

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. ВАНЮКОВА и Б. КАБАНОВ

**АКТИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА ИОНАМИ ХЛОРА ПРИ АНОДНОЙ  
ПОЛЯРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 8 XII 1947)

Активирующее влияние ионов хлора на железо известно давно. При анодной поляризации в щелочном растворе окисленного на воздухе железа, в случае присутствия ионов хлора, потенциал сперва сдвигается, как и без хлора, в положительную сторону, но не достигает значений, при которых выделяется кислород, а после достижения некоторого максимума потенциал возвращается в отрицательную сторону (1). Активирующее действие ионов хлора на железо и другие металлы обычно объясняют тем, что ионы хлора способствуют растворению пассивирующей окисной пленки, или тем, что они способны легче других ионов проникать через эту пленку (2). В отличие от этого Эршлер (3) нашел, что активирующее влияние ионов хлора на платину при анодной поляризации в кислых растворах объясняется адсорбцией ионов хлора, замедляющей адсорбцию пассивирующего кислорода. В случае, изученном Эршлером, процесс не имел стационарного характера и со временем приводил к накоплению кислорода и остановке процесса растворения платины. В случае же железа наблюдается стационарное течение процесса. Изложенное ниже исследование было проведено для выяснения механизма активирующего действия ионов хлора на железо при анодной поляризации в щелочных растворах.

**Методика.** Опыты проводились в приборе, подобном описанному в работе Кабанова и Лейкис (4). Исследовалось спектрально чистое железо. Поверхность электрода очищалась по способу, описанному в цитированной работе. Затем железо либо восстанавливалось в токе водорода при 600°, либо нагревалось для поверхностного окисления на воздухе в тигельной печи в течение 6 мин. при 300°С или в течение 1 часа при 150°. Растворы готовились из химически чистой NaOH и солей, которые перекристаллизовывались в дважды дистиллированной воде и прокаливались на воздухе при 400—500°.

**Экспериментальные результаты.** На рис. 1 представлена зависимость потенциала железного электрода от количества протекшего электричества для ряда растворов. Кривые *a* и *b* получены для железа, предварительно активированного восстановлением в водороде. Кривая *a* соответствует раствору 0,05 N NaOH + 2 N NaCl. Кривая *b*, полученная Кабановым и Лейкис (5), соответствует 0,05 N NaOH и демонстрирует процесс растворения железа, идущий с весьма низким перенапряжением и приводящий к образованию сперва Fe(OH)<sub>2</sub> (А, рис. 1), затем Fe(OH)<sub>3</sub> (Б, рис. 1). Сравнение этих кривых показывает, что при анодной поляризации активного гладкого железного электрода в щелочном растворе хлорида растворение железа вначале идет приблизительно так же, как в чистом растворе щелочи. На этой стадии процесса ион хлора, видимо, не производит значительного

действия. Однако при дальнейшей анодной поляризации потенциал проходит через максимум и, наконец, устанавливается на некотором уровне, выше потенциала „второго процесса“ ( $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ ). При этом происходит неограниченный во времени процесс анодного окисления железа. Растворение железа локализуется на одном или нескольких местах поверхности электрода, где образуются небольшие углубления, поверхность которых составляла обычно 1–5% от общей поверхности электрода.

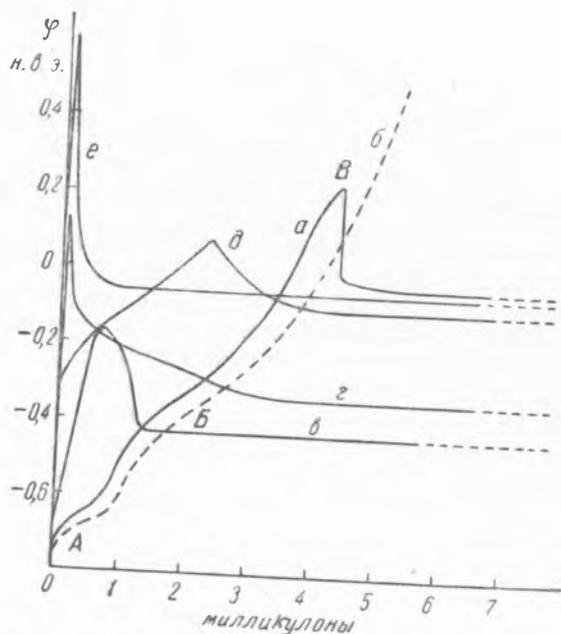


Рис. 1. Анодная поляризация активного (а, б) и пассивного (в, г, д и е) железа в щелочных растворах. Кривая а — 2 N NaCl + 0,05 N NaOH; б — 0,05 N NaOH; в — 2 N NaCl + 0,01 N NaOH; г — 0,1 N KClO<sub>4</sub> + 0,05 N NaOH; д — 2 N NaCl + 0,2 N NaOH (окисление 5 мин. при 20°); е — 2 N NaCl + 0,2 N NaOH (окисление 1 час при 150°). Потенциал выражен против нормального водородного электрода (н. в. э.)

Аналогичные явления наблюдались и на электродах, предварительно окисленных на воздухе (рис. 1, кривые в, г, д, е), причем было найдено, что перенапряжение в активированном состоянии мало зависит от способа предварительной пассивации. На таких электродах нами было проведено изучение кинетики анодного растворения железа в щелочных растворах хлоридов и перхлоратов. Часть полученных результатов приведена на рис. 2. Эти данные говорят о том, что при постоянной плотности тока потенциал растворения тем положительнее, чем больше концентрация щелочи и чем меньше концентрация ионов хлора.

Наши опыты показали, что в присутствии ионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> в слабо щелочных растворах тоже происходит активация железа при анодной поляризации (рис. 1, кривая г)\*, но здесь она значительно слабее выражена, чем в присутствии ионов Cl<sup>-</sup>. Так например, в растворе 0,05 N NaOH + 0,1 N KClO<sub>4</sub> железо, окисленное нагреванием при 150° С (60 мин.), активируется анодным током 10<sup>-6</sup> А/см<sup>2</sup>, но не активируется током 4 · 10<sup>-6</sup> А/см<sup>2</sup>, тогда как в таком же растворе, в кото-

\* На активирующее действие ионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> указал Хор (Hoar).

ром вместо  $\text{KClO}_4^-$  содержится  $\text{NaCl}$ , железо легко активируется и при  $4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . В растворе  $0,5 \text{ N NaOH} + 2 \text{ N Na}_4\text{ClO}_4$  железо вовсе не активируется, тогда как в случае иона хлора активируется даже в растворе  $0,5 \text{ N NaCl} + 0,5 \text{ N NaOH}$ . Добавление  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в  $2 \text{ N}$  концентрации даже к  $0,1 \text{ N NaOH}$  вовсе не приводит к активации железа.

Для понимания механизма активации железа ионами хлора имеет повидимому, существенное значение следующее. Нами было показано, что при медленных измерениях, например в растворе  $2 \text{ N NaOH} + 2 \text{ N NaCl}$ , емкость железного электрода в два раза меньше, чем в чистом  $2 \text{ N}$  растворе  $\text{NaOH}$ . Далее, в растворе  $2 \text{ N NaOH} + 2 \text{ N NaCl}$  кривые заряжения пассивного железа идут вдвое круче, чем в растворах, не содержащих ионов хлора, следовательно, количество электричества, идущее на дополнительную пассивацию (окисление) железного электрода при увеличении потенциала, в присутствии  $\text{Cl}^-$  вдвое меньше, чем в чистом растворе щелочи. Это означает, что ионы

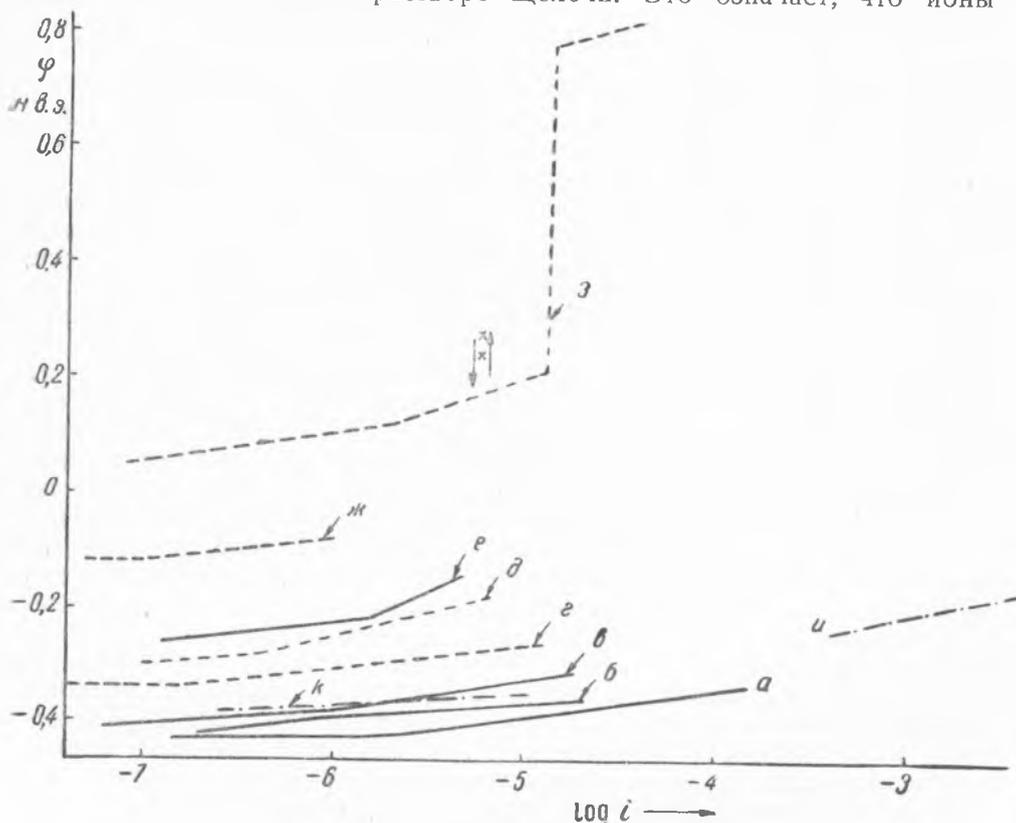


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые активированного железа в растворах щелочи, содержащих  $2 \text{ N NaCl}$  (сплошные линии), и в растворах  $\text{NaCl}$ , содержащих  $0,5 \text{ N NaOH}$  (пунктирные линии). Кривая *а* —  $0,01 \text{ N NaOH}$ ; *б* —  $0,05 \text{ N NaOH}$ ; *в* —  $0,1 \text{ N NaOH}$ ; *г* —  $0,2 \text{ N NaOH}$ ; *д* —  $6 \text{ N NaCl}$ ; *е* —  $4 \text{ N NaCl}$ ; *ж* —  $2 \text{ N NaCl}$ ; *з* —  $0,5 \text{ N NaCl}$ ; *у* —  $1 \text{ N HCl}$  (°); *к* —  $0,5 \text{ N FeSO}_4 + 2 \text{ N NaCl}$

хлора адсорбируются на пассивном железе и что адсорбция ионов хлора мешает адсорбции кислорода на железе. Аналогичное уменьшение емкости под влиянием ионов хлора в случае поляризации платины в кислых растворах обнаружил впервые Эршлер (3).

Отличие скорости процесса растворения железа в щелочных растворах хлоридов от скорости растворения в чистых щелочах заставляет предположить, что промежуточной стадией процесса  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$  в щелочных растворах хлоридов является не адсорбция кислорода, как в чистых щелочах (5), а другая реакция — может быть, иониза-

ция железа:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ , осложненная некоторым участием гидроксильных ионов. Можно полагать, что первоначально активация вызывается тем, что на небольшой части электрода хлор вытесняет адсорбированный кислород или гидроксил с поверхности. В результате этого, с одной стороны, уменьшается пассивация, которая не давала возможности идти процессу  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ , с другой стороны, замедляется более быстрый процесс  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{O}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ , который идет в чистом щелочном растворе.

Активирующее действие  $\text{ClO}_4^-$ , более слабое, чем иона хлора, тоже может быть объяснено тем, что ион  $\text{ClO}_4^-$  адсорбируется на железе, хотя и меньше, чем  $\text{Cl}^-$ . Ион  $\text{SO}_4^{--}$ , очевидно, адсорбируется еще меньше.

Повышение положительного потенциала облегчает вытеснение адсорбированного кислорода ионами хлора. Этим и объясняется то, что активация железного электрода происходит лишь при достижении определенного значения потенциала. Как сказано выше, при увеличении концентрации щелочи скорость процесса уменьшается, но во времени при постоянной концентрации щелочи эта скорость не убывает, хотя в общем случае и отличается от скорости процесса в кислом или нейтральном растворе хлоридов. Это показывает, что на поверхности железного электрода устанавливается стационарное количество пассиватора, которое тем больше, чем больше концентрация щелочи. Однако при достаточно большой концентрации щелочи и высоких плотностях тока процесс  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$  прекращается вовсе; при этом железо пассивируется не постепенно, как в чистых щелочах, а сразу (рис. 2, кривая з). Снижение плотности тока вновь приводит к активации железа.

Таким образом, с нашей точки зрения активирующее действие на железо таких ионов, как  $\text{Cl}^-$ , обусловлено не преимущественной способностью их проникать через окисную пленку, а способностью их к адсорбционному вытеснению кислорода с поверхности железа.

Скорость активного процесса в слабо щелочных растворах совпадает со скоростью (при том же потенциале) процесса  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ , исследованного Кузнецовым<sup>(6)</sup> в растворе 1 N HCl (рис. 2, кривая и) и нами в растворе 0,5 N  $\text{FeSO}_4 + 2$  N NaCl (рис. 2, кривая к). Однако в растворах со значительной концентрацией  $\text{OH}^-$  потенциал активного процесса на одну или несколько десятых вольта положительнее потенциала процесса  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ , что связано с пассивирующим действием иона гидроксила на железо в щелочных хлоридах. Значение концентрационной поляризации при активации железа будет рассмотрено в другом месте; заметим здесь, что из факта большой зависимости активации от природы аниона и из других фактов следует, что роль концентрационной поляризации в этом случае не является решающей.

Такие экспериментальные факты, как линейное увеличение перенапряжения с концентрацией щелочи и линейное уменьшение перенапряжения с концентрацией  $\text{Cl}^-$ , а также пассивация при увеличении плотности тока и наблюдающиеся при этом периодические явления требуют более детального изучения.

Отдел электрохимии  
Института физической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
8 XII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Haber u. Goldschmidt, Z. Elektrochem., 12, 62 (1906). <sup>2</sup> Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, 1941. <sup>3</sup> Б. Эршлер, Диссертация, М., 1941; Тр. 2 конф. по корр. металлов, 2, 1943, стр. 58. <sup>4</sup> Б. Кабанов и Д. Лейкис, ЖФХ, 20, 995 (1946). <sup>5</sup> Б. Кабанов и Д. Лейкис, ДАН, 58, № 8 (1947). <sup>6</sup> В. Кузнецов и З. А. Иофа, ЖФХ, 21, 2 (1947).