

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. КРОТОВ

**О ПЕРИОДЕ ИНДУКЦИИ ВЫТЕСНЕНИЯ МЕДИ
ИЗ ЕЕ РАСТВОРОВ ПАССИВИРОВАННЫМ ЖЕЛЕЗОМ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 6 XII 1950)

Процесс вытеснения меди железом из растворов, содержащих соли меди, известен уже давно и имеет большое практическое и теоретическое значение.

Многочисленные качественные опыты, приведенные различными авторами, показали, что железо, бывшее в соприкосновении с воздухом, не всегда вытесняет медь из растворов нитратов меди. Концентрация раствора нитрата меди, обуславливающая сохранение пассивного состояния, зависит от состава железа, состояния его поверхности и pH раствора. Общеизвестно, что в растворах двухлористой меди наблюдается быстрое осаждение меди на железе. В растворах сульфата меди также происходит осаждение меди на железе, хотя в ряде случаев оно оказывается замедленным. При изучении процессов вытеснения цинковым порошком металлов: меди, кадмия, свинца, никеля, железа, кобальта при различных анионах Н. А. Изгарышевым ⁽¹⁾ была показана большая роль процессов выделения водорода из нейтральных растворов для явлений вытеснения одними металлами других из солей этих последних.

Как было отмечено Эвансом ⁽²⁾, в ряде случаев явление вытеснения меди железом задерживается или прекращается в зависимости от наличия на железе пассивирующей пленки. Это обстоятельство послужило основанием для характеристики последней. Однако эта зависимость не получила какой-либо количественной оценки. Сделанные нами предварительные наблюдения обнаружили возможность численной характеристики задержки процессов вытеснения меди железом. При этом была найдена закономерная зависимость индукционного периода вытеснения меди от толщины пассивирующей пленки на железе и от состава раствора электролита.

В описываемых в настоящей статье опытах определялся индукционный период (задержка) процесса выделения меди железом из растворов сернокислой меди, содержащих серную кислоту. Для опытов брались покрытые вдоль ребер парафином образцы, во всех случаях одинакового размера и формы, полированного железа как с обычной пленкой, образующейся при воздействии кислорода воздуха при комнатной температуре на железо, так и с возникающей на железе, кратковременно соприкасавшемся с воздухом при температуре 475 — 485°. Как известно, на железе, соприкасающемся с воздухом при температуре ниже 570°, образуется слой окислов, содержащий Fe_3O_4 и Fe_2O_3 ⁽³⁾ в меняющихся с температурой соотношениях, толщина которого зависит от длительности пребывания образца железа в указанных условиях.

Определение индукционного периода в наших опытах производилось следующим образом. Подготовленный для опыта образец быстро погружался в раствор при одновременном включении секундомера. Секундо-

мер выключался немедленно после появления первых признаков специфической розовой окраски образца, характерной для выделяющейся меди. Прямой отсчет по секундомеру определял индукционный период вытеснения меди. Во всех случаях за величину индукционного периода принималось среднее из 4—5 отдельных определений.

В табл. 1 приведены составы растворов электролитов, из которых вытеснялась медь, и величины индукционных периодов τ вытеснения меди в зависимости от времени окисления t исходных образцов железа в нагретой до 475—485° печи. Значения толщин окисных пленок вычислены нами при допущении того, что рост пленок в наших опытах в известной мере удовлетворял параболической зависимости толщин пленок y от времени t : $y^2 = k_1 t + k_2$. Постоянные k_1 и k_2 были вычислены из данных для интерференционных цветов побежалостей и времен нагрева двух образцов.

Таблица 1

Данные опытов по определению индукционных периодов τ процессов выделения меди железом из растворов, содержащих сернокислую медь и серную кислоту

№№ пп.	Состав электролита	Время окисления t (в сек.) и цвет поверхности								
		0, бесцветн.	15, почти бесцветн.	30, светло-желтый	45, фиолетово-синий	60, голубой	120, светло-голубой	180, светло-голубой	240, светло-голубой	300, светло-голубой
		τ для групп образцов, выдержанных при 475—485° на воздухе								
1	CuSO ₄ 0,68 N	4,7	7,2	11,9	25,1	30	65	227	78	—
2	CuSO ₄ 0,54 N, H ₂ SO ₄ 0,02 N	2,0	2,2	3,2	5,3	15	36	53	124	116
3	CuSO ₄ 0,408 N, H ₂ SO ₄ 0,02 N	1,1	1,3	2,5	5,4	13,4	59	86	84	33
4	CuSO ₄ 0,272 N, H ₂ SO ₄ 0,02 N	1,0	0,8	1,9	2,1	3,6	17,5	19,5	27,5	79
5	CuSO ₄ 0,136 N, H ₂ SO ₄ 0,02 N	1,5	2,2	2,8	4,1	19	5,1	30	34	14,3
6	CuSO ₄ 0,408 N, H ₂ SO ₄ 0,04 N	1,2	1,1	2,0	3,2	—	—	—	—	—
7	CuSO ₄ 0,408 N, H ₂ SO ₄ 0,02 N	1,1	1,3	2,5	5,4	13,4	59	86	84	33
8	CuSO ₄ 0,408 N, H ₂ SO ₄ 0,01 N	1,5	2,3	3,6	7,8	13,6	23,8	—	17,6	9,3
9	CuSO ₄ 0,408 N, H ₂ SO ₄ 0,005 N	1,5	1,5	12,1	12,5	—	—	16,4	—	16,8
10	CuSO ₄ 0,612 N, H ₂ SO ₄ 0,01 N	1,2	1,6	4,2	11,3	30,4	54,3	—	92	107
11	CuSO ₄ 0,646 N, H ₂ SO ₄ 0,005 N	1,4	2,3	5,9	12,5	95	127	188	174	94

На рис. 1 показан ход кривых индукционного периода в зависимости от толщины окисной пленки. Несмотря на имеющийся разброс точек, все кривые аналогичны по форме. Медленный вначале рост индукционных периодов значительно ускоряется в области толщин порядка 1500 Å. При переходе к толщинам, превышающим 2000—2250 Å, индукционный период скачкообразно сильно уменьшается. Это объясняется тем, что более толстые пленки испытывают значительные механические напряжения при росте и охлаждении образцов. Возникающие при этом случайные трещины приводят к резкому падению индукционного периода (см. табл. 1, №№ 1, 3, 5, 7, 8, 11).

Рассмотрим более детально зависимость индукционного периода от длительности нагревания t . Из табл. 1 видно, что при значениях t 0, 15, 30 и 45 сек. для образцов железа в растворах сульфата меди, не со-

державших добавок серной кислоты, индукционные периоды оказываются больше, чем в растворах, содержащих такие добавки. Серия кривых рис. 2 иллюстрирует этот вывод.

Зависимость индукционных периодов от концентрации сульфата меди при постоянной концентрации серной кислоты оказывается более сложной (см. рис. 3). При концентрации CuSO_4 , равной 0,272 N, имеется минимум значений индукционных периодов при всех значениях t .

Приведенные результаты позволяют сделать ряд выводов, касающихся как природы пассивирующей пленки на железе, так и процесса выделения меди при вытеснении ее из раствора железом.

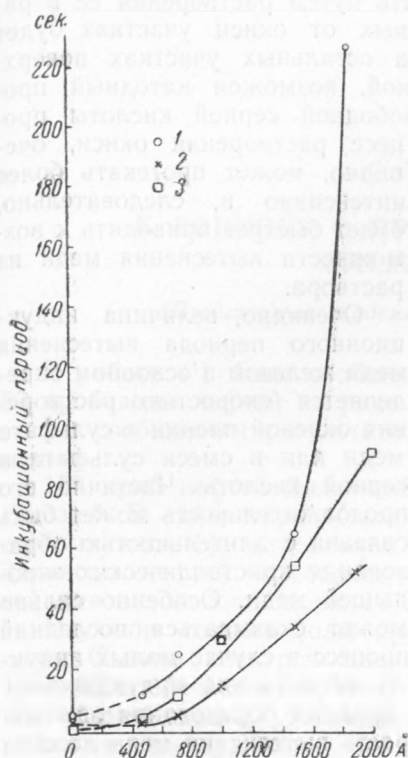


Рис. 1. Зависимость индукционного периода вытеснения меди от толщины окисной пленки. 1 — CuSO_4 0,68 N; 2 — CuSO_4 0,54 N, H_2SO_4 0,02 N; 3 — CuSO_4 0,612 N, H_2SO_4 0,01 N

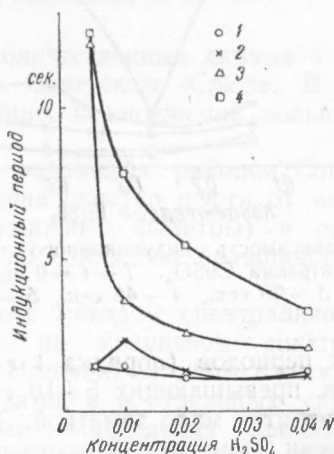


Рис. 2. Зависимость индукционного периода от концентрации серной кислоты. 1 — $t = 0$ сек., 2 — 15 сек., 3 — 30 сек., 4 — 45 сек.

Как известно, процесс замещения в солях менее активного металла более активным находится в полном соответствии с положением их в ряду электродных потенциалов и по существу является электрохимическим. Согласно данным К. М. Горбуновой⁽⁴⁾, это явление имеет все черты электрокристаллизационного процесса. На примере вытеснения цинком кадмия, меди, свинца, таллия она показала, что на менее активных гранях (0001) монокристалла цинка кристаллизуется вытесняемый металл (например медь), тогда как более активные грани цинка при этом растворяются. Таким образом, явление замещения оказывается разделенным на катодный и анодный процессы, причем роль анода играет более активное место растворяющегося металла.

Надо полагать, что в случае железа, свободного от пассивирующей пленки, вытеснение меди должно происходить по той же схеме, включающей протекание анодной части процесса (растворение) на активных гранях кристаллов железа и выделение меди на его катодных участках — менее активных гранях, т. е. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$; $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$.

Иначе должно протекать явление при наличии пассивирующей пленки на железе. Для того, чтобы вышеуказанный электрохимический процесс мог произойти, необходимо возникновение отдельных обнаженных участков железа (в согласии с современной теорией железного электро-

да, основы которой были положены В. А. Кистяковским еще в 1910 г. (5)), где окажется возможным протекание хотя бы анадной части реакции. Ввиду наличия электронной проводимости в окиси железа катодный процесс может происходить и на ее поверхности. Аналогично протекает процесс выделения меди алюминием (6). Освобождение некоторых участков образца от окиси может происходить путем растворения ее в растворе сульфата меди. Тогда на свободных от окиси участках будет происходить реакция $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$. На остальных участках поверхности, покрытых и не покрытых пленкой, возможен катодный процесс $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$. В присутствии свободной серной кислоты процесс растворения окиси, оче-

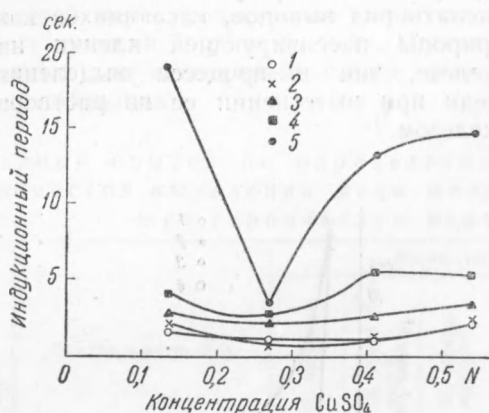


Рис. 3. Зависимость индукционного периода от концентрации CuSO_4 . 1 — $t = 0$ сек., 2 — 15 сек., 3 — 30 сек., 4 — 45 сек., 5 — 60 сек.

видно, может протекать более интенсивно и, следовательно, будет быстрее приводить к возможности вытеснения меди из раствора.

Очевидно, величина индукционного периода вытеснения меди железом в основном определяется скоростью растворения окисной пленки в сульфате меди или в смеси сульфата и серной кислоты. Частично его продолжительность может быть связана с длительностью образования кристаллических зародышей меди. Особенно сильно может сказываться последний процесс в случае малых индукционных периодов (порядка 1 сек.). В случае значений индукционных периодов, превышающих 5—10 сек., роль времени образования зародышей становится мало заметной. Здесь скорость вытеснения меди должна практически равняться скорости растворения окисной пленки.

В области коротких периодов индукций обращает на себя внимание относительно малая скорость растворения в случае тонкой окисной пленки толщиной $\sim 20 \text{ \AA}$ (скорость $\sim 10 \text{ \AA/сек}$) по сравнению со случаем значительно большей толщины до 500 \AA (скорость $\sim 150 \text{ \AA/сек}$).

Критическое рассмотрение этого вопроса можно будет осуществить только после более детального изучения малых индукционных периодов, а также времени образования зародышей меди. Возможно, что в этом случае проявляется различие в составе естественной пассивирующей и полученной при высоких температурах окисных пленок на железе.

В области периодов индукции, превышающих 5—10 сек., с увеличением толщины пленки скорость растворения пленки постоянно убывает, особенно резкое падение скорости имеет место при толщинах порядка 1500 \AA и больше. Для разъяснения этого факта требуются дополнительные исследования.

В обсуждении результатов данной работы принимал участие проф. П. Д. Данков.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
3 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Изгарышев, Тр. 1-й конф. по коррозии металлов при АН СССР, 1935. ² U. Evans, Journ. Chem. Soc., 1927, 1021, 1929, 100. ³ П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, ОХН, № 5—6, 1225 (1938). ⁴ К. М. Горбунова, ДАН, 20, № 6 (1938). ⁵ В. А. Кистяковский, Электрохимия, 1916, стр. 138—153. ⁶ И. В. Кротов и Т. М. Хачадурова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 23 (1949).