

Е. И. ДОНЦОВА

ВЫЯСНЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ (РЖАВЛЕНИЯ) ЖЕЛЕЗА ПРИ ПОМОЩИ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 17 IX 1948)

Проведенные и частично уже опубликованные нами (^{1, 2}) исследования изотопного состава кислорода минералов и горных пород с целью изучения генезиса кислородсодержащих минералов побудили нас предпринять изучение процесса образования природных минералов — окисей и участия в нем изотопов кислорода воздуха.

Частным случаем этих исследований является настоящая работа по изучению механизма окисления (ржавления) железа с помощью изотопной индикации, что, как нам представляется, может представить интерес не только с геохимической точки зрения, но и для изучения процессов кислородной коррозии металлов.

Были поставлены три опыта окисления (ржавления) железа (взятого в виде кусков проволоки и гвоздей) при комнатной температуре и при следующих других условиях:

1. Окисление (ржавление) в речной воде, изотопный состав кислорода которой принимается равным нулю, при доступе кислорода воздуха (с обычным избыточным содержанием тяжелого кислорода, равным + 7γ, по сравнению с кислородом речной воды).

2. Окисление (ржавление) в речной воде при постоянном доступе кислорода, обогащенного тяжелым изотопом O^{18} и содержащего + 119γ O^{18} (по сравнению с кислородом речной воды).

3. Окисление (ржавление) в воде, имеющей избыточную плотность за счет O^{18} около + 46γ, при доступе кислорода воздуха.

Определение изотопного состава кислорода в образовавшейся при этих опытах окиси (ржавчине) железа должно было показать происхождение ее кислорода из воды или из газовой фазы — кислорода воздуха.

Полученная во всех трех опытах гидроокись железа (ржавчина) доводилась при 105°C до постоянного веса. Кислород ее связывался в виде воды при восстановлении окиси железа водородом (из Киппа) при нагревании в печи, и изотопный состав кислорода полученной воды определялся по сравнению с обычным стандартом — кислородом речной воды — денсиметрическим методом, описанным нами ранее (¹⁻³).

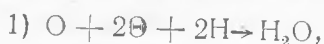
Представленные в табл. 1 результаты свидетельствуют о том, что кислород окиси железа (ржавчины) происходит в основном из воды.

В процессе ржавления кислород воздуха играет роль деполяризатора. Можно, повидимому, предположить, что процесс кислородной

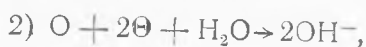
Таблица 1

№№ опытов	Изотопный состав кислорода воды и газовой фазы в γ	Изотопный состав кислорода ржавчины в γ
1	Воды 0 Газовой фазы +7	+0,8
2	Воды 0 Газовой фазы +119	+13,2
3	Воды +46 Газовой фазы +7	+46,2

деполяризации при ржавлении железа в избытке воды. из двух общепринятых реакций, преимущественно идет по механизму:



а не по



так как при преобладании этого процесса весь принявший участие в деполяризации кислород пошел бы на образование ржавчины и второй опыт дал бы кислород ржавчины избыточной плотностью, по крайней мере, в +50 γ .

Следует, может быть, отметить, что коэффициент участия кислорода газовой фазы в образовании ржавчины, в условиях наших опытов, приблизительно равен как в первом, так и во втором опыте величине 0,1 (0,8:7 и 13:119) и может служить мерилем вероятности второй реакции.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность члену-корреспонденту АН СССР А. П. Виноградову, в лаборатории которого выполнена настоящая работа.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
14 VIII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Виноградов и Е. И. Донцова, ДАН, 56, № 4 (1947). ² А. П. Виноградов и Е. И. Донцова, ДАН, 58, № 1 (1947). ³ А. И. Бродский, О. К. Скарре, Е. И. Донцова и М. М. Слуцкая, ЖФХ, 10, 731 (1937).