

Л. Г. ГИНДИН и М. В. ПАВЛОВА

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ИОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 IX 1949)

Вопрос об отношениях углеводородных растворов иода к металлам почти совсем не освещен в литературе. Скучные данные, имеющиеся в работах (1-3), не дают представления о характере этих отношений. Между тем, поднятый вопрос представляет интерес, особенно в связи с проблемой коррозии металлов жидкими диэлектриками.

Нами была исследована коррозия меди, свинца и железа бензольными и изооктановыми растворами иода, из которых первые относятся к бурой, а вторые — к фиолетовой разновидностям растворов этого галоида, отличающимся, как известно, по своим физико-химическим свойствам.

Методика исследования заключалась в том, что в склянку с навеской х.-ч., многократно сублимированного иода перегонялся высушенный натрием углеводород, и оттитрованный раствор разливался по пробиркам с притертыми пробками, в которых проводились испытания. После длительного контакта раствора с пластинками металла (2 × 20 × 60 мм)

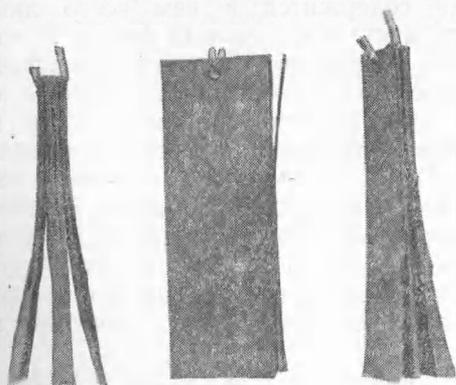


Рис. 2

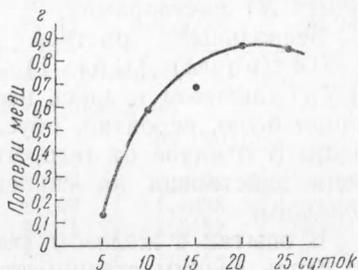


Рис. 1. Действие бензольных растворов иода на медь

определялись, с одной стороны, объем раствора и его титр, а с другой — потери металла. Кроме того, определялся состав продуктов коррозии, в ряде случаев довольно четко обозначавшийся уже при сопоставлении количеств прореагировавшего металла и галоида.

Как это следует из данных табл. 1 (рис. 1), бензольный раствор иода вызывает сравнительно сильную коррозию меди (до 1 г/м²/час). Продуктом коррозии является, как показал анализ, куприодид. О том, что мы

имеем дело именно с CuI , говорит также соотношение количеств вошедших в реакцию меди и галоида. Однако, при рассмотрении табл. 1,

обращает на себя внимание определенное несоответствие между фактической убылью иода и теоретической, диктуемой расчетом, если допустить, что весь потерянный металл превратился в купроиодид. Именно, иода ушло во всех опытах меньше требуемого теорией, тогда как следовало ожидать, что уйдет его больше, учитывая его адсорбцию купроиодидом и целый ряд других моментов, влекущих потерю галоида, а отнюдь не металла.

Повидимому, несоответствие это обусловлено тем, что не весь потерянный металл связался иодом; частично он связался также кислородом. За счет окислов (на которые иод не действует) и следует отнести часть потерь металла, которого придется, таким образом, меньше на долю иода. Это приведет к лучшему соответствию между потерями металла и галоида.

В опытах с медью наблюдалось своеобразное явление — слоистое строение отложений продуктов коррозии, периодическая структура осадков на металле. Особенно четко выявлялась слоистость осадков после извлечения пластинок из раствора, когда слои, или, вернее, целые пачки этих слоев, дотоле сцепленные между собою, видимо, капиллярными силами, по мере испарения бензола отделялись друг от друга и от поверхности металла, претерпевая при этом деформацию (рис. 2).

Изооктановый раствор иода действовал на медь примерно с той же силой, что и бензольный. Поскольку в изооктане иод растворяется хуже, чем в бензоле, пришлось оперировать сравнительно слабыми (0,014 *N*) растворами.

Бензольный раствор иода действовал также на свинец ($\sim 0,4$ г/м²/час) (табл. 1). Продуктом коррозии свинца являлся PbJ_2 . Наблюдавшееся и здесь несоответствие между потерями металла и галоида было, вероятно, обусловлено теми же причинами, что и в случае меди. В отличие от того, что наблюдалось у *Cu*, изооктановый раствор иода действовал на свинец в несколько раз сильнее раствора бензольного.

В опытах с железом (табл. 1) мы встретились при расчете на FeJ_2 со столь резким стехиометрическим несоответствием в дефиците металла и галоида, что сразу стал очевиден очень своеобразный в данном случае ход коррозионного процесса. Это своеобразие, как оказалось, было обусловлено тем, что первичный продукт коррозии FeJ_2 разлагался современем на иод и Fe_2O_3 .

Продукты коррозии представляли собою темнокоричневый, очень плохо растворимый в воде порошок. Анализ различных проб этого порошка показал, что ферроиодида содержится в нем всего лишь 3—7%, основную же массу его составляет окись железа Fe_2O_3 . В том, что это была именно окись железа, мы убедились посредством рентгеноструктурного анализа. По аналогии с медью и свинцом, естественно предположить, что и железо подвергается действию не только иода, но и кислорода, растворенного в бензоле и, в известной мере, проникавшего из атмосферы. В таком случае Fe_2O_3 могло отчасти являться продуктом непосредственного воздействия O_2 на железо. Однако, в основном, Fe_2O_3 следует расценивать как продукт вторичного происхождения, образовавшийся в результате разложения ферроиодида. Высокая чувствительность FeJ_2 к кислороду и его способность постепенно превращаться даже при комнатной температуре в Fe_2O_3 хорошо известны из литературы, в частности, из работы (4).

В связи с обнаруженной столь важной ролью кислорода представилось интересным исследовать действие на железо раствора иода в атмосфере инертного газа. С этой целью была проведена серия опытов с обескислороженным раствором иода в запаянных трубках, заполненных азотом. Результаты этой серии опытов, длившихся по случайным обстоятельствам 20 месяцев, приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опы- тов	Про- дол- жит. опы- тов в сут- ках	Коли- чество рас- твора в мл	Потери металла в г		Прореагиров. иода		Должно бы- ло прореаги- ровать иода в г из рас- чета	Отношение прореаг. иода к рас- считанному в %
					в г	в % к обще- му колич.		

Коррозия меди* бензольными растворами иода
(Титр исходного раствора 0,0278 г/мл (0,2190 N))

на CuJ								
1	5	70	0,0921	0,1300	0,1680	8,63	0,1838	91,40
2			0,1098		0,1610	8,27	0,2192	73,45
3			0,1883		0,3220	16,55	0,3759	85,66
4	10		0,5893	0,5800	1,1060	56,83	1,1765	94,01
5			0,6534		1,0850	55,75	1,3042	83,17
6			0,4974		0,8820	45,32	0,9931	88,81
7	15		0,7033	0,6775	1,3160	67,63	1,4041	93,73
8			0,6608		1,2950	66,54	1,3193	98,16
9			0,6684		1,1760	60,43	1,3345	88,13
10	20		0,8452	0,8600	1,6450	84,53	1,6875	97,49
11			0,8676		1,6870	86,69	1,7322	97,40
12			0,8674		1,7220	88,49	1,7318	99,44
13	25		0,6909	0,8406	1,3300	68,34	1,3786	96,47
14			0,8978		1,7430	89,56	1,7925	97,24
15			0,9636		1,8900	97,12	1,9238	98,24

Коррозия свинца** бензольным раствором иода
(Титр исходного раствора 0,0266 г/мл (0,2096 N))

на PbJ ₂								
1	50	50	1,0423		1,1550	86,84	1,2768	90,46
2		60	1,1475		1,3860	86,84	1,4058	98,59
3		50	0,9655		1,1650	87,69	1,1823	98,54
4		55	1,0723		1,2100	82,71	1,3137	92,11
5		55	1,1242		1,2100	82,71	1,3772	87,86

Коррозия железа*** бензольным раствором иода
(Титр исходного раствора 0,0266 г/мл (0,2096 N))

на FeJ ₂								
1	50	75	0,6693		0,4875	24,43	3,0419	16,02
2		75	0,4586		0,4725	23,69	2,0843	22,67
3		70	0,5782		0,6160	33,08	2,6279	23,44
4		65	0,3944		0,3250	18,79	1,7925	18,13
5		80	0,3890		0,4648	21,37	1,7683	26,29
6		75	0,2667		0,3825	19,17	1,2124	31,54

Коррозия железа бензольным раствором иода
в атмосфере азота****

(Титр исходного раствора 0,0285 г/мл (0,2244 N))

на FeJ ₂								
1	20 мес.	40	0,0864		0,3920	34,38	0,3925	99,80
2			0,0767		0,3440	30,18	0,3486	98,68
3			0,0759		0,3440	30,18	0,3451	99,68
4			0,0704		0,3160	27,72	0,3199	98,79

* Медь содержала только следы висмута и сурьмы.

** Свинец содержал примеси: Cu — 0,03%; Fe — 0,06%; Bi — 0,11%; Zn — 0,14%.

*** Железо содержало примеси: C — 0,21%; P — 0,15%; Si — 0,19%; Mn — 0,31%.

**** Наблюдавшееся в этих опытах очень хорошее стехиометрическое соответствие между количествами прореагировавших металла и галоида подтверждает правильность наших взглядов на причину отсутствия такого соответствия в опытах, протекавших в присутствии кислорода.

Продукт коррозии в атмосфере азота почти полностью растворился в воде. Как показал анализ, в водном растворе содержалось чистое FeJ_2 *. Это доказывает, что первичным продуктом коррозии железа является именно ферроиодид, который под действием кислорода разлагается на иод и Fe_2O_3 .

Судя по тому, что железо за 20 месяцев в атмосфере азота прокорродировало намного слабее, чем за 50 суток в атмосфере, содержащей кислород, можно заключить, что превращение FeJ_2 в Fe_2O_3 , сопровождающееся освобождением иода, резко усиливает коррозию железа. Не говоря уже о том, что это превращение лишает слой ферроиодида его защитных свойств, оно обеспечивает круговорот иода и придает последнему характер своего рода катализатора, ресурсы которого в растворе если отчасти и истощаются, то, главным образом, за счет адсорбции его на Fe_2O_3 . Следовательно, в атмосфере кислорода иод становится в отношении железа непрерывно регенерируемым агрессором, способным перевести через FeJ_2 в Fe_2O_3 очень большое количество железа.

Любопытно, что в опытах, протекавших при доступе воздуха, осадки продуктов коррозии на железе обладали ярко выраженной периодической структурой, совершенно отсутствовавшей у осадков, образовавшихся в атмосфере азота. Отсюда напрашивается вывод, что периодическая структура осадков на железе связана с превращением FeJ_2 в Fe_2O_3 . Не исключено, что аналогичное строение осадков на меди подобного же происхождения и что CuJ не является первичным продуктом коррозии.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
авиационных материалов

Поступило
15 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. V. Parsons, Journ. Am. Chem. Soc., **47**, 1830 (1925). ² V. R. Evans and L. C. Bannister, Proc. Roy. Soc. (A), **125**, 370 (1929). ³ М. Т. Тихменев и В. И. Зверева, Зав. лабор., № 6, 679 (1938). ⁴ C. L. Jackson and H. Derby, Am. Chem. Journ., **24**, 15 (1900).

* Отсюда вытекает, что описанный метод может быть использован для получения чистого иодистого железа, для повышения выхода которого следует, однако, действовать на железные стружки нагретым до 50—60° раствором иода.