

Ю. А. КЛЯЧКО и Е. И. БЛЕЩУНОВА

## О МЕХАНИЗМЕ РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА В ЩЕЛОЧИ

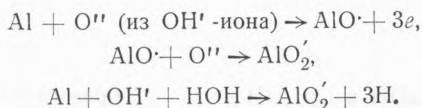
(Представлено академиком Э. В. Брицке 10 XI 1946)

Механизм растворения цинка в щелочах до настоящего времени мало изучен, хотя уже давно было установлено, что цинк растворяется в 1% NaOH при доступе воздуха вне зависимости от присутствия двуокси углерода, причем растворение становится более интенсивным при нагревании (1, 2). Процесс сопровождается выделением водорода, и растворение усиливается в присутствии окислителей, в частности гипохлорита натрия (3). Так как окись цинка растворяется в щелочах с образованием комплексных ионов, то цинк вытесняет водород из растворов щелочей без самоторможения коррозии (4).

Разрушение цинка в присутствии кислорода наступает при pH около 11,5, но становится быстрым при pH=12,5 (5, 6).

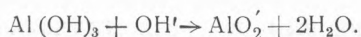
Действию щелочей на алюминий было уделено больше внимания, хотя гораздо меньше, чем действию кислот на тот же металл. Имеются две точки зрения на механизм растворения алюминия в щелочах, которые можно перенести по аналогии и на цинк.

1. Химическая точка зрения Центнершвера (7), основанная на обнаруженной этим автором независимости скорости растворения алюминия в щелочах от степени чистоты металла; по Центнершверу механизм растворения чисто окислительный и выражается реакциями:

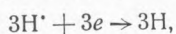


Окислителем при этом служит, видимо, ион кислорода из гидроксильного иона, чем и объясняется установленная Центнершвером пропорциональность между величинами скорости реакции и  $\sqrt{c_{\text{OH}'}}$ . В обоснование написанных реакций Центнершвер сослался даже на высокое сродство кислорода к алюминию!

2. Электрохимическая точка зрения Шикорра—Страуманиса (8, 9) согласно которой растворимость металла в щелочи определяется деятельностью местных элементов, но скорость растворения технически чистого металла контролируется химической реакцией, образованной на аноде гидроокиси алюминия с избытком щелочи:



Катодный процесс, по Страуманису, состоит в ионизации и выделении водорода воды под влиянием электрического поля:



В отношении гипотезы Центнершвера необходимо отметить, что совершенно невозможно считать ион кислорода окислителем; в гипотезе Страуманиса представляется невероятной ионизация воды под влиянием электрического поля местного элемента.

Для выяснения действительного механизма растворения цинка (и алюминия) в щелочных растворах нам казалось необходимым выяснить роль воды и щелочи в этом процессе. Вначале было изучено поведение цинка в водных растворах щелочи. Применялись металлический цинк и едкий натр марки Кальбаум. Навески цинка в виде кусочков  $\sim 0,3$  г вводились в водные растворы NaOH разных концентраций и через 14 суток количество перешедшего в раствор цинка определялось титрометрически по ртутно-родановому методу <sup>(10)</sup>. Для

Таблица 1

Растворение цинка в водных растворах

Концентрация NaOH в вес. % . . . . .	50	30	20	10	5	3	0,8	0,5	0,3	0,1
Количество растворивш. Zn через 14 суток в % к навеске . . . . .	25,9	15,3	22,2	6,5	9,60	5,88	1,51	0,0	0,0	0,0

грубой оценки растворимости во время опыта наблюдалось количество выделяющегося водорода. Температура опытов  $+15^\circ\text{C}$ . Результаты представлены в табл. 1.

Далее было проведено исследование действия на цинк 10; 5; 3 и 0,8% раствора NaOH в абсолютном этиловом спирте (99,7%).

Таблица 2

Растворение цинка в спиртовой щелочи в присутствии перекиси водорода

№ опыта	Навеска цинка в г	Растворитель	Наблюдения	Содержание цинка в растворе через 15 суток в % к на- веске
1	0,2	20 мл 10% NaOH в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + +5 мл $\text{H}_2\text{O}_2$ (28%)	Образовался студенистый осадок, который через 20 мин. исчез	49,4
2	0,2	20 мл NaOH + 5 мл $\text{H}_2\text{O}_2$ (2,8%)	На дне сосуда гель	47,6
3	0,2	20 мл NaOH + 1 мл $\text{H}_2\text{O}_2$ (2,8%)	Опалесцирующий раствор	31,5
4	0,2	20 мл NaOH + 5 мл $\text{H}_2\text{O}_2$ (0,28%)	Слабо опалесцирующий раствор	12,8
5	0,2	20 мл NaOH + 1 мл $\text{H}_2\text{O}_2$ (0,28%)	Бесцветный раствор	14,0

Проведенные через 7 и 12 суток после начала опытов химические анализы показали полное отсутствие цинка во всех растворах.

Вслед за этим было определено то минимальное содержание воды в спиртовой щелочи, от которого начинается растворение цинка. Путем добавления водных растворов NaOH к спиртовому был получен ряд растворов с одинаковым во всех случаях содержанием NaOH

(10 %) при содержании воды: 1; 5; 10; 18; 30 и 45 % по весу. В эти растворы вводился цинк; наблюдение велось за выделением водорода по микроманометру. Цинк растворялся только в последнем из перечисленных растворов. Растворение начиналось через 15 мин., и через

Таблица 3

Растворение цинка в спиртовом и водно-спиртовом растворах 10% NaOH в струе кислорода

Раствор	Навеска металла в г	Содержание цинка в растворе в % к навеске через		
		8 час.	18 час.	45 час.
Спиртовый . . .	1,0	0,0	—	28,9 (на стенках белый кристалл. осадок)
Водно-спиртовый (30% H <sub>2</sub> O) . .	1,0	—	22,3	—

40 час. в растворе находилось 22,8 % цинка. Следовательно, необходимо наличие около 70 мол. процентов воды в спиртовой щелочи, чтобы цинк в ней растворялся.

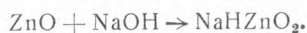
В следующих опытах цинк подвергался действию спиртовой щелочи в присутствии окисляющих агентов — перекиси водорода и газообразного кислорода. В табл. 2 приведены результаты воздействия на цинк 10 % раствора NaOH в абсолютном спирте в присутствии различных количеств H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

В табл. 3 приведены данные о растворении цинка в спиртовом и водно-спиртовом растворах 10 % NaOH при продувании кислорода. Осушенный кислород из баллона непрерывно пропускался со скоростью около 1 л/мин. через склянку Дрекселя, содержащую цинк в щелочном растворе, таким образом, что пузырьки газа касались поверхности металла.

Оценка результатов и выводы. Из данных табл. 2 и 3 следует, что цинк может растворяться в щелочи в отсутствие воды, если в систему вводится окислитель. Механизм растворения при этом, конечно, химический. Вместо обычного окислителя можно вводить в спиртовые растворы щелочи, сами по себе не действующие на цинк, воду, но при этом требуется не менее 70 мол. процентов воды.

Отсюда вытекает следующая схема механизма растворения цинка в водных растворах щелочей:

1) Щелочь способна растворять только окисную пленку на поверхности металла по реакции:



2) Металл с обнаженной поверхностью вступает в реакцию с водой, которая его окисляет:



3) Щелочь снова растворяет образовавшуюся окись и т. д.

Чередование процессов окисления металла водой и комплексообразования окиси со щелочью составляет механизм растворения цинка

и, предположительно, алюминия. Вода, естественно, может быть заменена другим окислителем, причем процесс в этом случае идет без выделения водорода. Высокий молекулярный процент воды, необходимый для реакции растворения металла в щелочи, вероятно, свидетельствует о многообразии функций воды, прежде всего, о ее гидратирующей функции.

Все основные особенности процессов растворения цинка (и алюминия) в щелочах могут быть объяснены на основе предлагаемого механизма без привлечения электрохимической трактовки.

Поступило  
10 XI 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Fleck, Chem. Zbl., 1626 (1888). <sup>2</sup> Wagner, Dinglers Polytechn. J., **221**, 259 (1876). <sup>3</sup> Sadtler, Electrochem. Z., **10**, 1 (1903—04). <sup>4</sup> Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, 1941, стр. 349. <sup>5</sup> S. C. Britton, J. Soc. Chem. Ind., **55**, 19 (1936). <sup>6</sup> R. B. Mears, Chem. Ind., **14**, 510 (1936). <sup>7</sup> M. Centnerszwer, Eicher, Z. Elektrochem., **37**, 598 (1931). <sup>8</sup> G. Schikorr, Z. Elektrochem., **37**, 610 (1931). <sup>9</sup> М. Страуманис, Тр. второй конференции по коррозии металлов, **2**, 3 (1943). <sup>10</sup> Методы анализа металлов, ВИАМ, 1944, Ртутно-родановый метод определения Zn.