Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. О. АЯЗЯН

ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 VIII 1954)

В ряде исследований по коррозии железа в серной и соляной кислотах было обнаружено, что одни и те же ингибиторы, в частности катионы органических азотсодержащих соединений, в соляной кислоте проявляют эффективные ингибирующие свойства, в то время как в серной кислоте те же ингибиторы не эффективны.

В работах З. А. Иофа с сотр. ([1]) было показано, что если к раствору серной кислоты прибавить некоторое количество галоидных солей, то азотсодержащие органические катионы проявляют свои ингибирующие свойства. Для объяснения этого факта З. А. Иофа было высказано предположение, что при стационарном потенциале саморастворения поверхность железа в серной кислоте несет положительный заряд и что в результате хемосорбции галоидов потенциал нулевого заряда смещается в сторону положительных значений. Благодаря этому знак заряда поверхности при потенциале саморастворения может сделаться отрицательным, что благоприятствует адсорбции катионов.

Количественное истолкование указанных явлений лимитировалось отсутствием количественных данных о потенциале нулевого заряда железа, положение которого по отношению к стационарному потенциалу определяет знак заряда поверхности.

Имеющиеся в литературе данные о потенциале нулевого заряда железа ограничивались высказыванием предположений или приближенными расчетами. Л. И. Антропов ([2]) считает, что нулевая точка железа лежит положительнее стационарного потенциала. Р. М. Васениным ([3]) по приближенным расчетам получено значение потенциала нулевого заряда железа $-0{,}15$, $-0{,}17$ в по н. в. э. По этим предположениям поверхность железа при стационарном потенциале должна была бы нести отрицательный заряд. С этой точки зрения непонятно, почему ингибирующее действие органических катионов, которые должны были бы хорошо адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности, не проявляется при растворении железа в серной кислоте.

Целью настоящей работы явилось определение потенциала нулевого заряда железа в серной кислоте. Определение производилось методом измерения емкости двойного электрического слоя в разбавленных растворах. Определение потенциалов нулевых зарядов (нулевых точек) твердых металлов методом измерения емкости двойного слоя в разбавленных растворах впервые производилось в работе Т. И. Борисовой, Б. В. Эршлера и А. Н. Фрумкина ([4]), где изложены основные принципы метода.

Измерения проводились нами при помощи импедансного моста переменного тока с нулевым балансом по схеме, которая дает возможность непосредственно измерить емкость и сопротивление электрода, исключая пересчеты, необходимые при измерениях по другим схемам.

Использованная схема является комбинацией обычно применяемых последовательной и параллельной схем (см. рис. 1). Подобные комбинации из активных и реактивных сопротивлений известны из практики электротехнических измерений. Такая же схема применялась Г. Геришером [5] для определения кинетики разряда ионов цинка в растворе.

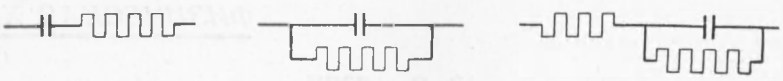


Рис. 1. Схемы соединений магазинов емкостей и сопротивлений на плече сравнения моста

Существенным отличием использованного метода, дающим возможность избегать дополнительных расчетов, является следующее: на магазине сопротивлений, последовательно соединенном с магазином емкостей, набирается сопротивление, равное сопротивлению раствора электролита, которое определяется или расчетным путем или измерением по той же схеме при высокой частоте при отключении параллельно соединенного магазина сопротивлений.

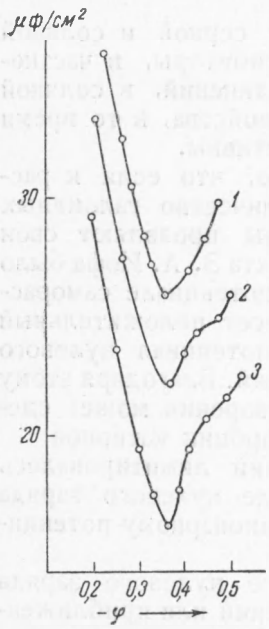


Рис. 2. Кривые зависимости емкости двойного слоя от потенциала (по н. в. э.) на железе в серной кислоте. Частота переменного тока 200 гц. Концентрации: *1*—0,1 *н*; *2*—0,01 *н*; *3*—0,001 *н*

Индикаторные плечи были монтированы из разных беспроволочных сопротивлений, обеспечивавших отсутствие сдвигов фаз на этих плечах моста. Диагонали моста были выбраны по принципу Максвелла, обеспечивающему максимальную чувствительность индикатора. Чувствительность моста при подаваемой на ячейку амплитуде 7 мв составляла в среднем 1%. Измерения производились в интервале частот звукового диапазона.

Емкость двойного слоя на железе измерялась в растворах серной кислоты 0,1; 0,01; 0,001 *н* концентраций для разных значений потенциала электрода. В качестве электрода служила проволока диаметром 0,1—0,3 мм и длиной 8 мм из спектрально чистого железа. Учитывая большую чувствительность емкости двойного слоя к загрязнениям, особое внимание уделялось чистоте используемых веществ, ячейки и поверхности исследуемых образцов.

На рис. 2 приведены кривые зависимости емкости от потенциала. Минимальное значение емкости соответствует наибольшей диффузности двойного слоя, которая, как это вытекает из теории двойного слоя Гуи — Штерна, имеет место в точке нулевого заряда. Минимум емкости в 0,001 *н* H_2SO_4, находящийся при потенциале — 0,37 в (по водородной шкале), можно считать потенциалом нулевого заряда железа. Потенциал минимума при более высоких концентрациях близок к этому же значению, например в 0,1 *н* H_2SO_4 он равен — 0,33, хотя в этих условиях степень диффузности двойного слоя не может претерпевать значительных изменений с потенциалом. Возможно, что в этих случаях минимум емкости соответствует минимальной деформации адсорбированных катионов и анионов в точке нулевого заряда.

Измерения емкости двойного слоя в присутствии гексилового спирта показали, что в области нулевой точки в результате адсорбции спирта емкость двойного слоя на поверхности железа уменьшается.

Измерения емкости в присутствии ионов иода показали, что в результате адсорбции иода, наряду с уменьшением емкости двойного слоя, наблюдается сдвиг потенциала нулевого заряда в сторону положительных значений. Если учесть, что адсорбция иода вызывает, кроме того, некоторый сдвиг стационарного потенциала в сторону отрицательных значений, то становится понятной перезарядка поверхности железа в присутствии ионов иода, которая делает возможной адсорбцию органических катионов. Аналогичный сдвиг минимума емкости при адсорбции анионов на других твердых металлах наблюдался ранее Я. М. Колотыркиным ([6]).

При измерениях емкости двойного слоя, в особенности при малых концентрациях раствора, наблюдалось уменьшение емкости с увеличением частоты переменного тока. Явление дисперсии емкости с частотой на твердых электродах можно объяснить сопротивлением раствора в щелях на поверхности электрода, в которых содержится малый объем электролита, в результате чего затрудняется проникновение силовых линий вглубь щелей. Фактически часть поверхности щелей перестает участвовать в процессе, что и является причиной уменьшения емкости. Расчет, проделанный А. Н. Фрумкиным, показывает, что частота, при которой появляется дисперсия емкости, порядка $\frac{\varkappa\Delta}{2\pi Ch^2}$, где $\varkappa$ — удельная электропроводность раствора, Δ — ширина щели, h — глубина щели и C — емкость единицы поверхности электрода.

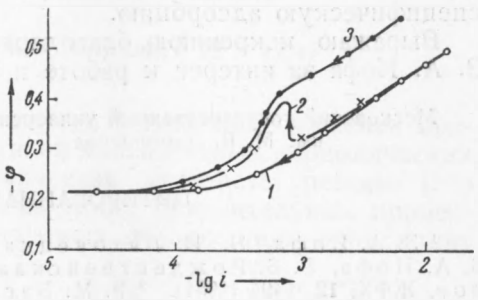


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые железа. *1*—1 *н* H_2SO_4; *2*—1 *н* H_2SO_4 + + гексиловый спирт (насыщ.); *3*—1 *н* H_2SO_4 + 0,1 *н* триамиламин

Выводы, полученные измерениями емкости, были подтверждены определениями катодных поляризационных кривых железа в кислых растворах. А именно, было обнаружено, что в определенном интервале потенциалов нормальный ход поляризационных кривых нарушается при наличии в растворе органических катионов (триамиламин, сульфат тетрабутиламмония) или нейтральных частиц (гексиловый спирт).

На рис. 3 показаны поляризационные кривые, снятые на спектрально чистом железе в чистом растворе 1*н* H_2SO_4 и в присутствии добавок. Кривая *2*, снятая в присутствии гексилового спирта, при высоких отрицательных потенциалах совпадает с кривой для чистой кислоты. В области потенциалов — 0,3 ÷ — 0,4 в перенапряжение при уменьшении силы тока резко возрастает. При дальнейшем уменьшении плотности тока перенапряжение падает, и кривая *2* сливается с кривой для чистой кислоты. Если потенциал образца поддерживать поляризацией в указанной области, то при наличии в растворе гексилового спирта блестящая поверхность образца в течение 32 час. оставалась без изменений. При отсутствии спирта, при тех же условиях, за время менее 1 часа поверхность железа заметно корродировала. Исходя из этих фактов, можно предположить, что в указанной области потенциалов, лежащей вблизи нулевой точки, происходит адсорбция гексилового спирта на поверхности железа. Кривая *3* снята в присутствии триамиламина. При высоких катодных потенциалах наблюдается заметное увеличение перенапряжения. При снижении плотности тока в указанной области потенциалов перенапряжение резко падает, после чего кривая *3* сливается с кривой для чистой кислоты. Этот факт указывает на резкое уменьшение адсорбции органических катионов

в области потенциалов $-0{,}3 \div -0{,}4$ в, т. е. вблизи нулевой точки.

Необходимо отметить, что, как это показывает исследование процессов ингибирования кислотной коррозии железа, в тех случаях, когда силы специфической адсорбции преобладают над силами электростатического отталкивания, адсорбция катионов возможна и на положительно заряженной поверхности.

Адсорбция галоидных ионов не всегда достаточна для перезарядки поверхности (в частности, при адсорбции ионов хлора и брома), однако в присутствии этих галоидов адсорбция органических катионов все же заметна. Можно предположить, что адсорбированные ионы галоидов не только смещают потенциал нулевого заряда и меняют заряд поверхности, но и вызывают изменение сил, определяющих специфическую адсорбцию.

Выражаю искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину и проф. З. А. Иофа за интерес к работе и за ценные указания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шарифов, ДАН, **84**, 543 (1952); З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, ДАН, **91**, 1159 (1953). [2] Л. И. Антропов, ЖФХ, **12**, 1494 (1951). [3] Р. М. Васенин, ЖФХ, № 6, 878 (1953). [4] Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **22**, 925 (1948). [5] Г. Геришер, Zs. Phys. Chem., **202**, 303 (1953). [6] Я. М. Колотыркин, Докторская диссертация, Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова. 1953.