

Е. И. ДОНЦОВА

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ (РЖАВЛЕНИЯ) ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ ИЗОТОПНОГО МЕТОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 V 1952)

В работе (1) было установлено с помощью индикации тяжелым изотопом кислорода  $O^{18}$ , что кислород конечного продукта процесса окисления (ржавления) железа в большом избытке воды при доступе кислорода газовой фазы происходит, в основном, из воды. Показано, что по своему изотопному составу кислород ржавчины мало отличается от кислорода воды, в которой происходило окисление (ржавление) железа. Следовательно, можно считать, что при окислении железа в условиях большого избытка воды не происходит связывания кислорода воздушной фазы в конечном продукте окисления. Однако установлено, и этот факт хорошо известен, что кислород воздуха играет первостепенную роль в процессе окисления (ржавления) железа в присутствии воды.

Коррозия не идет без доступа кислорода воздуха. Так, в нашем опыте окисления (ржавления) железа в дистиллированной дегазированной воде без доступа воздуха при длительности опыта более 8 мес. на поверхности железа не было замечено никаких изменений, кроме незначительного потемнения поверхности. Лишь при встряхивании сосуда можно было обнаружить небольшое количество продуктов коррозии в виде тонких прозрачных чешуек, соответствующих, повидимому, белому гидрату закиси железа.

Условия проведения опытов в работе (1) не позволили провести расчеты изотопного равновесия кислорода и учесть эффект обменных реакций изотопов кислорода между водой и твердой фазой. В связи с этим встала задача постановки количественных опытов.

Для выяснения распределения кислорода воздушной фазы при процессе окисления железа были поставлены опыты окисления железа при комнатной температуре в ограниченном, строго определенном количестве стандартной воды, изотопный состав кислорода которой приравнивается к нулю, при доступе кислорода газовой фазы с избыточным содержанием тяжелого изотопа кислорода  $+93 \gamma$ . Газообразный кислород систематически добавлялся в реакционный сосуд из запасного газометра, и по его расходу судили об объеме кислорода, связанного в процессе окисления железа.

В табл. 1 представлены результаты этих опытов. В опыте № 3 окислению подвергалось чистое восстановленное железо, тогда как в первых двух опытах были взяты кусочки технического железа, с которых легко можно было собрать продукты коррозии. Восстановленное железо, при равных условиях опыта, несмотря на свою большую поверхность, окислялось в 5—6 раз медленнее, чем техническое железо.

Таблица 1

№№ опытов	Продолжит. опыта в сутках	Колич. станд. воды, участвующей в опыте, в см <sup>3</sup>	Избыт. плотность воды по кислороду после опыта в γ	Колич. связанного при окислении кислорода в л	Получено ржавчины в г	Избыт. содержание O <sup>18</sup> в ржавчине в γ	Расч. равновесная избыт. плотность воды в γ
1	98	100	10,0	8,2	41	10,2	9,7
2	88	130	10,2	12,6	65	10,8	10,7
3	81	100	4,0	2,3	—	—	—

Данные опытов показывают, что связанный в процессе окисления железа меченый кислород газовой фазы равно распределился между продуктами окисления и водой. Электрохимический механизм процесса коррозии предусматривает переход всего газообразного кислорода, связанного в процессе окисления железа, в воду (2, 3). В этом случае, при отсутствии изотопного обмена кислородом, концентрация тяжелого изотопа в продуктах коррозии составляла бы половину от его содержания в водной фазе к концу опыта.

Можно предположить, что равное распределение изотопов кислорода между водой и продуктами окисления произошло вследствие реакции изотопного обмена кислородом, протекающей между водой и первичными продуктами окисления железа (гидроокисями). Действительно, данные, полученные экспериментально для изотопного состава кислорода воды после опытов и продуктов окисления, удовлетворительно сходятся со значениями равновесного избытка плотности воды, вычисленными приближенно в предположении полного обмена всех кислородных атомов гидроокиси железа, при коэффициенте обмена  $\alpha$ , равном единице. При расчете также допущено, что весь связанный в опытах кислород газовой фазы поступил в воду.

Расчеты производились по приближенной формуле для определения коэффициента распределения

$$\alpha = \left( \frac{O^{18}}{O^{16}} \right)_{\text{в воде}} : \left( \frac{O^{18}}{O^{16}} \right)_{\text{в веществе}}$$

примененной уже многократно для случаев водородного и кислородного обмена (4, 5) как в гомогенных, так и в гетерогенных (6) системах:

$$\alpha = \frac{sn}{M} \frac{18x}{x_0 - x}$$

где  $s$  — количество грамм вещества на грамм воды;  $n$  — число обменивающихся атомов кислорода в веществе;  $M$  — молекулярный вес вещества;  $x_0$  и  $x$  — избыточная плотность воды до обмена и после него.

Был экспериментально проверен коэффициент распределения  $\alpha$  для обмена изотопами кислорода между водой и  $Fe(OH)_3$ . Опыты обмена изотопами кислорода между свежеприготовленным гелем гидроокиси железа и тяжелоокислородной водой с избыточной плотностью по кислороду +233,5 γ показали (см. табл. 2), что при комнатной температуре менее чем за 5 суток устанавливается обменное равновесие изотопов кислорода с коэффициентом распределения  $\alpha$ , равным единице.

Установлено, что обмен изотопами кислорода происходит с первичными продуктами окисления гидроокисями и идет очень слабо между водой и конечным продуктом окисления ( $\gamma = Fe_2O_3$ ) даже при 100° в течение суток. За это время при указанных условиях обмен прошел лишь на 6% (см. табл. 3).

Таблица 2

№№ опытов	Продолжит. опыта в сутках	Колич. Fe(OH) <sub>3</sub> безводного в г	Колич. присутствующей с гелем воды в г	Колич. влитой тяжелой окислородной воды в г	Избыт. плотность воды до обмена с учетом разования в γ	Плотность воды после обмена в γ		Рассч. равновесная избыт. плотность воды при α = 1, n = 3
						слитой	отогнанной при 100°	
1	53	16,0	48,0	80	146,0	135,0	136,2	135,2
2	5	6,0	20,1	40	155,7	—	148,8	147,0

Таблица 3

Продолжит. опыта в часах	Колич. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в г	Колич. воды в г	Избыт. плотность воды до обмена в γ	Избыт. плотность воды после обмена в γ	Рассч. равновесная плотность воды в γ при α = 1, n = 3	% обмена
22	50	32	291,0	284,5	188,9	6,3

В результате проведенных опытов можно сказать, что в природных условиях, где образование осадочных окислов железа происходит в большом избытке постоянно сменяющейся воды, в присутствии кислорода воздуха, в конечном результате захоранивается в природных окислах железа осадочного происхождения тот кислород, который по изотопному составу соответствует воде. Этот вывод подтверждается экспериментальным исследованием изотопного состава кислорода природных окислов железа осадочного происхождения (7), проведенным автором ранее.

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

Поступило  
29 I 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. И. Донцова, ДАН, 63, 305 (1948). <sup>2</sup> А. Н. Фрумкин, Тр. 2-й конференции по коррозии металлов АН СССР, 1940, стр. 5. <sup>3</sup> И. А. Багоцкая, ЖФХ, 25, в. 4, 459 (1951). <sup>4</sup> А. И. Бродский и О. К. Скарре, ЖФХ, 6, 1431 (1935). <sup>5</sup> А. И. Бродский и Е. И. Донцова, Докл. АН УССР, № 6, 3 (1940). <sup>6</sup> Л. В. Корчагин и М. И. Уризко, ЖФХ, 14, 1566 (1940). <sup>7</sup> Е. И. Донцова, ДАН, 71, 905 (1950).