

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Х. БУРШТЕИН и Н. А. ШУМИЛОВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА С ОЗОНОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 21 I 1952)

В предыдущих работах (^{1,2}) нами был исследован механизм образования окисных пленок при взаимодействии железа с кислородом. Представляло интерес выяснить, меняется ли характер взаимодействия в присутствии более агрессивно действующих окислителей. В данной работе было исследовано взаимодействие железа с озоном.

Определение толщины окисной пленки, образовавшейся на железе, производилось путем определения количества водорода, которое идет на восстановление окисной пленки, и определения величины истинной поверхности.

Примененная нами установка состояла из диффузионного циркуляционного насоса, который прокачивал определенное количество водорода через прибор, в котором находилось железо, и через две ловушки, погруженные в жидкий воздух, в которых происходило вымораживание образовавшейся воды. Изменение давления водорода в системе измерялось манометром Мак-Леода. Опыты производились со спектроскопически чистым железом, истинная поверхность которого, определенная по количеству активированно-адсорбированного кислорода (¹), была равна 90 см². Опыты показали, что если на поверхность восстановленного и обезгаженного железа посадить определенное количество кислорода, а затем восстановить образовавшуюся окисную пленку при 600°С, то изменение количества водорода в системе стехиометрически соответствует количеству поглощенного кислорода.

Результаты одного из таких опытов приведены на рис. 1. В этом случае количество адсорбированного кислорода было равно $1,8 \cdot 10^{17}$ молекул на 90 см², а количество прореагировавшего водорода равно $3,6 \cdot 10^{17}$ молекул. Из ряда опытов следует, что точность определения количества поглощенного кислорода соответствует 10%.

Для опытов применялся кислород, высушенный путем пропускания через хлористый кальций и ловушку, погруженную в смесь углекислоты со спиртом. Кислород или смесь кислорода с озоном при атмосферном давлении пропускались в течение определенного времени через сосуд, в котором находилось железо. Затем исследуемый газ откачивался и производилось определение количества окиси, образовавшейся на железе, путем восстановления в водороде при 600°С. Исследование взаимо-

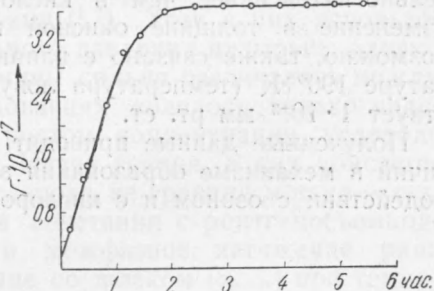


Рис. 1

действия указанных выше газов с железом производилось в интервале от 190 до 430° К.

Полученные данные приведены в табл. 1. Здесь t — время в минутах; Γ — количество молекул водорода, которое пошло на восстановление окисной пленки, образовавшейся на исследуемых железных пластинах, истинная поверхность которых была равна 90 см²; B — толщина окисной пленки в ангстремах при расчете на γ -Fe₂O₃.

Таблица 1

$T, ^\circ\text{K}$	Газ	t	$\Gamma \cdot 10^{17}$	B
190	O ₂	60	4,5	7,5
190	O ₂ + O ₃	60	6,0	10,0
290	O ₂	180	7,67	12,7
290	O ₂ + O ₃	180	8,82	14,6
385	O ₂	90	10,9	18,1
385	O ₂ + O ₃	90	10,08	16,7
430	O ₂	60	13,48	22,4
430	O ₂ + O ₃	60	13,55	22,5

Из полученных результатов следует, что толщина окисной пленки, образовавшейся в присутствии озона при 190° К, несколько больше толщины окисной пленки, образовавшейся в присутствии чистого кислорода. При температурах от 290 до 430° К в обоих исследованных газах образуется окисная пленка одинаковой толщины. Последнее можно объяснить тем, что при повышении температуры скорость разложения озона на железе больше скорости взаимодействия его с железом. Из литературных данных⁽³⁾

известно, что во влажном озоне окисление металла протекает значительно интенсивнее, чем в кислороде. Наблюдаемое нами небольшое изменение в толщине окисной пленки при 190° К в присутствии O₃, возможно, также связано с влиянием следов воды, так как при температуре 190° К (температура ловушек) упругость паров воды соответствует $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Полученные данные приводят к выводу, что нет существенных различий в механизме образования защитных пленок на железе при взаимодействии с озоном и с кислородом.

Поступило
26 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберг, ЖФХ, **20**, 789 (1946). ² Н. А. Шумилова и Р. Х. Бурштейн, ДАН, **61**, 475 (1948); Р. Х. Бурштейн и М. Д. Сулова, ДАН, **61**, 75 (1948); Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сулова и И. А. Зайдеман, ЖФХ, **24**, 214 (1950). ³ L. Tronstad and C. W. Borgann, Trans. Farad. Soc., **30**, 349 (1934).