

氯化亚铜氧化反应的化学动力学初探

范崇正* 王昌燧 赵化章 王胜君

(中国科学技术大学近代化学系, 合肥 230026)

关键词: 青铜 腐蚀 活化能

多数被发掘的古代青铜文物表面都附着有某些铜锈, 其中以粉状锈($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)对铜器的腐蚀最为严重^[1-3]。迄今已有一些文献介绍粉状锈的生成机理^[4-6], 但对其反应过程的动力学研究尚未见报导。

作为青铜合金中含量最丰的元素铜, 被氧化腐蚀是步进行的^[6]。本工作主要用X-光衍射及分光光度法对一价铜锈 CuCl 在潮湿环境中进行氧化反应的速度常数及表观活化能进行测定核算; 对反应的中间产物及伴随现象进行分析探讨。

1 实验及结果

1.1 X-光衍射(XRD)实验

在 Cu-Sn-Pb合金块(Cu:Sn:Pb = 70:25:5 质量分数)的磨平洁净表面上, 滴加 pH = 1 的 HCl 水溶液 3 滴, 在空气中静置 5 小时, 略干后表面得暗绿色固体粉末层。XRD检测(仪器: 理学 D/max-rA)结果表明, 该层内主要为 CuCl 晶体, 另有少许 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿结晶和少许 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶。在此锈斑边缘发现少量 SnO_2 微细颗粒。将该样品固定在样品架上, 并在表面上滴加过量 $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 水溶液。在定时间隔用吹风机将溶液吹干, 然后再进行 XRD 检测。图 1 给出了 CuCl 和 H_2O_2 的反应时间与其特征峰高的关系曲线, 同时表示出 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿及 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 峰高随时间的增长幅度变化。如图所示, 随反应时间的延长, CuCl 峰高($D = 1.91$)迅速降低, 而氯铜矿峰高急剧增长($D = 5.48$), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 峰高($D = 1.82$)则增长不明显。

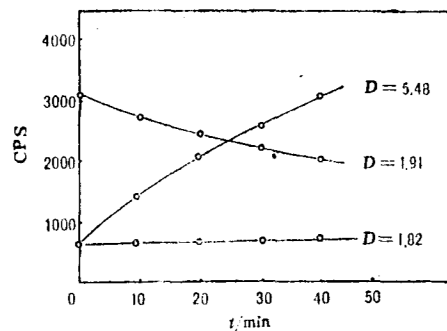


图 1 $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 反应时间与 CuCl ($D = 1.91$), $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ($D = 5.48$) 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($D = 1.82$) 特征峰高变化之关系

Fig.1 Relationship of $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ reacting duration and the heights of specific peaks of CuCl ($D = 1.91$), $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ($D = 5.48$) and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($D = 1.82$)

1.2 分光光度法(SPM)测定反应动力学数据

将分析纯 CuCl 粉末置于蒸馏水中 ($\geq 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 用波数为 780 cm^{-1} 的单体光 (仪器: Beckman DU-8B) 测定样品吸光度随时间的变化规律, 如图 2 各折线所示 (每次测定前离心除去液体中的固体粉末)。由于新生成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 颗粒度极细小 (由 TEM 照片可知), 故测得的吸光度应为 Cu^{2+} (吸收) 及胶体 $\text{Cu}_3(\text{OH})_3\text{Cl}$ (散射) 的综合结果。

若用 CuCl 的稀水溶液 ($\leq 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 重复上述实验, 并在每次离心操作前加 Na_2SO_4 溶液 (质量分数为 0.20) 将 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 胶体沉降, 所得吸光度即仅为 Cu^{2+} 离子的效应, 得图 3。图 3 表明, 大约 15 分钟之后溶液中 Cu^{2+} 离子浓度即不再增加。

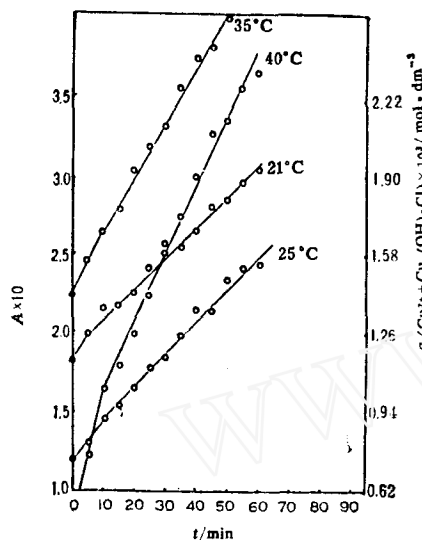


图 2 分光光度法测定反应 $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($\geq 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的反应时间与吸光度 A 之关系

Fig. 2 Relationship of $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($\geq 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) reacting duration and A of SPM

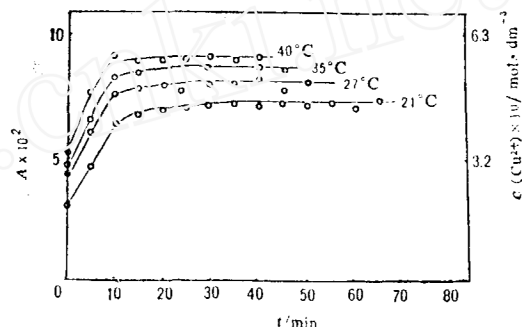


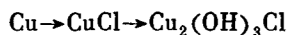
图 3 分光光度法测定反应 $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($\leq 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的反应时间与吸光度 A 之关系

Fig. 3 Relationship of $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (dilute) ($\leq 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) reacting duration and A of SPM

更正: 纵坐标(右)应为 $c(\text{Cu}^{2+}) \times 10^5 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

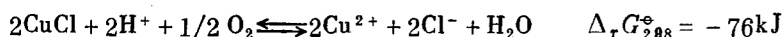
2 讨论

2.1 热力学分析^[6]及红外-光声光谱实验^[7]与上述 XRD 实验结果一致, 都证明在酸性环境中, Cl^- 离子对铜的腐蚀途径为:



2.2 CuCl 在潮湿环境中继续氧化, 除生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 外, 还有 Cu^{2+} 离子伴随产生。这一现象除 XRD 及 SPM 实验可证明外, 还可得到定性分析实验如生成铜氨络离子所验证。

Cu^{2+} 离子的伴随产生可认为是 CuCl 在酸性环境中氧化所得:



也可认为是 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 在酸性溶液中的溶解。

测定新配制的 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CuCl 水溶液 pH 值随时间变化 (仪器: 国产 PHS-29A)。

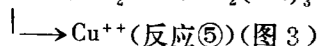
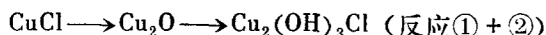
在不断搅拌下, 草绿色 CuCl 粉末首先变为棕红色(大约 15 分钟以内, 25°C), 此阶段液体 pH 值从开始的 4.0 降至 3.1, 溶液中出现 Cu²⁺ 离子。(棕红色粉末经 XRD 鉴定为 Cu₂O 赤铜矿晶体) 然后液体中粉末颜色又渐变为淡绿色(Cu₂(OH)₃Cl)。此阶段 pH 值又上升至 3.5, 而 Cu²⁺ 浓度却不再增加如图 3 所示。

2.3 综上所述, CuCl 在潮湿空气中的反应可通过下述示意图(图 4)进行。

虽然反应①的 $\Delta_r G_{①} \gg 0$, 但由于浓度积

$$K_{sp}(\text{CuCl}) = 1.2 \times 10^{-6} \text{ 而 } K_{sp}(\text{Cu}_2\text{O}) < 10^{-20}$$

故在较多水中 ($c \leq 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)



而在较少水中 ($c \geq 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

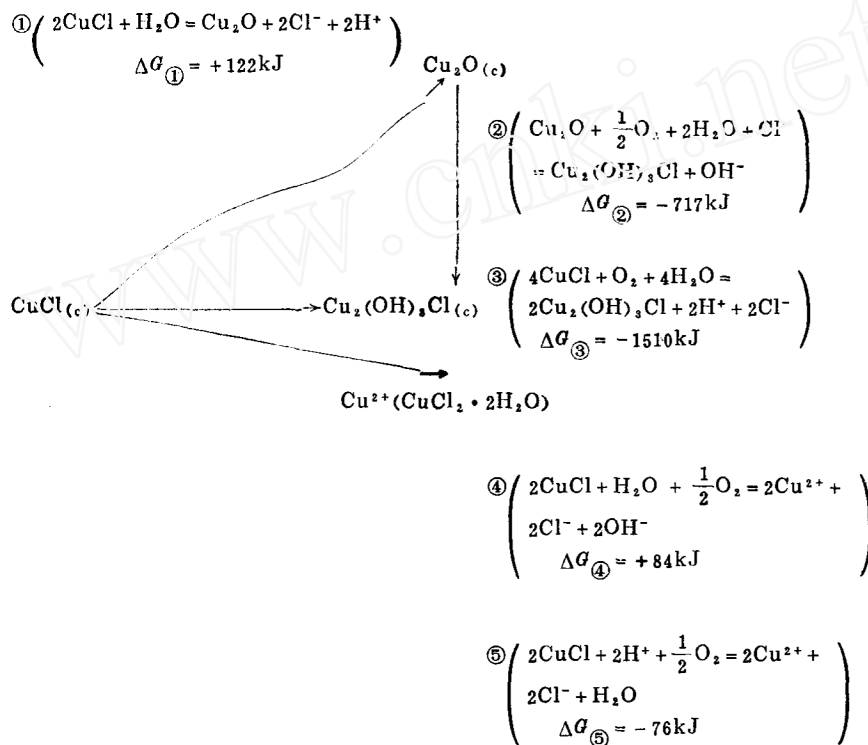
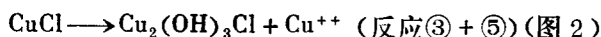


图 4 CuCl + H₂O + O₂ 反应示意图

Fig.4 Scheme of the reaction CuCl + H₂O + O₂

虽然在中性环境中反应④很难进行, 但当反应①或反应③进行时, 放出 H⁺, 使 pH 值降低, 故 Cu²⁺ 可以生成(反应⑤); 由于反应⑤消耗了 H⁺, 故随着 Cu²⁺ 浓度增加 pH 值又升高, 进而又抑制了反应⑤的进一步进行(又变为反应④), 故体系中的 pH 值和 Cu²⁺ 浓度最后均达一定数值而平衡。

2.4 在 SPM 实验条件下, CuCl 和 H₂O 均过量, 而 O₂ 由空气供给。这时反应速度仅受液体与空气的接触面积大小所控制, 为表面反应, 故反应②、反应③及反应⑤均为零级反应^[8]。

所以在图 2 转折点(约 10 分钟左右)前后均为直线(转折点之前主要为反应⑤, 转折点之后主要为反应③)。图 3 转折点之前为反应⑤, 亦为直线。根据图 2、图 3 的数据计算, 反应③及反应⑤在各温度下的速度常数与表观活化能值如表 1 所示。

表1 反应③及反应⑤的速度常数与表观活化能

Table 1 Reaction ratio and appeared activation energy of reaction③ and ⑤

Reaction③	$k_{21} \cdot C = 1.23 \times 10^{-4}$	$k_{25} \cdot C = 1.29 \times 10^{-4}$	$k_{35} \cdot C = 1.70 \times 10^{-4}$	$k_{40} \cdot C = 2.50 \times 10^{-4}$	$E_{③} = 31.8 \text{kJ}$
Reaction⑤	$k_{21} \cdot C = 2.04 \times 10^{-4}$	$k_{27} \cdot C = 2.24 \times 10^{-4}$	$k_{35} \cdot C = 2.36 \times 10^{-4}$	$k_{40} \cdot C = 2.71 \times 10^{-4}$	$E_{⑤} = 8.19 \text{kJ}$

note, $k/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

对于 XRD 的实验结果(图 1)作动力学处理时可近似假设: (1) H_2O 及 H_2O_2 皆过量, 均视为常数; (2) 样品中 $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量不变, 视为常数; (3) 各次实验中, X 射线穿透样品表层的深度相同; (4) 由于 $\text{CuCl}_{(c)}$ 及 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 氯铜矿的特征峰均很尖锐, 可用峰高表示相应晶体的含量。在上述条件下, 用微分法处理图 1 中数据, 可得反应③对 CuCl 为一级反应, 其速度常数为

$$k'_{③} = 6.27 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad (25^\circ\text{C})$$

2.5 青铜文物生成粉状锈的过程比较复杂, 其中包括化学腐蚀和电化学腐蚀^[6]。二者相比较电化学腐蚀速度要快些, 而且通过晶间腐蚀, 电化学腐蚀深入合金基体内部使铜器的结构变得脆弱而最终导致整体崩溃, 但古文物长期埋藏于地下, 氧气供应不足, 主体元素铜不能充分氧化而多以 CuCl 形态存在(电镜的剖面检测可证明)。当文物被发掘出土后, 空气中的氧及一定的湿度使 CuCl 进一步氧化, 加速了锈体的发展生长, 这正是文物在出土后反而加速腐蚀的原因所在。研究 CuCl 氧化动力学可为文物保护, 遏制粉状锈的发展和蔓延提供依据。

参 考 文 献

- 1 Davy J. Philosophical Transaction of the Royal Society of London 1826, Part 2, 55—59
- 2 高英. 中国历史博物馆馆刊, 1979, 1: 121
- 3 王昌燧, 范崇正, 王胜君等. 中国科学(B辑), 1990, 6: 639
- 4 Organ R M. *Studies in Conservation*, 1963, 8: 1
- 5 程德润, 赵明仁, 刘成等. 西北大学学报, 1989, 19: 30
- 6 范崇正, 王昌燧, 王胜君等. 中国科学(B辑), 1991, 3: 239
- 7 HU Keliang FAN Chongzheng. International 4th Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis, C177
- 8 南京大学等编. 物理化学词典, 北京: 科学出版社, 1988, 335

A PRELIMINARY APPROACH TO THE CHEMICAL KINETICS OF CuCl OXIDIZATION

Fan Chongzheng* Wang Changsui Zhao Huazhang Wang Shengjun
(*The University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

ABSTRACT

XRD and SPM techniques were used to identify the products and reaction rates for CuCl oxidization. The results showed the reaction between CuCl, O₂ and H₂O is rapid at ambient conditions. The bronze powder-corrosion with Cu(II) formed through the corrosion with Cu(I) such as (CuCl). as soon as the Cu₂(OH)₃Cl once formed, Cu(II) ion occurred in the mean while; the fresh corrosion products dispersed in solution as colloidal dispersions, and CuCl transformed into Cu₂(OH)₃Cl through Cu₂O.

The experimental phenomena were discussed. The reaction order, reaction rate, and apparent activation energy of these reactions were calculated.

Keywords: Bronze, Corrosion, Activation energy