

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. КАБАНОВ и Д. ЛЕЙКИС

РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 VII 1947)

В предыдущем нашем сообщении ⁽¹⁾ было показано, что процесс анодного окисления железа в щелочном растворе $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ идет через промежуточное соединение HFeO_2^- . Этот процесс не может идти бесконечно долго и заканчивается вследствие пассивации железа. В настоящей работе изучался как механизм процесса $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$, так и природа пассивации железа по отношению к этому процессу.

В этой части исследования применялась разработанная ранее ⁽¹⁾ методика. Исследование производилось на гладком активном, спектрально чистом железном электроде. Изучалась зависимость перенапряжения и выхода процесса $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ * от концентрации щелочи и плотности тока, а также от присутствия индифферентного иона (SO_4^{--}). Было показано, что выход процесса $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ при концентрациях от 0,05 до 3,5 N возрастает линейно с увеличением концентрации щелочи, взятой в степени $3/2$ (рис. 1), а также возрастает линейно с уменьшением плотности тока, взятой в степени $1/2$ или $1/3$. Это может быть в первом приближении количественно выражено следующим равенством:

$$Q = k_1 \frac{[\text{OH}^-]^{3/2}}{i_A^{1/2}}$$

Здесь Q — выход процесса, $[\text{OH}^-]$ — концентрация гидроксильных ионов, i_A — плотность анодного тока, k_1 — коэффициент пропорциональности.

Перенапряжение анодного электрохимического процесса η_A почти не зависит от концентрации щелочи, а также и от присутствия индифферентного иона и увеличивается линейно с логарифмом плотности

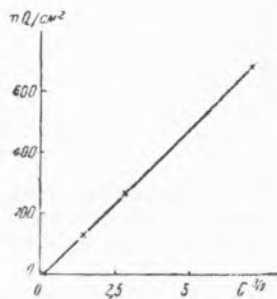


Рис. 1. Зависимость выхода процесса $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ от концентрации щелочи, взятой в степени $3/2$. Вблизи начала координат имеются две точки, которые на рисунке не различимы. Первая из них соответствует концентрации 0,2 N NaOH и выходу 6 mQ, вторая — 0,1 N NaOH и выходу 1,8 mQ.

* Выходом электрохимического процесса мы будем называть количество электричества, которое расходуется на процесс до момента прекращения его вследствие пассивации. Выход является мерой активности электрода по отношению к данному процессу.

тока. Коэффициент наклона полулогарифмических кривых анодного перенапряжения при плотностях тока больше 10^{-6} А/см² равен приблизительно 0,04 В, а при меньших плотностях тока уменьшается до 0,03 В. Полученная нами зависимость перенапряжения для малых плотностей тока может быть изображена так (1):

$$\eta_A = \frac{RT}{2F} \ln i_A + 0,28 \text{ В.}$$

Так как $\eta_A = \varphi - \varphi_r$, где φ — потенциал электрода против нормального водородного электрода, а φ_r — равновесный потенциал системы Fe/Fe(OH)₂, который равен: $\varphi_r = -\frac{RT}{2F} \ln [\text{OH}^-]^2 - 0,93$, то скорость анодного процесса $i_A = 10^{22} [\text{OH}^-]^2 e^{2\varphi F/RT}$.

Емкость железного электрода, измеренная по кривым заряжения в разбавленных растворах и по спаданию потенциала электрода при перерыве анодного тока в более концентрированных растворах, равна приблизительно 1500 мкФ на 1 см² видимой поверхности.

Анодная пассивация* гладкого активного железа в 0,05 N NaOH при плотности тока $1 \cdot 10^{-5}$ А/см² наступает после пропускания весьма небольшого количества электричества, равного 0,3 мкК/см², считая на истинную поверхность металла**. На самую пассивацию идет лишь некоторая часть этого количества электричества. Отсюда легко видеть, что при анодной поляризации пассивация наступает уже при появлении на поверхности электрода кислорода в количестве значительно меньшем, чем то, которое соответствует образованию монослоя. Электрод, запассивированный в этих условиях, сохраняет свое пассивное состояние даже при перенесении в

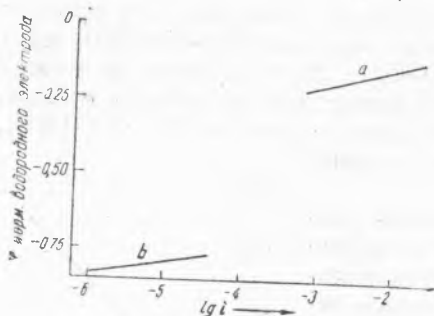


Рис. 2. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока для процессов Fe → Fe⁺⁺ (a) и Fe → Fe(OH)₂ (b)

более концентрированную щелочь (например 2 N). Заметим, что устойчивость такого пассивного состояния в концентрированных растворах сильно зависит от потенциала, при котором происходила замена разбавленной щелочи на более концентрированную.

На основании перечисленных экспериментальных данных можно составить некоторое представление о механизме образования Fe(OH)₂ и пассивации железа в щелочных растворах. Как указывалось раньше (1), процесс Fe → Fe(OH)₂ состоит из неравновесного перехода железа в HFeO₂⁻ с последующим выпадением из раствора рыхлого пористого осадка Fe(OH)₂, слабо связанного с металлом. Можно показать, что наши данные о независимости перенапряжения от концентрации щелочи и индифферентных ионов указывают, что процесс Fe → HFeO₂⁻ или Fe → Fe(OH)₂ не может рассматриваться как необратимо протекающий в одном электрохимическом акте.

Для выяснения механизма процесса сравним кривые перенапряжения процесса Fe → Fe⁺⁺, идущего в кислоте (2) (кривая a, рис. 2), с наши-

* Под термином „анодная пассивация“ мы понимаем резкое замедление, вплоть до полного прекращения, протекания анодного процесса окисления железа Fe → Fe(OH)₂, выражающееся в резком подъеме кривой зависимости потенциала электрода от количества пропущенного электричества.

** Для оценки величины истинной поверхности железа мы использовали, как указано в предыдущей работе (1), данные Р. Бурштейн по адсорбции азота.

ми кривыми (кривая *b*, рис. 2), экстраполируя первую кривую до потенциалов, при которых производились измерения перенапряжения в щелочных растворах. Из рис. 2 видно, что процесс $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ происходит при одинаковом потенциале в миллионы раз медленнее процесса $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ и, следовательно, сам по себе не может являться его промежуточной стадией.

Различие скоростей растворения в кислотах и достаточно концентрированных щелочах, а также пассивация, наблюдаемая в щелочах в отличие от кислот, заставляют предположить, что в щелочах основную роль играет реакция железа с гидроксильными ионами, которая облегчена большой их концентрацией в растворе. Можно принять, что электрохимическая реакция гидроксидов с железом является промежуточной стадией растворения железа в щелочах, определяющей скорость процесса. Присутствие гидроксильных ионов способствует, с одной стороны, ускорению процесса растворения, с другой — пассивации железа.

Таким образом, ионы гидроксила играют в анодном процессе двойственную роль.

Продуктом анодного растворения может являться некоторый электрохимически активный поверхностный окисел, который далее превращается в HFeO_2^- . Приведенные выше данные о емкости железного анода указывают на то, что на поверхности железа при определенных потенциалах имеется электрохимически активный адсорбционный слой, очевидно, содержащий кислород.

Повидимому, это соединение и является промежуточным при анодном растворении железа.

До некоторой степени сходное представление о механизме анодного растворения металла выдвигалось ранее Эршлером⁽³⁾. Он показал, что платина в присутствии ионов хлора растворяется не путем прямого перехода металла в гидратированный ион металла, а посредством образования поверхностного комплекса платины с хлором и последующего перехода комплекса в раствор. Кислород в случае растворения железа играет ту же роль, что хлор в случае растворения платины.

Рассмотрим теперь образование пассивирующего окисла. Как было упомянуто выше, для пассивации железа достаточно образования на поверхности весьма малых количеств пассивирующих окислов, во много раз меньших, чем количество, соответствующее монослою. Поскольку за время, необходимое для полной пассивации, успевает раствориться весьма большое количество железа (рис. 1), то, очевидно, анодное растворение железа происходит во много раз быстрее, чем образование пассивирующего окисла, поэтому пассивирующий окисел должен все время частично удаляться с поверхности вместе с растворяющимися слоями железа. Полная теория должна объяснить прогрессивное накопление пассивирующего окисла, несмотря на его непрерывное удаление.

Рассмотрение формы кривых зависимости потенциала от количества электричества, пропущенного при анодной поляризации, заставляет полагать, что процесс накопления пассивирующих окислов в известной степени аналогичен самоускоряющемуся процессу кристаллизации.

Наши экспериментальные данные показывают, что при повышении потенциала (измеряемого против постоянного электрода), происходящего в результате увеличения плотности тока или уменьшения концентрации щелочи, выход процесса уменьшается. Следовательно, с повышением потенциала процесс пассивации ускоряется больше, чем процесс растворения. Это может быть, например, в том случае, если на элементарный процесс, ведущий к пассивации, затрачивается

больше электронов, чем на элементарный процесс, ведущий к растворению металла.

Этого можно ожидать, если валентность железа в пассивирующем окисле выше двух.

Изучение механизма растворения и пассивации железа в растворах щелочей в настоящее время продолжается.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
25 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, ЖФХ, **20**, 9 (1946). ² В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, там же, **21**, 2 (1947). ³ Б. В. Эршлер, там же, **18**, 131 (1944).