

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ЖЕЛЕЗА В КИСЛОТАХ

В. А. Кузнецов и З. А. Иофа

Исследованию механизма действия ингибиторов при растворении железа в кислотах посвящено большое число работ, однако удовлетворительной теории этого явления еще нет [1]. Понижение скорости растворения металлов ряд исследователей [2, 3] объясняет образованием слоя адсорбированного ингибитора, затрудняющего контакт кислоты с металлом.

Наиболее широкое признание получило представление, высказанное впервые Чеппелем, Ретли и Мак-Карти [4], согласно которому ингибиторами являются положительно заряженные органические ионы и коллоидные частицы, переносящиеся вместе с водородными ионами к катодам локальных элементов и образующие на них адсорбционный слой, затрудняющий разряд ионов водорода. Сторонники этой теории катодного действия [4, 5] считают, что на анодный процесс ингибиторы оказывают незначительное и несущественное влияние.

На несостоятельность представления о катодном действии ингибиторов указал впервые Маху [6].

Не останавливаясь на высказанных им воззрениях, отметим в связи с теорией Чеппеля, Ретли и Мак-Карти следующие обстоятельства. Концентрация ингибитора обычно бывает мала по сравнению с концентрацией ионов водорода, поэтому подача ингибитора к поверхности металла током локальных элементов не может иметь существенного значения по сравнению с подачей его путем диффузии, в особенности в случае молекулярно растворенных веществ.

Рассматриваемая теория, кроме того, игнорирует силы специфической адсорбции и электрические силы двойного слоя, в то время как эти силы играют решающее значение при удержании ингибитора на поверхности металла.

Установленный опытом факт, что понижение скорости растворения металла при увеличении концентрации ингибитора сопровождается увеличением перенапряжения водорода, не дает еще основания утверждать, что это последнее является единственной причиной уменьшения скорости растворения металла. Следует отметить, что влияние ингибитора должно рассматриваться для случая саморастворения металла, т. е. в отсутствии тока от внешнего источника. Поэтому приводимое в качестве доказательства катодного действия ингибиторов увеличение перенапряжения водорода, вызываемое добавлением ингибитора при значительной поляризации электродов, неубедительно.

Показательным должно считаться смещение стационарного потенциала в анодную сторону, происходящее от добавления ингибитора. Такое смещение было отмечено этими авторами, однако должного вывода из этого факта ими не сделано. Из основных положений теории, относящейся к кинетике совместно протекающих на электроде реакций [7], непосредственно следует, что смещение стационарного потенциала в положительную сторону связано с тем, что ингибитор сильнее подавляет скорость анодного процесса, чем катодного.

Предположение Чуфарова [8] о том, что действие ингибиторов объясняется увеличением прилипания к поверхности металла пузырьков во-

дорода, могущих затруднять взаимодействие кислоты с металлом, надо признать весьма сомнительным. Если ингибитор и приводит к увеличению прилипания пузырьков, то во всяком случае нельзя признать это единственной причиной действия ингибиторов, так как известно, что последние действуют и на анодный процесс, протекание которого не связано с выделением газов.

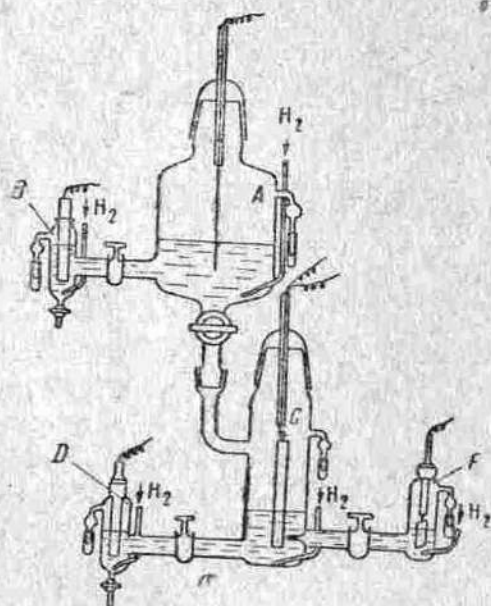


Рис. 1. Прибор для исследования скорости анодного и катодного процессов

Фоменко и Скарре [9] приходят к заключению, что ингибиторы тормозят протекание катодного и анодного процессов. Такое представление, повидимому, наиболее отвечает действительности. Но в работе этих авторов остается много невыясненных вопросов, в том числе и вопрос о степени влияния ингибитора на каждый из этих процессов. Выяснение механизма действия ингибиторов, помимо своего теоретического интереса, имеет еще большее практическое значение, так как в последнее время растет промышленное применение ингибиторов коррозии металлов.

Настоящая работа представляет попытку подхода к исследованию действия ингибиторов с использованием современных представлений о кинетике электродных реакций и в частности, — электрохимической теории растворения металлов, предложенной и развитой Вагнером и Траудом [10], а также Фрумкиным [7].

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Прибор, в котором исследовались скорости катодного и анодного процессов, изображен на рис. 1. Раствор 1N HCl наливался сначала в сосуд A, в котором при пропускании водорода он подвергался очистке с помощью катодной поляризации тонкой проволоочки из электролитического железа при высокой плотности тока в течение 5—6 часов. Анод в сосудике B изготовлялся из прокаленного графита (Ачесон). Исследуемый электрод из спектроскопически чистого железа фирмы Хильгер (марки «HS») после механической очистки, обезжиривания горячим раствором щелочи и промывки горячей водой подвешивался на платиновом крючке в ячейке C. Затем пропусканием водорода ячейка освобождалась от воздуха. В сосудик D при закрытом кране наливался раствор, помещался графитовый вспомогательный электрод, который соединялся с источником поляризующего тока и испытуемым железным электродом и лишь после этого из сосудика A медленно спускался очищенный раствор в ячейку C и F, так что прикосновение с раствором включало поляризующий ток.

В последней ячейке находился платиново-водородный электрод, по которому были измерены все значения потенциалов.

Катодные кривые снимались, начиная от высоких значений плотности тока, причем последние постепенно уменьшались до нуля. После измерения стационарного потенциала в отсутствие поляризующего тока испытуемый электрод соединялся с положительным полюсом источника тока и снималась анодная поляризационная кривая при постепенном увеличении плотности тока. Температура опытов была $15 \pm 1^\circ \text{C}$.

Использованные в работе реактивы (вода, соляная кислота, органические вещества — ингибиторы) очищались многократной перегонкой или кристаллизацией.

Предварительные опыты показали, что для получения воспроизводимых результатов необходимо при каждой плотности тока электрод выдерживать определенный и постоянный срок (2—3 мин.).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

1. Поляризационные кривые для железа в растворе 1N HCl

Рассматривая кривые 1 рис. 2, передающие процесс катодной и анодной поляризации железа в 1 N HCl, можно легко обнаружить аналогию в поведении этого металла с другими металлами той же группы, например

никелем, поведение которого подробно было изучено Колотыркиным и Фрумкинским [7].

При значительной катодной поляризации потенциал железа меняется с плотностью тока согласно полулогарифмическому уравнению Тафеля, причем коэффициент перед логарифмом плотности тока, примерно, равен 0,125 V. При малых значениях плотности тока начинает сказываться про-

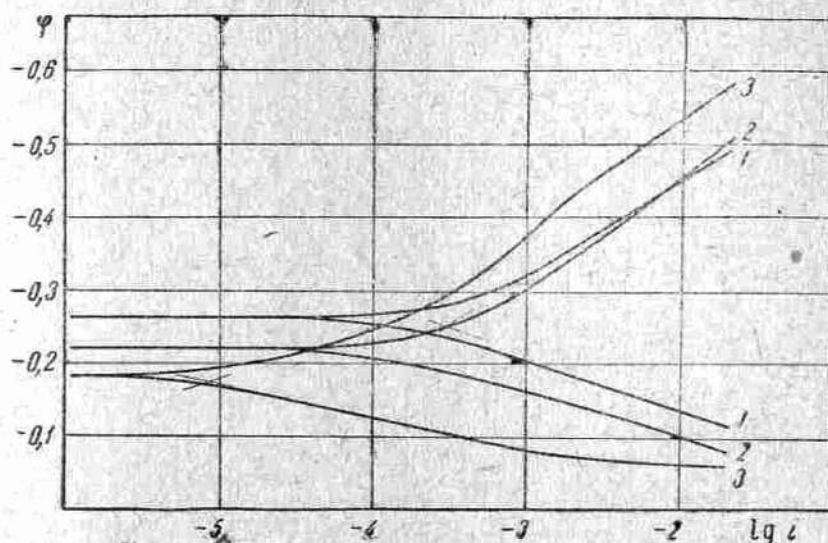


Рис. 2. Поляризационные кривые:
1—1N HCl; 2—1N HCl + 10^{-3} м/л $(C_6H_{11})_4$ NJ; 3—1N HCl + $5 \cdot 10^{-3}$ м/л $(C_6H_{11})_4$ NJ

цесс саморастворения металла, который компенсирует часть тока, идущего на разряд ионов водорода, что приводит к уменьшению наклона кривой тем в большей мере, чем меньше плотность тока. В отсутствие внешнего поляризующего тока разряд ионов водорода полностью компенсируется переходом ионов металла в раствор.

Так как перенапряжение водорода на железе невелико, а переход ионов железа в раствор сопровождается значительной поляризацией, то стационарный потенциал железа оказывается смещенным в положительную сторону по отношению к его равновесному потенциалу.

Как видно из кривой 1 рис. 2, стационарный потенциал равен 0,265 V по отношению к водородному электроду в 1N HCl. При возрастании анодной поляризации катодный процесс разряда ионов водорода подавляется; при значительной анодной поляризации он совсем исчезает и тогда зависимость потенциала от логарифма плотности тока приобретает прямолинейный характер с угловым коэффициентом, равным 0,07—0,075 V.

Скорость саморастворения железа может быть найдена проекцией точки пересечения продолженных прямолинейных участков катодной и анодной кривых на ось логарифмов плотности тока. В электрических единицах она равнялась $2,7 \cdot 10^{-4}$ A/cm² ($\lg i = -3,58$).

2. Поляризационные кривые в растворе кислоты с добавлением ингибитора

Азотсодержащие органические вещества основного характера

Из азотсодержащих соединений были исследованы четвертичные аммониевые основания (иодистая соль тетраизоамиламмония), алкалоиды (наркотин), соединения хинолинового ряда (иод- и хлорэтилхинолин), третичные амины (трибензиламин), высокомолекулярные, так называемые катионные мыла (тетрадецил-тетрагидропиридинбромид) и др. Влияние всех этих веществ на поляризационные кривые железа в растворе кислоты, в которой они дают положительно заряженные ионы, с качественной стороны мало отличается, поэтому приведем лишь результаты исследования

в виде поляризационных кривых для иодистого тетраизоамиламмония ($C_5H_{11})_4NI$ (рис. 2), наркотина ($C_{22}H_{23}O_7N$) (рис. 3) и тетрадецил-тетрагидропиридинбромид ($n-C_{14}H_{29}NC_5H_9Br$) (рис. 4).

Рассмотрение кривых, приведенных на этих рисунках, показывает, что эти ингибиторы влияют не только на скорость катодного процесса

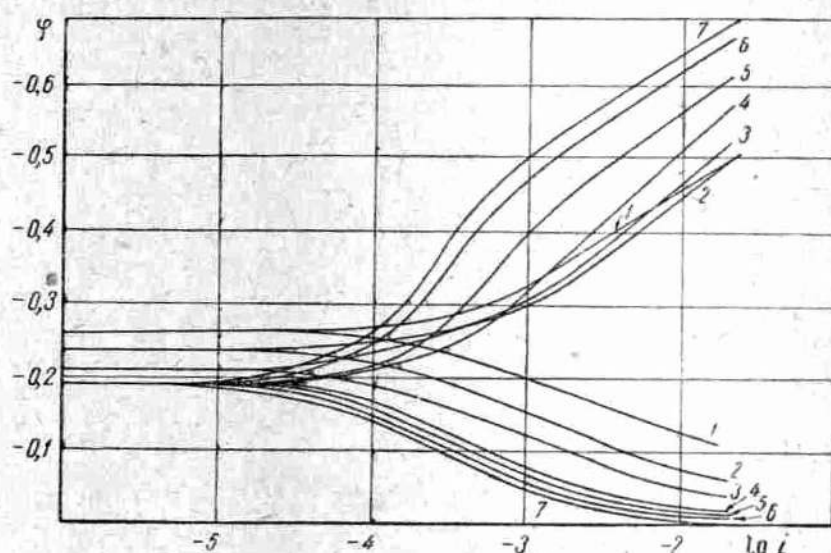


Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе наркотина:

1—1N HCl; 2—1N HCl + 10^{-4} м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 3—1N HCl + $4 \cdot 10^{-4}$ м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 4—1N HCl + $2 \cdot 10^{-3}$ м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 5—1N HCl + 10^{-2} м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 6—1N HCl + $5 \cdot 10^{-2}$ м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 7—1N HCl + 10^{-1} м/л $C_{22}H_{23}O_7N$.

разряда ионов водорода, но также, и даже в большей степени, на скорость анодного процесса—перехода железа в раствор. Это отчетливо видно при сравнении значений логарифма плотности тока при одинаковом потенциале на кривых для раствора с ингибитором и в его отсутствие.

Следует обратить внимание на тот факт, что вследствие большего тормозящего действия этих ингибиторов на анодный процесс по сравнению с катодным стационарный потенциал железа смещается в положительную сторону. Смещение тем больше, чем больше концентрация ингибитора; так, при добавлении иодистого тетраизоамиламмония в концентрации 10^{-3} и $5 \cdot 10^{-3}M$, $\Delta\varphi = 44$ и 81 mV. При добавлении наркотина, начиная с концентрации $2 \cdot 10^{-3}M$, смещение стационарного потенциала приобретает предельное значение (78 mV), не изменяющееся при дальнейшем увеличении концентрации наркотина.

Наклон катодных кривых для всех этих ингибиторов больше, чем в растворе чистой кислоты, и возрастает с увеличением концентрации ингибитора. Объясняется это тем, что адсорбция положительно заряженных ионов ингибитора возрастает с увеличением отрицательного потенциала электрода. В этом, повидимому, и заключается причина отклонения от линейного хода кривых катодной поляризации в присутствии ингибитора.

С увеличением анодной плотности тока замедляющее действие ингибитора на анодный процесс уменьшается, и кривые анодной поляризации в растворе с ингибитором приближаются к кривой для раствора чистой кислоты. Это указывает на возможность частичной десорбции ингибитора при увеличении положительного значения потенциала электрода.

Скорость саморастворения в присутствии ингибитора, найденная графическим методом из положения точки пересечения прямолинейных отрезков кривых катодной и анодной поляризации для случая $(C_5H_{11})_4NI$ в концентрации $5 \cdot 10^{-3}M$, в 32 раза меньше, чем в растворе чистой соляной кислоты.

Интересно отметить, что при увеличении концентрации ингибитора, например, в случае наркотина (рис. 3) тормозящее действие на скорость анодного процесса приближается к некоторому пределу при concentra-

ции $2 \cdot 10^{-3} M$; в то же время влияние тормозящего действия на скорость катодного процесса продолжает неизменно расти (перенапряжение возрастает). Тем не менее уменьшение скорости саморастворения вследствие

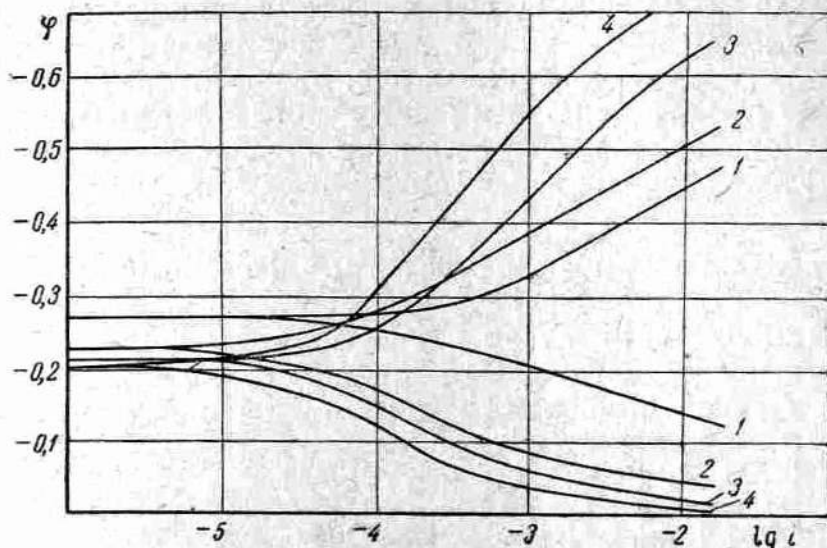


Рис. 4. Поляризационные кривые:

1—1N HCl; 2—1N HCl + $5 \cdot 10^{-5}$ м/л $C_{14}H_{29}NBrC_5H_9$; 3—1N HCl + $5 \cdot 10^{-4}$ м/л $C_{14}H_{29}NBrC_5H_9$; 4—1N HCl + $5 \cdot 10^{-3}$ м/л $C_{14}H_{29}NBrC_5H_9$.

преимущественного влияния анодного процесса при увеличении концентрации наркотина также достигает предела.

Этот результат согласуется с известным из практики фактом снижения относительного эффекта действия ингибитора по мере увеличения его концентрации.

Органические кислоты и спирты

Для выяснения механизма действия ингибиторов и, в частности, роли заряда представляло интерес исследовать ингибиторное действие органических веществ, неспособных к диссоциации на ионы, а также органических анионов. С этой целью исследовано влияние на поляризационные

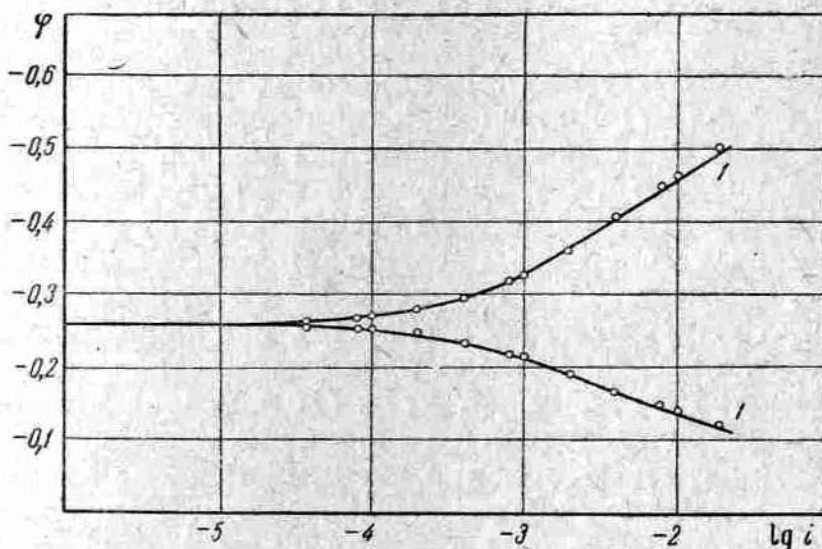


Рис. 5. Поляризационные кривые в растворе октилового спирта:

1—1N HCl; 2—1N HCl + $0,9 \cdot 10^{-2}$ м/л $C_8H_{17}OH$

кривые гексилового и октилового спиртов, капроновой и каприловой кислот и органических сульфокислот: бензолсульфокислоты и α -нафталинсульфокислоты, примененных в виде натриевых солей.

Исследование показало, что добавление в раствор 1N HCl как алифатических спиртов, так и кислот не оказывает влияния на кинетику ка-

тодного и анодного процессов. Это видно на примере опытов с октиловым спиртом ($0,9 \cdot 10^{-2} M$), графически представленных на рис. 5.

Подобно азотсодержащим ингибиторам, сульфокислоты в первоначальных опытах с препаратами, недостаточно очищенными, давали некоторый эффект торможения, однако после двухкратной кристаллизации этот эффект, как это видно из кривых рис. 6, практически пропал.

Таким образом, ни спирты, ни кислоты алифатического ряда, ни исследованные сульфокислоты ароматического ряда (бензол- и α -нафталин-сульфокислота) не могут считаться ингибиторами.

Соединения, содержащие серу

Пираи и Венцель [11] в своей классификации ингибиторов в особую группу выделили вещества, содержащие азот и двухвалентную серу. Мы исследовали действие тиомочевина и ее производных (дифенилтиомоче-

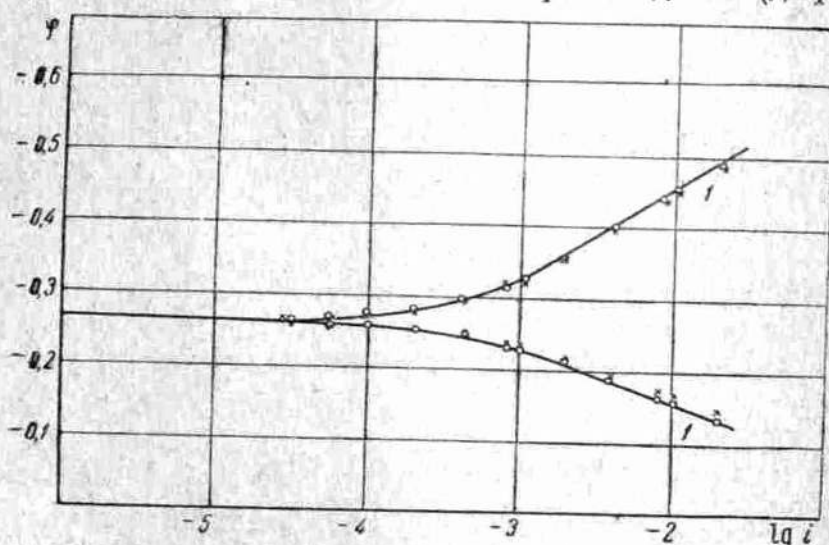


Рис. 6. Поляризационные кривые в растворе α -нафталин-сульфокислоты:

1—1N HCl; $\times \times \times$ —1N HCl + 10^{-3} м/л $C_{10}H_7SO_3H$;
 $\circ \circ \circ$ —1N HCl + 10^{-1} м/л $C_{10}H_7SO_3H$

вину и аллилфенилтиомочевину). Поляризационные кривые в чистом растворе 1 N HCl (кривая 1) и с добавкой тиомочевина (в порядке возрастания концентраций от 10^{-3} до 1 M) показаны на рис. 7.

Приведенные на этом рисунке кривые показывают, что увеличение концентрации тиомочевина снижает перенапряжение водорода и, следовательно, увеличивает скорость катодного процесса. Тиомочевина, как видно из рис. 7, снижает также перенапряжение при переходе ионов железа в раствор, т. е. увеличивает и скорость анодного процесса.

Таким образом, тиомочевина и ее производные—не ингибиторы, а стимуляторы коррозионного действия. Если бы присадка в одинаковой степени увеличивала скорость катодного и анодного процессов, то стационарный потенциал оставался бы неизменным, однако, как видно из рис. 7, он сдвигается к более отрицательным значениям. В данном случае это указывает на то, что ускоряющее действие тиомочевина вблизи стационарного потенциала сказывается больше на анодном процессе, чем на катодном.

Было обращено внимание на то, что смещение стационарного потенциала при увеличении концентрации тиомочевина сначала возрастает, а затем падает. Так, например, при добавлении тиомочевина в концентрации 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} и 1 M смещение стационарного потенциала соответственно равно 40, 47, 36 и 26 mV. Этот эффект возникает вследствие расположения кривых анодной поляризации в такой же последовательности.

Увеличение концентрации тиомочевины до 10^{-2} увеличивает ускоряющее действие на анодный процесс (кривые 2 и 3). Дальнейшее увеличение ее концентрации это действие снижает (кривые 4 и 5).

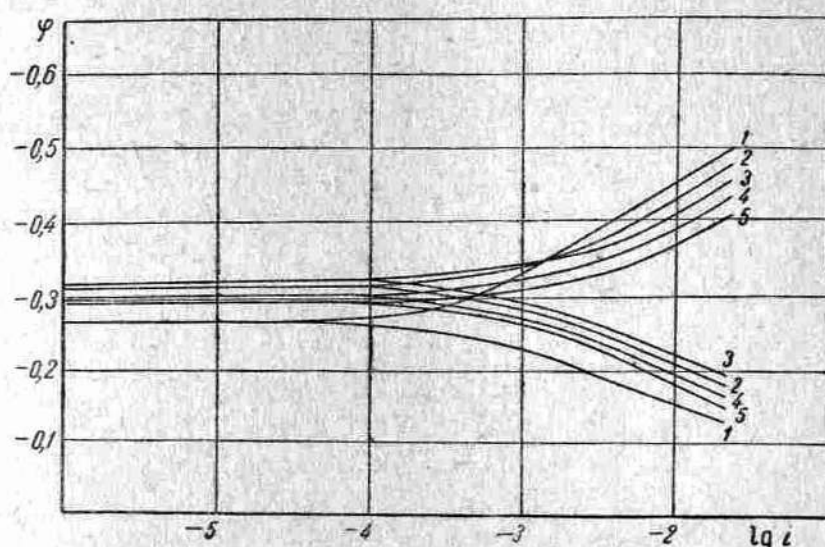


Рис. 7. Поларизационная кривая в растворе тиомочевины:
1—1N HCl; 2—1N HCl + 10^{-3} м/л CS (NH_2)₂; 3—1N HCl + 10^{-2} м/л CS (NH_2)₂; 4—1N HCl + 10^{-1} м/л CS (NH_2)₂; 5—1N HCl + 1,0 м/л CS (NH_2)₂.

Объяснение этому мы находим в том, что тиомочевина под действием протекающих на электроде реакций разлагается на азотсодержащие вещества и сероводород, который по запаху легко обнаруживался во всех случаях, когда железный электрод находился в кислом растворе тиомочевины и ее производных.

Ускорение обоих процессов, как ниже будет показано, связано с появлением в растворе сероводорода. Азотсодержащие вещества разложения тиомочевины, повидимому, оказывают тормозящее действие; с увеличением концентрации тиомочевины в растворе тормозящее действие возрастает быстрее, чем ускоряющее действие сероводорода. Этим можно объяснить существование максимума ускоряющего действия на анодный процесс, а также характер зависимости смещения стационарного потенциала от увеличения концентрации тиомочевины в растворе.

На рис. 8 приведены поларизационные кривые, снятые в чистом растворе 1 N HCl (кривая 1) и в растворе, насыщенном сероводородом* (кривая 2). Можно видеть, что последний ускоряет оба электродных процесса. Однако скорость анодного процесса увеличивается значительно сильнее, чем скорость катодного, в результате чего стационарный потенциал железа сдвигается в отрицательную сторону (на 54 мВ).

Способность сероводорода увеличивать скорость растворения железа в кислотах была отмечена в ряде работ: Карнитского и Голубева [12], Хора и Хавенханда (13), Бриттона, Хора и Эванса (14).

Таким образом, в соответствии с вышеизложенным, ускоряющее действие тиомочевины может быть объяснено действием сероводорода, образующимся при ее разложении, а смещение стационарного потенциала железа в катодную сторону — более сильным ускорением анодного процесса по сравнению с катодным. Накопление продуктов разложения тиомочевины, обладающих замедляющим действием, приводит к снижению ускоряющего действия тиомочевины и при некоторой концентрации последнее может превратиться в замедляющее, ингибиторное действие. Аналогичной действие показали и производные тиомочевины.

* По данным Landolt-Bernstein (Phys. Chem. Tabellen, Bd. I, S. 769), насыщенный раствор содержит при комнатной температуре около 0,1M H_2S .

Ингибиторы, покрывающие металл многослойными пленками

В технике широко применяются ингибиторы, способные покрывать электрод пленкой, видимой часто невооруженным глазом. Из таких веществ отметим акридин и технический продукт ингибитор «Уникол П. Б.», лю-

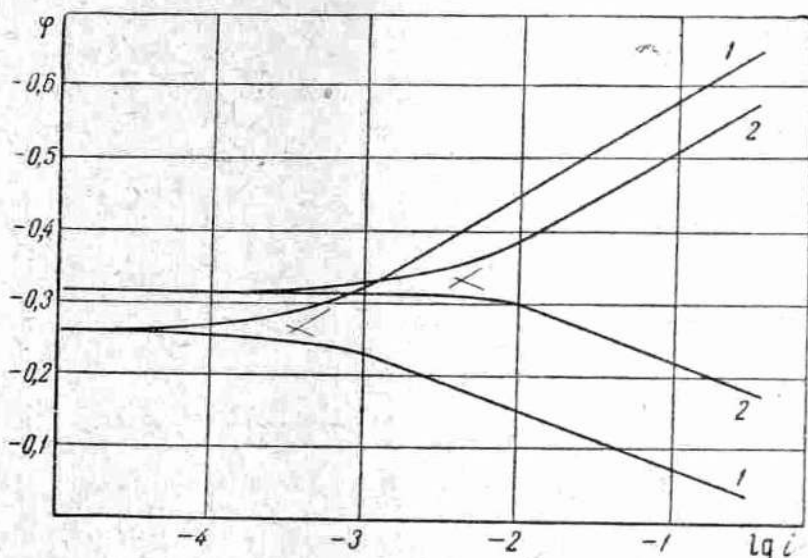


Рис. 8. Поляризационные кривые в растворе сероводорода:
1—1N HCl; 2—1N HCl + 0,1 м/л H_2S

безно предоставленный нам И. Н. Путиловой. «Уникол П. Б.» представляет собою темнокрасную маслянистую жидкость с резким запахом, в водных растворах образующую эмульсию и состоящую из продуктов полимери-

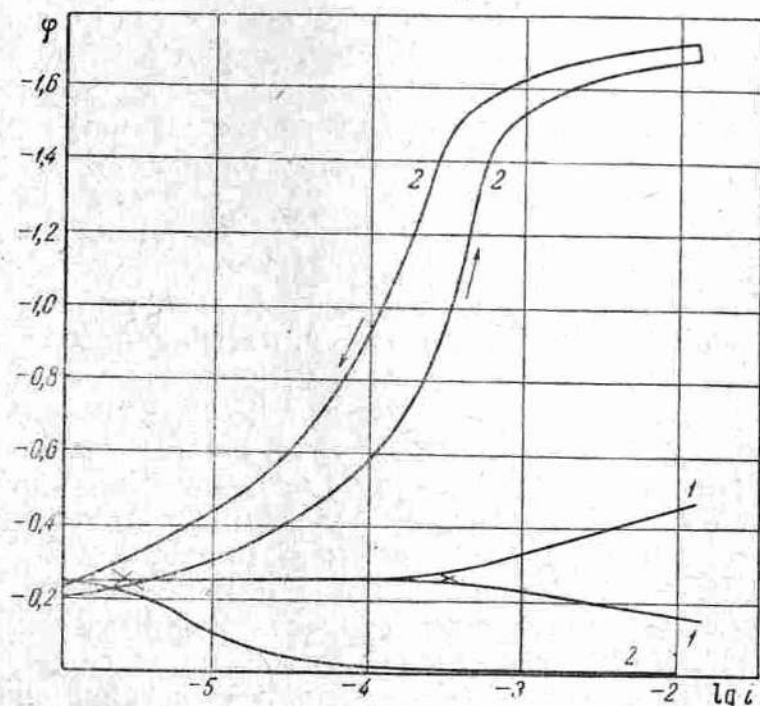


Рис. 9. Поляризационные кривые в присутствии ингибитора «Уникол П. Б.»
1—1N HCl; 2—1N HCl + 0,5% Уникол П. Б.

зации бутилового альдегида с аммиаком. На рис. 9 показаны поляризационные кривые для 0,5%-ного раствора «Уникола П. Б.» в 1N HCl.

Характерен чрезвычайно сильный подъем катодной кривой. Объясняется это, повидимому, тем, что образующаяся на металле пленка ингибитора не только увеличивает перенапряжение водорода, но и обладает еще большим омическим сопротивлением. Наличие многослойной пленки,

помимо непосредственного наблюдения, подтверждается еще различием прямого и обратного ходов кривых катодной поляризации, которое вызвано, повидимому, тем, что процесс образования и разрушения многослойных пленок протекает медленно.

При анодной поляризации такого резкого возрастания потенциала с плотностью тока не обнаруживается. Причина этого, повидимому, состоит в том, что при увеличении анодной поляризации уменьшается смачиваемость металла ингибитором, а также в том, что образованию сплош-

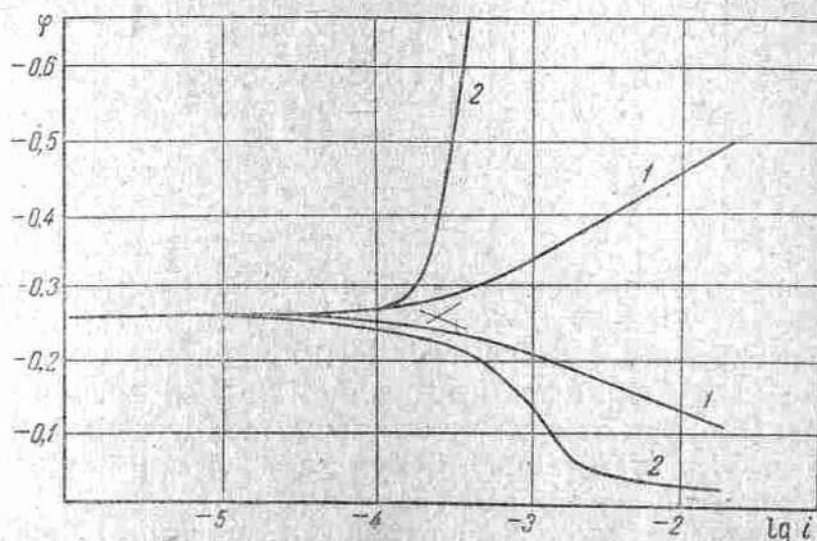
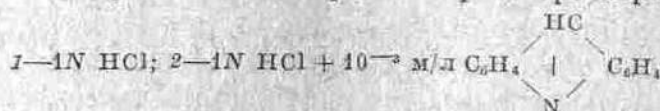


Рис. 10. Поляризационные кривые в растворе акридина:



ной многослойной пленки препятствует непрерывное обновление поверхности растворяющегося металла. Ингибитор «Уникол П. Б.» (см. рис. 9) обнаруживает сильное тормозящее действие; в концентрации 0,5% он понижает скорость саморастворения железа, примерно, в 100 раз.

Аналогично ведет себя акридин, поляризационные кривые для которого приведены на рис. 10. Способность акридина образовывать пленку на поверхности железа, видимую невооруженным глазом и обладающую значительным омическим сопротивлением, была отмечена Родесом и Куном [15]. Они же указывают, что такая пленка образуется медленно, адсорбционные же слои азотсодержащих ингибиторов образуются весьма быстро.

3. Сравнение результатов поляризационных измерений с непосредственным измерением скорости растворения железа

Для подтверждения возможности применения метода поляризационных кривых для количественной характеристики действия ингибиторов были сравнены скорости растворения металла, вычисленные графическим методом из поляризационных кривых, со скоростью, определяемой по объему выделяющегося водорода. Как показывают результаты опытов, приведенные в табл. 1, скорость растворения железа в кислоте, находящаяся по объему выделяющегося водорода, со временем возрастает.

Возрастание скорости указывает на увеличение поверхности железа благодаря его травлению, а также на накопление загрязнений.

Для сравнения этих данных со скоростью растворения металла, получаемой графически из поляризационных кривых, необходимо скорость растворения экстраполировать на момент времени, равный нулю, так как получаемая из поляризационных кривых скорость отвечает начальному моменту воздействия электролита. Найденная таким путем из данных табл. 1 скорость растворения железа в 1N HCl, равная $0,12 \text{ см}^3/\text{см}^2 \text{ час}$,

Таблица 1

Длительность опыта, в мин.	Скорость выделения водорода в $\text{см}^3/\text{см}^2$ час. (при 0° и 760 мм)		
	в 1N HCl	$+ 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{NJ}$	$+ 10^{-1} \text{CS}(\text{NH})_2$
15	0,145	} Средняя за 17,5 часов = 0,0056 }	0,410
30	0,171		0,283
45	0,206		0,273
60	0,240		0,250
75	0,275		0,250
90	0,325		0,222
105	0,321		0,242
120	0,326		0,242
135	—		0,210
165	—		0,197
195	—		0,190

хорошо совпадает с вычисленной из поляризационных кривых ($0,115 \text{ см}^3/\text{см}^2$ час).

Скорость растворения железа в 1N HCl с добавлением $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ подистого тетраизоамиламмония дана в среднем за 17,5 часов; она оказалась в 23—25 раз меньше, чем в чистом растворе 1N HCl, что удовлетворительно согласуется с результатами определения уменьшения скорости, вычисленными из поляризационных кривых (31—32 раза).

Скорость растворения железа в присутствии тиомочевины (10^{-1} M) со временем падает. Объяснение этому было дано выше. Экстраполяция данных табл. 1 на начальный момент опыта дала скорость, равную $0,5 \text{ см}^3/\text{см}^2$ час (в 4,16 раз выше, чем скорость в чистой кислоте), хорошо согласующуюся с результатами, полученными графическим методом из поляризационных кривых (увеличение скорости в 4 раза).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большинство авторов, занимавшихся изучением действия ингибиторов, связывает это действие с образованием на поверхности металла адсорбционного слоя. Справедливость такого предположения для ингибиторов коллоидного характера, главным образом желатины, подтверждена в ряде исследований [15]. Однако для ингибиторов, образующих молекулярно-дисперсный раствор, которые нас преимущественно и интересовали, такого рода доказательств нет.

Прямые определения адсорбции ингибитора на поверхности растворяющегося железа в растворе кислоты сопряжены с значительными трудностями.

Для доказательства наличия адсорбционного слоя могут быть использованы измерения емкости электрического двойного слоя, а также краевого угла пузырьков водорода, отрывающихся от поверхности металла.

Величина краевого угла пузырьков ϑ определяется условиями смачивания раствором поверхности металла, т. е. величинами поверхностных натяжений на границах раздела: раствор | металл σ_{12} , газ | металл σ_{23} и раствор | газ σ_{13} , причем

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{12}}{\sigma_{13}}. \quad (1)$$

На границе газ | металл имеется адсорбированная пленка раствора, существенно влияющая на величину σ_{23} . Адсорбция ингибитора может изменять поверхностное натяжение на границе указанных фаз и, следовательно, величину краевого угла, а вместе с ним — и величину отрывающегося пузырька. Кабановым и Фрумкиным [16] показано, что объем отрывающегося от электрода пузырька определяется величиной краевого угла.

Следовательно, о наличии адсорбционного слоя можно судить по изменению размера пузырьков водорода, вызываемому добавлением ингибитора.

Мы определяли размеры пузырьков водорода, выделяющихся на плоской горизонтальной поверхности железного электрода, погружаемого в чистый раствор 1 N HCl, а также с добавлением ингибитора. Определение это производилось помощью горизонтального микроскопа с окулярным микрометром и во всех случаях при одной и той же скорости выделения пузырьков. В табл. 2 даны средние размеры из 40 отсчетов*.

Таблица 2

Состав раствора	Средний размер пузырьков водорода в мм
1 N HCl	0,1
1 N HCl + $5 \cdot 10^{-3}$ M $(C_2H_{11})_4NCl$	0,66
1 N HCl + 10^{-2} M $C_7H_{15}COOH$	0,1
1 N HCl + 10^{-1} M $(NH_2)_2CS$	0,06

Хотя приведенные данные носят только ориентировочный характер, из них можно сделать некоторые выводы о влиянии присутствующих в растворе поверхностно-активных веществ на величины пограничных натяжений.

Иодистый тетраизоамиламмоний и тиомочевина вызывают характерные изменения краевого угла, указывающие на то, что первое вещество сильно снижает величину σ_{23} , а второе — величину σ_{12} . Повидимому, каприловая кислота, не оказывающая заметного влияния на растворение, адсорбируется, примерно, одинаково на границе раствор | газ и на обращенной к газовой фазе поверхности пленки, покрывающей границу металл | газ, и мало адсорбируется на границе раствор | металл. В этом случае при малой величине краевого угла процесс адсорбции будет мало сказываться на величине последнего, как видно из уравнения (1). Вопрос этот нуждается, однако, в дальнейшем исследовании более точными методами.

Во всяком случае из полученных данных можно сделать вывод, что активно действующий ингибитор сильно адсорбируется на поверхности металла.

Возникает вопрос, как объяснить замедляющее действие адсорбированного ингибитора на катодный и анодный процессы.

Влияние поверхностно-активных ионов на скорость катодного выделения водорода было изучено Иофа, Кабановым, Кучинским и Чистяковым [17]. При объяснении этого влияния они исходили из формулы Фрумкина для перенапряжения:

$$\eta = \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H] + \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}, \quad (2)$$

где ψ_1 — адсорбционный потенциал, т. е. потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла.

Поверхностно-активные ионы, адсорбируясь на поверхности металла, влияют на величину ψ_1 соответственно знаку своего заряда и степени заполнения поверхности и изменяют таким образом величину перенапряжения водорода (при $i = \text{const}$). Соответственно этой формуле, адсорбция положительно заряженных ионов должна повышать перенапряжение

* Размеры пузырьков не соответствуют равновесным, так как краевые углы растущих пузырьков на твердых поверхностях в отличие от жидкой поверхности ртути сильно искажены гистерезисом. Кроме того, соседние пузырьки сталкиваются друг друга, так что пузырьки не дорастают до своего предельного значения.

водорода, так как она смещает ψ_1 в положительную сторону; напротив, адсорбция отрицательных ионов должна снижать перенапряжение водорода.

Таким образом, действие на скорость катодного процесса азотсодержащих положительно заряжающихся ингибиторов может быть объяснено адсорбцией, приводящей к повышению перенапряжения водорода.

Аналогичное объяснение применимо и к процессу перехода ионов железа в раствор. Образование адсорбционного слоя из положительно заряженных ионов тормозит переход положительно заряженных ионов железа через двойной слой из металла в раствор и, следовательно, понижает скорость этого перехода. Согласно такому представлению, адсорбция отрицательно заряженных ионов, например S^{--} , должна облегчать переход ионов металла из электрода в раствор и этим увеличивать скорость анодного процесса.

Для объяснения причины преимущественного влияния адсорбированных веществ на анодный процесс по сравнению с катодным можно предположить, что ингибитор сильнее адсорбируется на более активных местах растворяющегося металла. Согласно представлению Коссея—Странского, в раствор переходят атомы кристаллической решетки металла преимущественно на местах так называемого «повторяющегося шага». В этих местах адсорбционный потенциал должен быть выше среднего потенциала на границах кристаллитов, где может протекать катодный процесс.

Аналогичное толкование действия ингибиторов было недавно предложено для процесса катодного отложения металлов Фишером [48], который исходил из рентгенографических исследований Тиссена [19], показавших, что ингибитор адсорбируется в большей мере на углах и ребрах кристаллической решетки, т. е. на ее активных местах. При увеличении концентрации ингибитора его влияние на анодный процесс возрастает до некоторого определенного предельного значения. Объяснить это можно, повидимому, тем, что адсорбция ингибитора на активных местах достигает предела; на других же участках поверхности ингибитор продолжает адсорбироваться. Если бы ингибитор распределялся равномерно по поверхности, то увеличение его концентрации приводило бы к равномерному усилению его действия на оба процесса.

Здесь можно указать на интересную особенность поведения кривых при добавлении тиомочевины, подтверждающую значительно большую чувствительность анодного процесса к воздействию на него ингибитора.

Как указано выше, продукты разложения тиомочевины с увеличением ее концентрации начинают действовать замедляюще на анодный процесс, что сказывается на уменьшении сдвига стационарного потенциала по отношению к его значению в чистом растворе, в то время как перенапряжение водорода с увеличением концентрации тиомочевины неизменно понижается и скорость катодного процесса соответственно продолжает возрастать (см. рис. 7).

Различная чувствительность анодного и катодного процессов по отношению к ингибиторам подтверждает представление, согласно которому при растворении твердой кристаллической решетки разрушение происходит закономерным последовательным снятием рядов атомов, т. е. всегда в местах «повторяющегося шага», между тем как катодный процесс выделения водорода более равномерно распределяется по всей поверхности металла.

Некоторые применяемые в технике ингибиторы образуют на поверхности металла многослойные пленки, обладающие заметным омическим сопротивлением; эти пленки подобны тем, которые дают исследованные нами акридин и ингибитор «Уникол П. Б.». Такие ингибиторы могут быть более эффективными, так как многослойные пленки в некоторых случаях лучше противостоят агрессивному воздействию кислоты на металл, чем тонкие мономолекулярные слои.

Характерно, что вблизи стационарного потенциала они оказывают, примерно, равное влияние на оба электродных процесса. Многослойные пленки могут давать многие вещества коллоидного характера и присадки, склонные к процессам полимеризации на железном электроде.

Для построения количественной теории действия ингибиторов при растворении и коррозии металлов имеющегося экспериментального материала еще не достаточно. Требуется дальнейшее детальное изучение вопроса о связи между химическим строением, адсорбцией и тормозящим действием ингибитора. Остается, например, недостаточно выясненным вопрос о причинах отсутствия ингибиторного действия по отношению к чистому железу у алифатических спиртов, кислот, а также у сульфокислот ароматического ряда.

Следует указать, что вопрос о связи адсорбции поверхностно-активных веществ со скоростью реакций, протекающих на электродах, разработан, к сожалению, очень мало.

На основании косвенных опытов (по величине выделяющихся пузырьков водорода) мы сделали предположение о том, что отсутствие тормозящего действия у только что названных веществ связано с отсутствием значительной адсорбции на границе железо | раствор.

Существенное значение имело бы в данном случае знание величины потенциала нулевого заряда железного электрода, который, однако, пока неизвестен. Если предположить, что потенциал нулевого заряда для железа лежит положительней потенциала нормального водородного электрода*, тогда исследованная нами область изменения потенциалов при поляризации железа (от $-0,6$ до $0,0V$) будет отвечать отрицательно заряженной поверхности железного электрода. Следовательно, в этой области потенциалов может легко происходить адсорбция положительно заряженных ионов; отрицательно же заряженные ионы, не обладающие сильной специфической адсорбцией, благодаря электростатическому отталкиванию адсорбироваться не будут. Адсорбция нейтральных молекул (спиртов и жирных кислот) будет снижаться также действием электрического поля при достаточном удалении от потенциала, соответствующего нулю заряда электрода.

Таким образом, при таком предположении о величине потенциала нулевого заряда железного электрода становилась бы по нятным преимущественная адсорбция и тормозящее действие азотсодержащих и положительно заряжающихся в растворе ингибиторов. Этот вопрос нуждается, однако, в дальнейшем исследовании.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и советы, оказанные при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние ряда органических веществ на скорость растворения спектрально чистого железа в растворе соляной кислоты методом поляризационных кривых.

2. Показано, что азотсодержащие органические вещества основного характера понижают, а тиомочевина и некоторые ее производные повышают скорость растворения железа в кислоте.

3. Спирты и кислоты жирного ряда, а также исследованные сульфокислоты не оказывают заметного влияния на этот процесс.

4. Анализ поляризационных кривых показал, что понижение скорости растворения во всех случаях связано с уменьшением как скорости катодного процесса — разряда ионов водорода, так и анодного — перехода железа в раствор.

* Это значение, возможно, сдвинуто в положительную сторону по сравнению с точкой нуля для чистого железа вследствие присутствия на поверхности атомов прочно связанного адсорбированного кислорода.

5. Смещение стационарного потенциала в положительную сторону, вызываемое добавлением в раствор кислоты азотсодержащих соединений, указывает на более сильное тормозящее действие ингибитора вблизи стационарного потенциала на анодный процесс по сравнению с катодным. Смещение стационарного потенциала в отрицательную сторону, вызываемое тиомочевинной, связано с более сильным ускорением анодного процесса.

6. Показано, что стимулирующее действие тиомочевины связано с образованием сероводорода при ее разложении на железном электроде. Накопление азотсодержащих продуктов разложения тиомочевины уменьшает ускоряющее действие последней.

7. Сравнены результаты поляризационных измерений с непосредственными определениями скорости растворения железа.

8. Показана связь между адсорбцией ингибитора и краевым углом по изменению величины пузырьков водорода, выделяющихся при растворении железа.

Московский государственный
университет
Лаборатория электрохимии

Поступила
20. VII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кузнецов, Изучение механизма действия ингибиторов при растворении железа в кислотах. Диссертация, 1946.
2. A. Sieverts u. P. Lueg, Z. anorg. Chemie, **126**, 493, 1923.
3. Creutzfeld W., Z. anorg. Chemie, **154**, 213, 1926.
4. G. Walpert, Z. physik. Chemie, A. **151**, 219, 1930.
5. Chappell, Roetheli a. McCarthy, Ind. Eng. Chem., **20**, 582, 1928.
6. I. Warner, Trans. Am. Elektrochem. Soc., **55**, 221, 1929;
7. A. Thiel u. C. Kayser, Z. phys. Chem. (A) **170**, 407, 1934;
8. H. Pirak u. W. Wanzel, Korrosion u. Metallschutz, **10**, 29, 1934;
9. Ch. Mann, Trans. Am. Electrochem. Soc., **69**, 115, 1936;
10. H. P. Munger, Trans. Am. Electrochem. Soc., **69**, 85, 1936;
11. Mann, Lauer a. Hultin, Ind. Eng. Chem., **28**, 159, 1936;
12. Laurence a. Walton, J. Phys. Chem. **46**, 609, 1942;
13. Крениг и Заревский, Коррозия и борьба с ней. **6**, 15, 1940.
14. W. Machu, Korrosion und Metallschutz, **13**, 1, 20, 1937; **10**, 277, 1934.
15. А. Фрумкин, Труды II конференции по коррозии металлов, **1**, 5, 1940;
16. Я. Колотыркин и А. Фрумкин. Докл. Ак. Наук СССР, **446**, 451, 1944;
17. А. Фрумкин, Я. Колотыркин, Журн. физ. хим., **15**, 346, 1941.
18. Г. Чуфаров, Уральский металлист **1**, 36, 1936.
19. Фоменко и Скарре, Журн. физ. хим. **13**, 1297, 1939.
20. Wagner u. Traud, Z. Elektrochem. **44**, 391, 1938.
21. H. Pirack u. W. Wenzel, Korrosion u. Metallschutz, **10**, 290, 1934.
22. Karnitzky u. Golubew, Korrosion u. Metallschutz, **10**, 190, 1934.
23. T. Hoar a. D. Havenhand, Journ. Iron a. Steel Inst., **133**, 239, 1936.
24. S. Britton, T. Hoar a. U. Evans, Journ. Iron a. Steel Inst. **126**, 365, 1932.
25. F. Rhodes a. W. Kuhn, Ind. Eng. Chem., **21**, 1066, 1929.
26. В. Кабанов и А. Фрумкин, Z. phys. Chem. (A) **165**, 433, 1932.
27. З. Иофа, Б. Кабанов, Кучинский и Чистяков, Журн. физ. хим., **13**, 1105, 1939.
28. H. Fischer, Z. Elektroch., **49**, 342, 376, 1943.
29. P. Thiessen, Z. Elektroch. **48**, 676, 1942.