO_4^{2-} , а также J^- и Br^- в глубь пластины было ранее обнаружено Н. А. Балашовой (3).

На рис. 1 показана кривая изменения активности пластинки по мере снятия слоя металла с поверхности, из которой видно, что некоторое количество серы (около 10 %) проникает в глубь металла более чем на $1,5\mu^*$. Поглощение электронов, излучаемых S^{35} , слоем железа в 1μ не превышает 10—12% (найденно из кривой поглощения слоями алюминиевой фольги, принимая одинаковое поглощение на $1\ mg/cm^2$ для Al и Fe).

Как видно из данных табл. 3, опыты показали, что скорость растворения железа в растворе серной кислоты, содержащей H_2S , почти не изменяется от добавления KJ, однако эта скорость сильно возрастает, если к раствору $H_2SO_4 + KJ$ добавить Na_2S .

Можно сделать вывод, что адсорбированная сера связывается с железом более прочно, чем йод, и последний при адсорбции серы вытесняется с поверхности, так как замедляющее действие KJ почти полностью исчезает при добавлении Na_2S к раствору (табл. 3, строки 3 и 4), в то время как добавление KJ к раствору $H_2SO_4 + Na_2S$ практически не изменяет величину адсорбции серы (табл. 4).

Однако сильно выраженное замедляющее коррозию действие ионов $N(C_4H_9)_4^+$ в растворе, содержащем Na_2S и KJ, по сравнению с действием раствора кислоты, содержащего только Na_2S (табл. 3, строки 5 и 6), свидетельствует о наличии на поверхности

Таблица 3
Скорость растворения железа в $1N\ H_2SO_4 +$

Концентрация, N			Скорость раств., г/см ² . час.
Na_2S	KJ	$N(C_4H_9)_4^+$	
нет	нет	нет	$4 \cdot 10^{-4}$
0,001	нет	нет	$9 \cdot 10^{-4}$
0,001	0,001	нет	$7,8 \cdot 10^{-4}$
нет	0,001	нет	$2,2 \cdot 10^{-5}$
0,001	0,001	0,001	$7,2 \cdot 10^{-6}$
0,001	нет	0,001	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Таблица 4

Состав раствора, N				Продолж. ад- сорбции, мин.	Γ , (г-экв/см ²) $\cdot 10^{10}$
H_2SO_4	Na_2S	KJ	$N(C_4H_9)_4^+$		
1,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	нет	нет	5	44
0,1	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	нет	5	42
1,0	10^{-3}	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	20	46
1,0	10^{-3}	нет	10^{-3}	20	45

* Небольшая начальная задержка на кривой спада радиоактивности при снятии очень тонких слоев металла связана, очевидно, с тем, что величина зерен абразива наждачной бумаги составляет 0,2 — 0,3 μ .

значительных количеств йода (^{1,2}). Действительно, опыты по измерению адсорбции ионов йода на железе из растворов $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KJ}$ при помощи меченого KJ^{131} показали, что в присутствии Na_2S адсорбция йода уменьшается всего лишь на 20—25%.

Опыты снятия поляризационных кривых указывают на снижение водородного перенапряжения на железе при добавлении Na_2S к раствору H_2SO_4 . Однако присутствие в растворе кислоты органического ингибитора, например сульфата тетрабутиламмония, одновременно с Na_2S приводит к значительному повышению перенапряжения.

Следует еще указать, что добавление ингибитора к раствору $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ предотвращает появление водородной хрупкости при травлении в нем железа. Так, например, стальная проволока толщиной 0,2 мм, катодно поляризуемая током $= 0,01 \text{ а/см}^2$ под грузом в 1 кг в растворе $1N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}N \text{ Na}_2\text{S}$, разрывается через 2—3 мин., однако после добавления 10^{-3} м/л сульфата тетрабутиламмония она не разрывается в течение 4—5 часов. В чистом $1,0 N \text{ H}_2\text{SO}_4$ проволока не разрывается также в течение 4—5 часов.

Адсорбция серы на железе представляет собой необратимый процесс. Это следует из того факта, что она почти не изменяется от длительного промывания пластинки водой. При промывке пластинки раствором $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ в течение 10 мин. адсорбция с $35 \cdot 10^{-10}$ уменьшилась лишь до $27 \cdot 10^{-10} \text{ г-экв/см}^2$.

Средняя величина адсорбции серы за 5 мин. из раствора $1N \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,001N \text{ Na}_2\text{S}$ равна $42 \cdot 10^{-10} \text{ г-экв/см}^2$ или $21 \cdot 10^{-10} \text{ г-ат}$ серы на 1 см^2 . Эта величина несколько меньше, чем необходимо для образования двухатомного слоя ионов S^{2-} ($r = 1,84 \text{ \AA}$, для монослоя $\Gamma = 12, 3 \cdot 10^{-10} \text{ г-экв/см}^2$). Указанное значение адсорбции отвечает связыванию немного меньше, чем одного атома серы с одним атомом железа (для $\alpha\text{-Fe}$ $r = 1,238 \text{ \AA}$, на поверхности $27 \cdot 10^{-10} \text{ г-ат/см}^2$). Однако точного расчета величины адсорбции произвести невозможно из-за проникновения серы в глубь металла.

Сравнение вышеуказанных данных с величиной адсорбции йода на железе (⁴) все же показывает, что сера покрывает значительно большую часть поверхности железа.

Стимулирующее действие сероводорода на скорость растворения железа в кислотах, связанное главным образом с ускорением анодного процесса (⁵), вызывается, по-видимому, ослаблением связи между атомами железа и облегчением их ионизации вследствие возникновения прочной связи атомов железа с серой*.

Необходимо также объяснить исчезновение стимулирующего действия сероводорода в присутствии некоторых ингибиторов и усиление их замедляющего действия на коррозию в присутствии H_2S по сравнению с действием этих ингибиторов в отсутствие последнего. Опыты показали, что при данной концентрации ингибитора в растворе существует оптимальная концентрация H_2S , при которой наблюдается максимальный замедляющий эффект. Увеличение концентрации ингибитора, например трибензиламина, дает возможность увеличить концентрацию H_2S до $10^{-2}N$ без снижения совместного замедляющего коррозию эффекта.

Важно отметить, что H_2S существенно усиливает ингибирующее действие только в случае органических оснований; органические кислоты и спирты, например капроновая кислота или гексиловый спирт, а также сульфокислоты увеличивают стимулирующее действие H_2S .

Эти факты позволяют высказать предположение, что катионы ингибитора дают прочно связанные (электростатическими силами) пары с образующимися на поверхности железа диполями $\text{Fe} - \text{S}$. Число этих пар на единицу поверхности определяется концентрацией ингибитора

* Несколько отличный механизм стимулирующего действия сероводорода предложили Макрайдес и Хаккерман (⁶).

в растворе. При недостаточной концентрации ингибитора стимулирующие свойства H_2S сохраняются. Подтверждением этому может служить указанное выше увеличение водородного перенапряжения в растворе кислоты при совместном присутствии H_2S и ингибитора и связанное с этим уменьшение скорости растворения железа. При этом, вероятно, происходит уменьшение поверхностной концентрации адсорбированных атомов водорода $[H]_s$, о чем свидетельствует снижение водородной хрупкости при $i = \text{const}$ в растворе $H_2SO_4 + H_2S$ при добавлении к нему органического основания. Как и в случае совместного действия галоидных ионов и органических оснований в присутствии As_2O_3 ⁽⁷⁾, уменьшение хрупкости, связанное с уменьшением скорости диффузии атомарного водорода в металл, вызывается повышением катодного потенциала от добавления ингибиторов и увеличением скорости удаления водорода по электрохимическому механизму.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. А. Иофа, Вестн. МГУ, № 2, 139 (1956). ² З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шарифов, ДАН, **84**, 543 (1952). ³ Н. А. Балашова, ДАН, **103**, 639 (1955). ⁴ З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, ДАН, **91**, 1159 (1953). ⁵ В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, ЖФХ, **21**, 201 (1947). ⁶ A. Makrides, N. Haskermap, Ind. and Eng. Chem., **47**, 1773 (1955). ⁷ З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, ДАН, **86**, 577 (1952).