REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ISSN 2224-5227
Volume 6, Number 316 (2017), 23 – 29

V.N. Statsyuk, S. Ait, M.Zh. Zhurinov, L.A. Fogel, A.A. Abrashov

"Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry. D.V. Sokolsky "JSC, Kunaev 142, Almaty, Kazakhstan
sauik-ait@mail.ru; vadim.st@inbox.ru ; fogel.lidiya@mail.ru

THE RELATIONSHIP BETWEEN THE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF HETEROCYCLIC AMINES ON MERCURY AND THEIR INHIBITORY ABILITY ON IRON

Abstract. Using the method of cyclic voltammetry on a disk iron electrode, a relationship was established between the adsorption ability of aromatic heterocyclic compounds of 2,2$^{/}$ -dipyridyl and its isomer 4,4$^{/}$ -dipyridyl and the corrosivity of these compounds on the iron electrode from the change in cathode peak current due to the electroreduction of corrosion products. On the basis of the experimental data, it was concluded that the greatest effect on the prevention of corrosion processes is possessed by 4,4$^{/}$ -dipyridyl, due to a stronger interaction of π-electrons with the mercury surface and flat on the surface of the electrode. Unlike molecules of 2,2$^{/}$ -dipyridyl, which cause inhibition of corrosion processes, complex compounds of $Fe(dipy)_3^{2+}$ lead to the opposite effect. However, their outer-sphere associations with Br^- and I^- ions $[Fe(dipy)_3]Br_2$ and $[Fe(dipy)_3]I_2$ lead to a weakening of corrosion processes.

Keywords: anodic dissolution, cyclic voltammetry, cathodic maximum, initial potential, potential sweep rate.

УДК 620.197; 541.13

В.Н. Стацюк, С. Айт, М.Ж. Журинов, Л.А. Фогель, А.А. Абрашов

АО «Институт Топлива, Катализа и Электрохимии им. Д.В Сокольского»,
Кунаева 142, г. Алматы, Казахстан

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ АДСОРБЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ НА РТУТИ И ИХ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ НА ЖЕЛЕЗЕ

Аннотация. Используя метод циклической вольтамперометрии на железном дисковом электроде, установлена взаимосвязь между адсорбционной способностью ароматических гетероциклических соединений 2,2$^{/}$ -дипиридила и его изомера 4,4$^{/}$-дипиридила и коррозионной способностью этих соединений на железном электроде по изменению величины тока катодного максимума, обусловленного электровосстановлением продуктов коррозии. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод, что наибольшим эффектом по предотвращению коррозионных процессов обладает 4,4$^{/}$-дипиридил, обусловленный более сильным взаимодействием π-электронов с поверхностью ртути и плоским расположенным на поверхности электрода. В отличие от молекул 2,2$^{/}$ -дипиридила, вызывающих ингибирование коррозионных процессов, комплексные соединении $Fe(dipy)_3^{2+}$ приводят к противоположному эффекту. Однако их внешнесферные ассоциации с Br^- и I^- ионы $[Fe(dipy)_3]Br_2$ и $[Fe(dipy)_3]I_2$ приводят к ослаблению коррозионных процессов.

Ключевые слова: анодное растворение, циклическая вольтамперометрия, катодный максимум, начальный потенциал, скорость развертки потенциала.

Введение

Необходимым условием ингибирующего действия органических соединений является их адсорбция на поверхности электрода корродирующего металла. Однако следует отметить, что прямое количественное определение коррозии на железе связано со значительными трудностями, обусловленных неоднородностью и шероховатостью поверхности, постоянным ее обновлением в процессе коррозии, сравнительно узким интервалом потенциалов двойнослойной области при поляризации металла. Наиболее точные измерения и количественные характеристики адсорбционных явлений, как правило, получены на ртутном электроде, поэтому адсорбционные измерения на ртути могут служить в качестве эталона. По Антропову [1], если электронное строение компактного металлического электрода, а также строение его двойного электрического слоя во многом сходно с ртутным электродом, то можно с определенной достоверностью переносить результаты, полученные на ртути на компактные металлические электроды. Наиболее ёмкая информация о коррозионных процессах и условиях её предотвращения может быть получена при изучении как катодных, так и анодных процессов с использованием циклической вольтамперометрии, позволяющий установить реакционную способность продуктов анодного растворения металла путем их электровосстановления в процессе последующей катодной поляризации электрода.

Методика эксперимента

Циклические вольтамперные кривые были получены на потенциостате-гальваностате AUTOLAB (Нидерланды) в термостатированной при 25^0С герметичной ячейке с помощью термостата LOIPLT-105(Россия). Рабочим электродом служили дисковый железный электрод с видимой поверхностью 0,03см^2. Для обновления поверхности рабочего электрода использовали абразивную бумагу марки MIRKA 2000(Финландия) при вращении электрода 2500об/мин с последующим промыванием дистиллированной водой. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую спираль с видимой поверхностью, превышающей поверхность рабочего электрода более чем в 100 раз. Приведенные в статье потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода фирмы Metrohm(Швейцария) с потенциалом 198мВ относительного водородного электрода. Деаэрирование объема раствора в ячейке проводили инертным газом аргон «в.ч». Измерение pH раствора осуществляли с использованием pH-метра pH-150МИ(Россия). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Применяемые в работе реактивы Na_2SO_4, NaI, NaBr имели квалификацию «х.ч» и 2,2$^/$-дипиридил фирмы ‘Reanal” Венгрия, 4,4$^/$-дипиридил фирмы “Chemapol” Чехия имели квалификацию (ч.д.а.)

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные кривые на железном дисковом электроде в растворе 0,3М Na_2SO_4 (кривая 1) и в присутствии 2,2$^/$-дипиридила (кривая 2-4). Циклические вольтамперные кривые снимались следующим образом: вначале получали катодную часть вольтамперных кривых от -0,35 до -1,1В по достижению потенциала Е=-1,1В направление развертки потенциала изменяли на противоположное и снимали анодную часть вольтамперных кривых, достигая значения начального потенциала Е = -0,35В. Появление максимума А при Е=-0,95В на катодной части циклической вольтамперной кривой (1) связано с электровосстановлением продуктов ионизации железного электрода в исследуемом сульфатном растворе. Увеличение тока ионизации железного электрода путем смещения начального потенциала $E_н$ в область более положительных значений приводит к росту тока катодного максимума А. Иными словами, увеличение степени заполнения поверхности железного электрода продуктами ионизации приводит к увеличению тока максимума А, обусловленного электровосстановлением этих продуктов. Сопоставляя вольтамперные кривые, представленные на рис. 1 следует отметить, что в присутствии 2,2$^/$-дипиридила (кривые 2-4) величина тока максимума (А) заметно меньше, чем в растворе, не содержащем 2,2$^/$-дипиридил (кривая 1). При этом, потенциал максимума (А) при одинаковой скорости развертки потенциала не зависит от содержания в растворе 2,2$^/$-дипиридила.

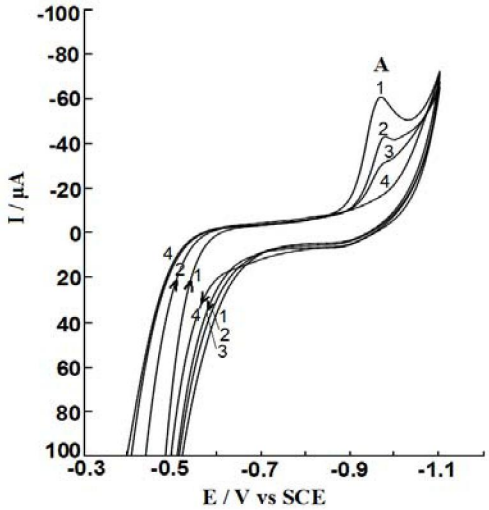

Рисунок 1 - Циклические вольтамперные кривые железного электрода
в растворе 0,3 М Na_2SO_4 в присутствии разных концентраций 2,2′-дипиридила
Электролит - 0,3 М Na_2SO_4; концентрация 2,2-дипиридила (М): 1-0; 2 -1,87•10^{-4}; 3 – 4,55•10^{-4}; 4 - 3,3•10^{-3}

Из рисунка 1 следует, что наличие 2,2′-дипиридила в исследуемом растворе препятствует ионизации железного электрода в указанных условиях из-за адсорбции на его поверхности. Уменьшение степени заполнения железного электрода продуктами его ионизации из-за адсорбции 2,2′-дипиридила приводит к уменьшению тока максимума А. Увеличение концентрации 2,2′-дипиридила от 1,87•10^{-4} до 3,3•10^{-3}М в растворе 0,3М Na_2SO_4 при постоянной скорости развертки потенциала 15мВ/с вызывает уменьшение тока максимума А без существенного изменения его потенциала. Наблюдаемое снижение тока максимума А как и уменьшение тока ионизации без изменения его потенциала позволили сделать вывод о том, что наблюдаемое явление вызвано экранированием поверхности железного электрода адсорбированными молекулами 2,2′-дипиридила.

Интересно было установить влияние изомера 2,2′-дипиридила - 4,4′-дипиридила, который в отличие от 2,2′-дипиридила не образует хелатные комплексы с ионами металлов, на циклические вольтамперные кривые железного электрода. На рисунке 2 представлены циклические вольтамперные кривые на железном дисковом электроде в растворе 0,3М Na_2SO_4 в присутствии 4,4′-дипиридила, концентрация которого в исследуемом растворе изменялась от 6,95•10^{-5} до 1,36•10^{-3}М.

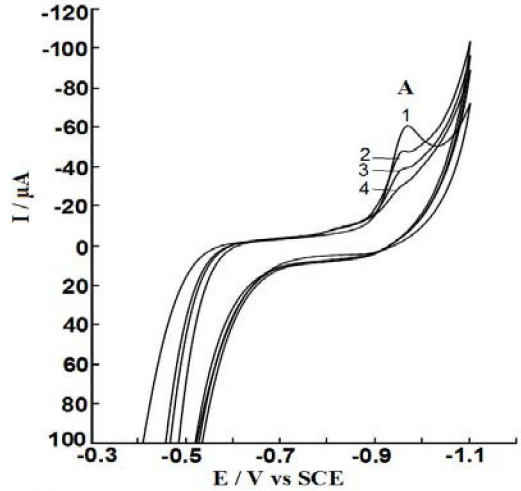

Рисунок 2 - Циклические вольтамперные кривые железного электрода
в растворе 0,3 М Na_2SO_4 в присутствии разных концентраций 4,4′-дипиридила
Электролит - 0,3 М Na_2SO_4; концентрация 4,4′-дипиридила (М): 1-0; 2 -6,95•10^{-5}; 3 – 1,67•10^{-4}; 4 - 1,36•10^{-3}