

УДК 620.193

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ РЯДА МЕТАЛЛОВ В СИЛЬНОКИСЛЫХ СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

© Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович

Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I. Kinetics And Mechanism Of Dissolution Of Some Metals In The Strong Acidic Alcohol Media. Kinetics and Mechanism of electrochemical and chemical corrosion of Fe, Zn, Ti and Cr in acidic alcohol media has been discussed. The different ways of a metal ionisation are the different sides of the united process and depend on a state of the solvent molecules in a double electrical layer. The influence of a solvent nature (methanol, ethanol, ethyleneglicol), a metal type, a water concentration, an ionic strength and an acidity of the solutions has been investigated.

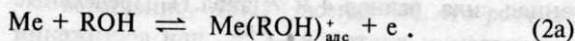
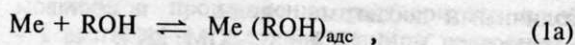
Систематические исследования кинетики и механизма растворения металлов в спиртовых (метанол, этанол, этиленгликоль) и спирто-водных растворах HCl позволили существенно углубить представления о роли растворителя в процессах ионизации металлов в сильноокислых средах, обнаружить и детально изучить целый ряд особенностей, свойственных ионизации в подобных условиях [1, 2]. В частности, обнаруженное в работах по исследованию растворения твердых металлических электродов [3-9] химическое растворение было подтверждено и конкретизировано в спиртовых средах на примере железа, сталей, цинка, хрома, титана [10-14]. Особенности такого процесса являются:

- превышение скорости коррозии металлов, определенной гравиметрически, над величиной, полученной из поляризационных кривых в этих же средах;
- отсутствие зависимости скорости растворения металла от потенциала в катодной (водные, спиртовые среды) и анодной (спиртовые растворы) областях потенциалов;
- отрицательные и часто существенно меньшие I (дробные) величины $d \lg i_x / dpH$ (i_x - скорость химического растворения), в то время, как для электрохимической ионизации эти величины имеют обратный знак;
- отсутствие влияния природы аниона;
- выделение водорода в процессах растворения металлов при потенциалах, положительнее потенциала равновесного водородного электрода;
- резкое снижение скорости электрохимического растворения металлов при переходе от водных к спиртовым растворам и возрастание скорости химического растворения на 1-3 порядка (Fe, Zn, Ti, Cr).

Возник ряд теорий, посредством которых пытались объяснить наблюдаемые явления с электрохимических позиций [15-18]. Но ни одна из них не выдерживала проверки временем.

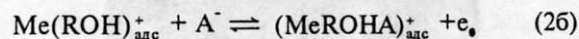
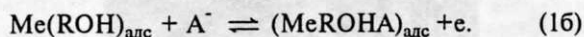
Проведенные нами обширные исследования поведения ряда металлов (железо, стали, титан, цинк, хром) в спиртовых и спирто-водных сильноокислых растворах позволили предложить рассмотрение электрохимического и химического растворения металлов как различных сторон единого процесса, в котором принимают участие адсорбированные на поверхности металла молекулы растворителя. Причем характер их адсорбции определяет характер и механизм ионизации металлов. Очевидно, величина ΔG адсорбции растворителя в значительной мере коррелирует с состоянием адсорбированных молекул, природой внутрисферных лигандов адсорбционного промежуточного комплекса (АПК) и активирующей и пассивирующей способностью последнего.

МАЛЫЕ ЗНАЧЕНИЯ энергии адсорбции определяются совокупностью активных центров с $|\Delta G_{\text{адс}}| \leq |\Delta G_{\text{адс}}^I|$, на которых адсорбированные молекулы растворителя (ROH) не способны к диссоциации. Поэтому первые возможные квазиравновесные стадии ионизации металла имеют вид:

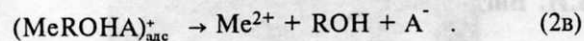
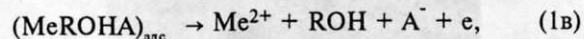


В роли внутрисферных лигандов АПК выступают адсорбированные молекулы растворителя (MP) или ионизированные частицы того же состава. В этом случае порядок суммарной анодной реакции ионизации металла по ионам водорода $(d \lg i_a / d \lg C_{H^+})_{C_i, E}$ (далее p_{H^+}) равен нулю. Но методом смешанного растворителя участие MP в актах ионизации и, следовательно, наличие $(\text{ROH})_{\text{адс}}$ можно доказать достаточно однозначно. Пусть ионизация металла протекает до Me^{2+} -ионов, переходящих в объем раствора. Тогда за (1a) и (2a) следуют стадии, проте-

кающие, как правило, с участием анионов A^- , если последние поверхностно-активны:

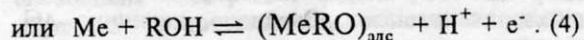
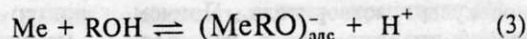


Лимитирующие стадии процессов имеют вид:



Повышение ионной силы раствора и снижение диэлектрической проницаемости растворителя способствует образованию и участию в стадиях (16) и (26) ионных ассоциатов, в простейшем случае (кислые растворы) - ионных пар типа H^+A^- , а процесс ионизации, в целом, должен протекать с положительной величиной p_{H^+} .

СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ энергии адсорбции растворителя реализуются в соответствии с неравенством $|\Delta G_{адс}^I| < |\Delta G_{адс}| < |\Delta G_{адс}^{II}|$ и характеризуют область $\Delta G_{адс}$, в которой адсорбция МР носит диссоциативный характер. Первая квазиравновесная стадия ионизации металла имеет вид:



Соответственно меняются и последующие стадии. При невысоких концентрациях H^+ в объеме раствора $p_{H^+} < 0$. Затем по мере нарастания кислотности равновесия (3) и (4) переходят в (1а) и (2а) и p_{H^+} становится равным 0. В определенном концентрационном интервале C_{H^+} процессы (1а), (2а) и (3) и (4) протекают параллельно.

Наличие 3-х концентрационных интервалов по C_{H^+} относительно величины p_{H^+} (которые обозначим К, L и М) наблюдается для железа в этанольных и этиленгликолевых растворах с различными добавками воды и составом электролита $X M HCl + (J-X)M LiCl$, где J - ионная сила, равная 4 и 7 (табл.1). Предельные концентрации протонов - $C_{H^+}^{KL}$, при достижении которой p_{H^+} меняется от отрицательного до нуля (потенциал электрода $E = const$), и $C_{H^+}^{LM}$, выше которой наблюдаются положительные значения p_{H^+} , - приведены в табл.1. В ряде случаев наблюдаются лишь первый и третий концентрационный интервалы, а область с $p_{H^+} = 0$ отсутствует ($C_{H^+}^{KL} = C_{H^+}^{LM}$). Однако при изменении ионной силы она может появиться. Аналогичные приведенным в табл. 1 зависимости наблюдаются на железе в глицериновых и на никеле в этиленгликолевых растворах $X M HCl + (1-X)M LiCl$ [19, 20].

Кинетический анализ ряда механизмов ионизации металлов, проведенный нами с применением логарифмической изотермы Темкина, позволил объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности анодной ионизации в хлористоводородных спиртовых и водно-спиртовых средах, в том числе тафелевские наклоны, равные 70-100 мВ, а также дробные порядки по реагирующим частицам (протонам в различной сольватной форме, анионам хлора и растворителю). Выведена универсальная математическая зависимость между порядком анодной реакции по реагирующим частицам и тафелевским коэффициентом наклона анодной поляризационной кривой B_a , которая подтверждается нашими данными в спиртовых средах и данными других исследователей в водных растворах [21].

В частности, для механизма, включающего стадии (1а), (16) и лимитирующую (1в), кинетическое уравнение имеет вид:

$$i_a = k_a k_{РОН} a_{A^-}^{m/(m+1)} \exp \left[\frac{3m+1}{2(m+1)} \cdot \frac{EF}{RT} \right], \quad (4а)$$

где величина m равна отношению степеней заполнения поверхности промежуточными продуктами второй $((MeROHA)_{адс}, \theta_2)$ и первой $((MeROH)_{адс}, \theta_1)$ квазиравновесных стадий. На величину m не накладывается каких-либо ограничений, кроме $m > 0$, т.к. θ_1 и θ_2 всегда положительны. Уравнение (4а) имеет смысл в области тафелевских наклонов анодной поляризационной кривой от 39 ($m/(m+1) \rightarrow 1$) до 116 мВ

$$(m/(m+1) \rightarrow 0), \text{ т.е. } 39 \leq 2,3 \frac{RT}{3m+1} \cdot \frac{RT}{F} \leq 116.$$

Вне этих пределов $m < 0$, что лишено физического смысла.

Из (4а) следует, что порядок анодной реакции по A^- (n_{A^-}) и тафелевский наклон (B_a) связаны между собой строгой функциональной зависимостью:

$$B_a = 2,3 \cdot RT / F (2n_{A^-} + 1)^{-1}. \quad (4б)$$

Выполнимость уравнения (4б) при значительном изменении тафелевского наклона (в 2-3 раза) указывает на неизменность механизма анодной ионизации металла в широком интервале значений B_a и n_{A^-} .

Для механизма с последовательностью стадий (2а), (26) и лимитирующей (2в) получено кинетическое уравнение

$$i_a = k_a a_{A^-}^{m/m+1} \exp \left[\frac{m}{m+1} \cdot \frac{EF}{RT} \right] \quad (4в)$$

$$\text{и } B_a = 2,3 RT / F n_{A^-}^{-1}. \quad (4г)$$

Таблица 1.

Критическая концентрация ионов водорода ($C_{H^+}^{KL}, C_{H^+}^{LM}$, моль/л) и порядок реакции ионизации железа по H^+ -ионам (n_{H^+}) в растворах $XМ HCl + (J-X)M LiCl$ (20° , водородная атмосфера)

Спирт	% воды	Ионная сила электролита									
		$C_{H^+}^{KL}$	$C_{H^+}^{LM}$	4			$C_{H^+}^{KL}$	$C_{H^+}^{LM}$	7		
				n_{H^+}					n_{H^+}		
				K*	L	M			K*	L	M
Этанол	10					0,3	2,0	-1,1	0	2	
Этиленгликоль	0,4	0,1**	1,5	-0,5	1,5	0					
Этиленгликоль	2,0	1,0	1,0***	-2	Г	1,5	0,1	2,0	-2	0	1,8
Этиленгликоль	5,0	0,3	Н	-1	0	Н	0,7	0,7***	-2	Г	0,9
Этиленгликоль	20,0**	0,1	3,0	-0,4	0	2					

* - индекс концентрационного интервала; ** - ионная сила 5; *** - принято $C_{H^+}^{KL} = C_{H^+}^{LM}$. Г - интервал отсутствует. Н - интервал не достигнут.

На рис.1 сопоставлены рассчитанные по уравнениям (4б) и (4г) зависимости V_a от n_{A^-} и экспериментальные данные различных авторов, полученные в водных растворах. Используются лишь порядки по анионам кислот. Результаты во всех случаях удовлетворительно согласуются [21].

Таким образом, уравнения (4б) и (4г) (и аналогичные зависимости, полученные для иных механизмов) представляют собой критерий механизма процесса. Сущность его в выполнении строгой функциональной зависимости между величиной тафелевского коэффициента наклона анодной поляризационной кривой и порядком реакции ионизации металла по реагирующим частицам.

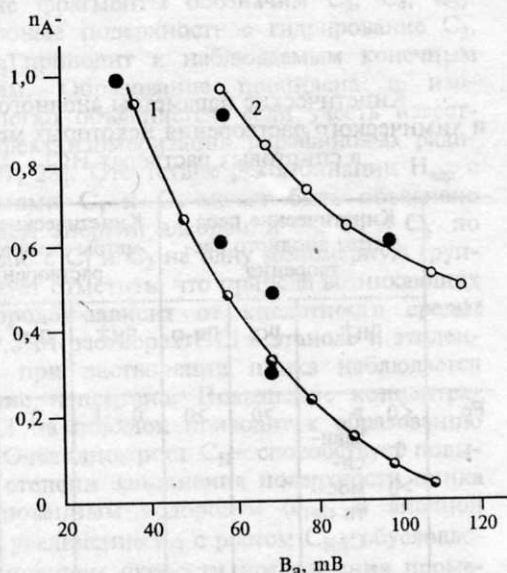


Рис. 1. Связь величины порядка реакции ионизации железа по аниону кислоты и коэффициента наклона анодной поляризационной кривой. 1 - уравнение (4б), 2 - уравнение (4г), • - литературные данные [21].

Реализация квазиравновесных реакций типа (1а) - (2а) или (3) - (4) определяется величиной ионного произведения растворителя (pK_S^i). Энергия адсорбции Гиббса $\Delta G_{адс}$ сольвента, в свою очередь, влияет на pK_S^i . Переход от одного растворителя к другому в изотермических условиях приводит к изменению pK_S^i :

$$\Delta pK_S^i = pK_S^i - pK_S^{H_2O}, \quad (5)$$

где за эталон принята вода. ΔpK_S^i не зависит от энергетической активности адсорбционных центров, его рост затрудняет диссоциативную адсорбцию растворителя. В результате адсорбции МР pK_S снижается:

$$\Delta pK_S^{алс} = pK_S^V - pK_S^S. \quad (6)$$

Верхние индексы V и S в (6) характеризуют ионное произведение растворителя в объеме раствора и в адсорбированном состоянии соответственно. $\Delta pK_S^{алс}$ всегда > 0 , его рост способствует реализации диссоциативной адсорбции МР.

$$\Delta pK_{s,общ} = \Delta pK_S^i + \Delta pK_S^{алс}, \quad (7)$$

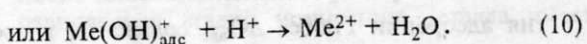
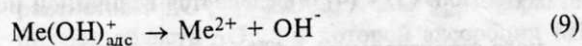
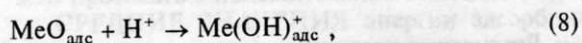
$\Delta pK_{s,общ}$ и ΔpK_S^i могут иметь одинаковые или различные знаки.

ВЫСОКИЕ ЭНЕРГИИ адсорбции характеризуют адсорбционные центры с $|\Delta G_{адс}|$: $|\Delta G_{адс}^{II}|$, на которых реализуется необратима хемосорбция, приводящая к деструкции МР которые в определенных случаях могут высту

пать в роли окислителей. Это возможно при условиях:

- металл, выступающий в роли подложки, достаточно легко окисляется;

- в состав МР входят атомы элементов, которые могут взять на себя функции окислителя. Например, кислород, стягивающий на себя в молекуле кислородсодержащего растворителя электронную пару, в процессе деструкции меняет донора, которым становится металл. В результате такого взаимодействия атомы кислорода или OH^- -ион-радикалы в предшествующих квазиравновесных стадиях играют роль внутрисферных лигандов АПК типа $\text{MeO}_{\text{адс}}$, $\text{Me}(\text{OH})_{\text{адс}}$. Последующее взаимодействие таких промежуточных адсорбционных комплексов с ионами водорода (кислые среды) приводит к процессам, идея которых используется при истолковании механизма электрохимической и химической ионизации металлов:



Высокая $\Delta G_{\text{адс}}$ растворителя обуславливает химическое растворение металла. Процесс химического растворения может быть многостадийным, но в каждой стадии окисление и восстановление протекает на одном центре.

Общая схема, обобщающая рассмотренные случаи, приведена на рис.2.

Полученные нами экспериментальные данные в спиртовых средах с учетом исследований, проведенных в водных растворах на железе [3, 4], хrome [5], марганце [8, 9], интерпретированы с позиций параллельного протекания химического и электрохимического растворения, причем вклад первого в общую скорость ионизации в кислых спиртовых средах является преобладающим. В пользу протекания химического растворения, кроме вышеуказанных особенностей, говорят следующие факты:

- низкое значение "эффективного" заряда металлических ионов, определенного кулонометрически, увеличивающегося по мере сдвига потенциала электрода в анодном направлении и достигающего в пределе величины заряда переходящих в раствор ионов (активное растворение);

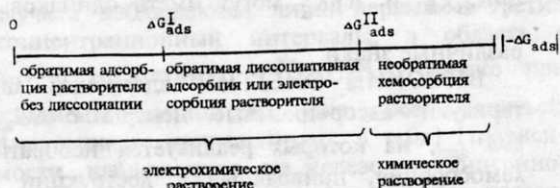


Рис. 2. Обобщенная схема ионизации металлов.

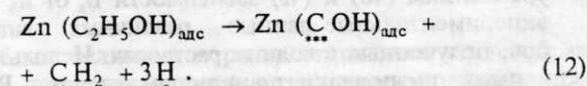
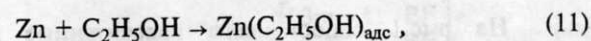
- образование в процессе ионизации металла продуктов окисления и восстановления спиртов, качественный состав которых и скорость образования не зависят от потенциала E в широком интервале ΔE ;

- образование углеводородов с числом углеродных атомов, большим такового в молекуле исходного спирта;

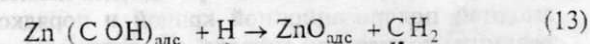
- независимость природы образующихся газообразных продуктов от природы необратимо хемосорбированных спиртов, существенно различающихся по структуре.

Различие кинетических параметров анодного и химического растворения для ряда металлов показано в табл.2, а состав газообразных продуктов растворения - в табл.3.

Химическое растворение в спиртовых средах может быть интерпретировано с позиций радикального механизма. Первые стадии на примере растворения цинка в этанольных растворах HCl имеют вид:



Образование достаточно стабильных адсорбированных частиц $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{OH}$ в результате хемосорбции метанола, этанола и этиленгликоля показано на платине [21-26] и постулируется на наших металлах. Далее следуют



и (8) - (10).

Таблица 2.

Кинетические параметры анодного и химического растворения некоторых металлов в спиртовых растворах HCl

Me	Кинетические параметры анодного растворения			Кинетические параметры химического растворения		
	pH^+	pCl^-	pH_2O	pH^+	pCl^-	pH_2O
Fe	<0 0 >0 зависит от C_{H^+}	>0	>0	0,2-1	0	<0
СтЗ	-"	>0	>0	1,0-1,4	0	<0
Zn	0	1	>0	1	0	<0
Ti	2	>0	>0	0,5	0	<0

Таблица 3.

Состав газообразных продуктов растворения некоторых металлов в кислых спиртовых средах

Металл	Fe, Ст 3 (1 м HCl)	Zn (0,5 м HCl)	Ti (3 м HCl)	Cr (3 м HCl)
Состав	C ₃ H ₈	C ₅ H ₁₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈
газовой фазы	C ₃ H ₆	H ₂	CO ₂	C ₄ H ₁₀
	n-C ₄ H ₁₀		H ₂	H ₂
	iso-C ₄ H ₁₀			CO ₂
	H ₂			

Стадия (13), обусловленная латеральной диффузией, не лимитирует скорости процесса. В противном случае кинетика ионизации металла практически не должна зависеть от концентрации ионов водорода в растворе, а это не так (табл.2).

Известно, что при хемосорбции этилена на платине наблюдается образование частиц с одним ($\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ и $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}$ - условно C₁) и тремя ($\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ - условно C₃) углеродными атомами [26]. Последние являются продуктами полимеризации $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$. Образование пропана, н-бутана, пентана в газообразных продуктах растворения металлов дает основание полагать, что подобная полимеризация $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ происходит и на других металлах и приводит к образованию $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 - (\text{CH}_2)_n - \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ (где n=1-3, соответствующие фрагменты обозначим C₃, C₄, C₅). Последующее поверхностное гидрирование C₃, C₄ и C₅ приводит к наблюдаемым конечным продуктам. Образование пропилена и изобутана легко объясняется, если учесть известный эффект изомеризации парафиновых радикалов [27, 28]. Отсутствие рекомбинации H_{адс} с фрагментами C₁ и C₂ может быть объяснено снижением энергии адсорбции C₃, C₄ и C₅ по сравнению с C₁ и C₂ на одну мономерную группу. Следует отметить, что природа возникающих углеводородов зависит от кислотности среды. Так, в 0,5 М растворах HCl в этаноле и этиленгликоле при растворении цинка наблюдается выделение н-пентана. Повышение концентрации HCl на порядок приводит к образованию бутана. Очевидно, рост C_{H+} способствует повышению степени заполнения поверхности цинка адсорбированным водородом (θ_H). В анодной области увеличение θ_H с ростом C_{H+} обусловлено повышением скорости превращения промежуточных комплексов MeO_{адс}. Это ведет к ускорению обновления активных центров и процесса деструкции растворителя, одним из продуктов которого является H_{адс}. При катодной по-

ляризации и саморастворении увеличение θ_H дополнительно может быть вызвано ускорением восстановления сольватированных ионов водорода. Возрастание θ_H способствует гидрированию образующихся фрагментов $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 - (\text{CH}_2)_n - \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ в условиях латеральной диффузии и снижению степени полимеризации.

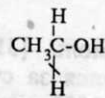
Интересно, что в процессе ионизации титана в этанольных и этиленгликолевых растворах HCl, помимо выделения углеводородов, образуется CO₂ (табл.3). Наличие диоксида углерода весьма существенно, т.к. качественно природа продуктов не зависит от характера поляризации. Это исключает электрохимическое превращение адсорбированных молекул растворителя. Дело в том, что углеводороды могут быть продуктами восстановления спирта, а CO₂ - следствием его окисления. Трудно предположить, что эти взаимоисключающие процессы протекают при одном потенциале, причем независимо от характера поляризации электрода.

Снижение температуры при одновременном введении в этиленгликолевые растворы HCl фтороводорода, известного эффективного активатора растворения титана, ведет к выделению только CO₂ (помимо H₂). Дело в том, что фтороводород сдвигает потенциал титана в отрицательную сторону, благоприятствуя тем самым образованию гидридов. Повышение энергии связи Ti-H затрудняет поверхностную миграцию адсорбированного водорода и связанные с ним процессы.

Типичная хроматограмма газообразных продуктов растворения железа в спиртовых растворах HCl показана на рис.3, а ячейка, используемая для их сбора, на рис.4.

Суммарные уравнения реакций химического растворения металлов в кислых спиртовых средах с учетом образования указанных выше газообразных продуктов приведены в табл.4. Возможность их протекания подтверждена термодинамическими расчетами по суммарным уравнениям (ΔG⁰ < 0) и по отдельным стадиям.

В частности, в стадии (12) разрываются 3 связи C-H и одна C-C и образуются 3 связи Zn-H и 5 связей Zn-C. Энергия разрыва связи C-H, по данным [29], в



менее 368 кДж/моль, а в



- 331-332 кДж/моль, т.е. в среднем 350 кДж/моль. Энергия разрыва C-C связи в CH₃COCH₃ составляет 289 кДж/моль, а в CH₃CHO - 284 кДж/моль. Отсюда энергия разрываемых связей (без учета их ослабления за счет адсорбции) равна 1334 кДж/моль. Энергия связи Zn-H равна 234 кДж/моль [30], а Zn-C - в

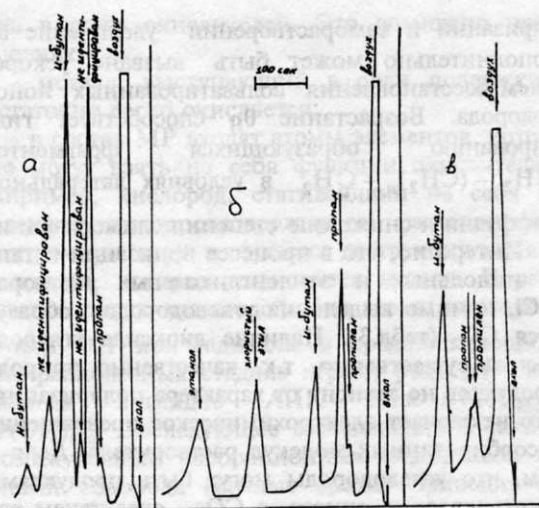


Рис. 3. Хроматограмма смеси газов, полученных при анодной поляризации железа армо ($\Delta E = 0,2$ В от компромиссного потенциала), 3М спиртовые растворы HCl, 50°: а - метанол, б - этанол, в - этиленгликоль. Носитель - водород, детектор по теплопроводности, скорость газа - 30 мл/мин, наполнитель - порapak Q, температура термостата 100°, колонка из нержавеющей стали, 1 м.

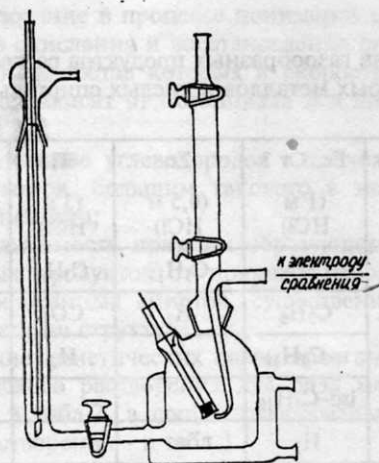


Рис. 4. Ячейка для сбора газообразных продуктов растворения металлов в кислых спиртовых средах.

Таблица 4.

Значения ΔG^0 суммарных реакций химического растворения некоторых металлов в расчете на 1 моль металла (спиртовые и водные растворы HCl)

Уравнения реакции	$-\Delta G^0$, кДж/моль
1. $4Fe + 4H^+ + 4CH_3OH \rightarrow 4Fe^{2+} + 4OH^- + 3H_2 + C_4H_{10}$	78,2
2. $2Fe + 2H^+ + 2C_2H_5OH \rightarrow 2Fe^{2+} + 2OH^- + H_2 + C_4H_{10}$	73,3
3. $4Fe + 4H^+ + 2C_2H_4(OH)_2 \rightarrow 4Fe^{2+} + 4OH^- + H_2 + C_4H_{10}$	86,2
4. $3Fe + 3H^+ + 3CH_3OH \rightarrow 3Fe^{2+} + 3OH^- + 2H_2 + C_3H_8$	81,1
5. $3Fe + 3H^+ + 3C_2H_5OH \rightarrow 3Fe^{2+} + 3OH^- + 3H_2 + 2C_3H_6$	23,0
6. $5Zn + 5H^+ + 5C_2H_5OH \rightarrow 5Zn^{2+} + 5OH^- + 3H_2 + 2C_5H_{12}$	130,0
7. $10Zn + 10H^+ + 5C_2H_4(OH)_2 \rightarrow 10Zn^{2+} + 10OH^- + 3H_2 + 2C_5H_{12}$	144,0
8. $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$	146,9
9. $6Ti + 12C_2H_4(OH)_2 + 18H^+ + 2H \rightarrow 6Ti^{3+} + 18H_2O + 3CO_2 + 7C_3H_8$	803,58
10. $2Ti + 8C_2H_5OH + 6H^+ \rightarrow 2Ti^{3+} + 6H_2O + CO_2 + H_2 + 5C_3H_8$	814,9
11. $Ti + 3H^+ \rightarrow Ti^{3+} + 3/2H_2$	350,0

среднем 160 кДж/моль [31]. Следовательно, энергия, выделяющаяся за счет возникновения новых связей, равна 1502 кДж/моль. Выигрыш в энергии составляет 168 кДж/моль. Аналогичные результаты получены и для других металлов. Таким образом, подобные процессы деструкции хемосорбированных на металлах спиртов и обусловленное этим химическое растворение металлов термодинамически оправданы. Возможность деструкции молекул воды рассмотрена в [32]. На примере диметилсульфоксида показано химическое превращение хемосорбированного апротонного растворителя [33].

Важным критерием химического растворения металлов является эффект влияния концентрации ингибитора, который наблюдается как в водных [34], так и в спиртовых растворах. Он позволяет в случае подходящих объектов показать, что электрохимическая и химическая ионизация происходят на активных центрах с различной энергетической активностью (рис. 5). В силу этого малые добавки ингибитора $((1-10) \cdot 10^{-3}$ г/л) могут существенно затормаживать химическое растворение металла и, напротив, стимулировать анодную ионизацию. Большие - (1-10 г/л), в свою очередь, тормозят электрохимическое растворение. Значительно мень-

ше их вклад в снижение величины i_x , т.к. уже малые количества замедлителя вытесняют с соответствующих активных центров активатор процесса (хемосорбированные молекулы растворителя). Это же позволяет показать, что количество активных центров с величиной $\Delta G_{\text{адс}}$, достаточной для необратимой хемосорбции растворителя, сравнительно мало, но их роль весьма существенна.

Введение воды в спиртовые кислые среды снижает скорость химического растворения металла и в достаточно обводненных растворах последнее имеет место лишь в области катодных потенциалов, как это видно на рис. 6 для цинка.

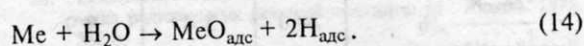
Нанесение на поверхность цинка каталитически активных металлов (никель, платина), наоборот, увеличивает скорость химического растворения, особенно сильно в водных растворах (рис. 7).

Можно полагать, что это происходит либо за счет работы возникающих гальванопар, либо вследствие интенсификации деструкции хемосорбированных молекул растворителя на каталитически активных примесях. Решить эту дилемму позволило исследование работы локальных коррозионных элементов на моделях из электродов с соотношением площадей 1:1 и расстоянием между электродами 0,1 и 0,05 мм, которое дало возможность рассчитать их вклад в общие потери цинка (табл.5). Генерируемый гальванопарами ток сопоставлен со скоростью

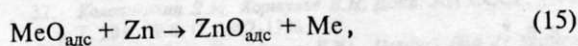
растворения цинка, имеющего пористые покрытия никеля (Zn(Ni)) или платины (Zn(Pt)).

Из табл.5 следует, что в этиленгликолевых растворах HCl вклад локальных элементов в общее количество перешедшего в раствор цинка в присутствии никелевого и платинового пористых покрытий не превышает 10%, а в этанольных средах снижается до 3,2 - 3,4%. В то же время в водных средах этот вклад увеличивается до 24% для никелевого покрытия и до 70% - для платинового.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют в пользу облегчения деструкции адсорбированных молекул растворителя на каталитически активных металлах (Me), нанесенных на поверхность цинка:



Далее следует процесс латеральной диффузии $\text{O}_{\text{адс}}$ по поверхности, который достигает активного центра на цинке с последующим взаимодействием:



которое следует рассматривать как бимолекулярную реакцию с активным центром.

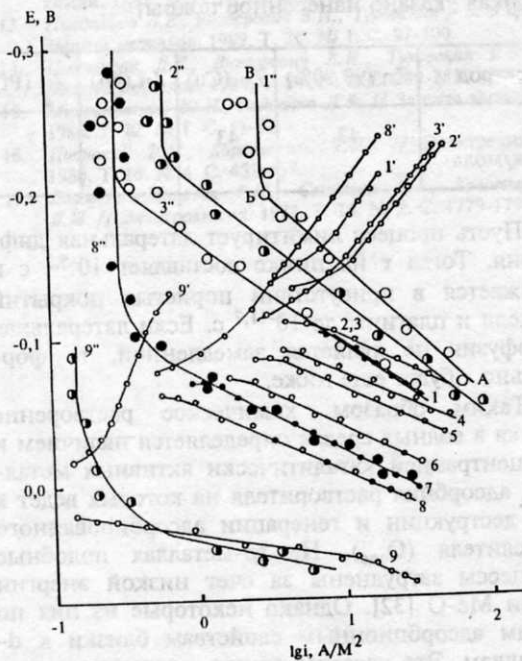


Рис. 5. Анодные (1-9) и катодные (1'-3', 8', 9') поляризационные кривые и скорость растворения стали X18Ni10T (1''- 3'', 8'', 9''), по данным гравиметрических измерений. Концентрация ингибитора (ПКУ-М) г/л: 1, 1', 1'' - ингибитор отсутствует, 2, 2', 2'' - 0,01; 3, 3', 3'' - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 1,0; 6 - 4,0; 7 - 7,0; 8, 8', 8'' - 10,0; 9, 9', 9'' - 10 г/л ПКУ-М+1 г/л KJ. Раствор - 250 г/л H₂SO₄, 50 г/л NaCl, 80°.

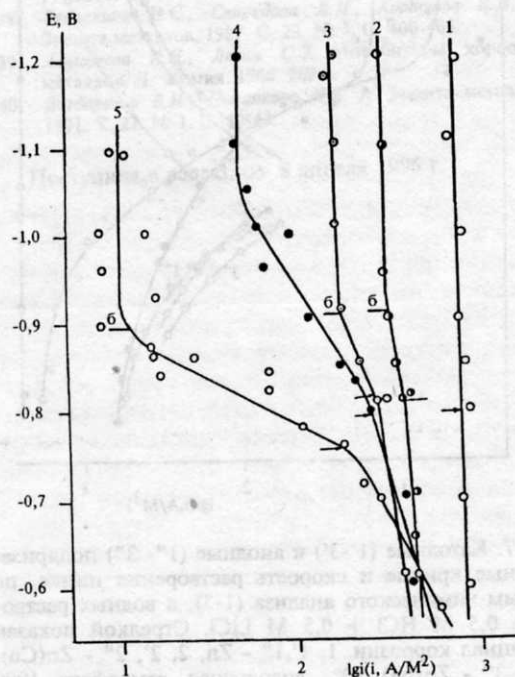


Рис. 6. Влияние добавок воды на скорость растворения цинка в этанольном растворе 0,5 M HCl + 0,5 M LiCl. C_{H₂O}, %: 1 - 10, 2 - 20, 3 - 30, 4 - 50, 5 - 80. Стрелкой показан E_{кор}. 6 - характеризует потенциал электрода, ниже которого скорость процесса не зависит от E.

Таблица 5.

Влияние гальванопар на скорость растворения цинка (i , А/см²), покрытого каталитически активными металлами (Ni, Pt), в 0,5 М растворах HCl при 20°C

Растворитель	Вода	Этанол	Этиленгликоль
Zn-Pt, i , А/см ²	0,200	0,0090	0,006
Zn-Ni, i , А/см ²	0,060	0,0085	0,007
Zn(Ni), i , А/см ²	0,250	0,250	0,070
Zn(Pt), i , А/см ²	0,282	0,280	0,088
$\frac{i_{Zn-Ni}}{i_{Zn(Ni)}}, \%$	24,0	3,4	9,9
$\frac{i_{Zn-Pt}}{i_{Zn(Pt)}}, \%$	70,0	3,2	6,8

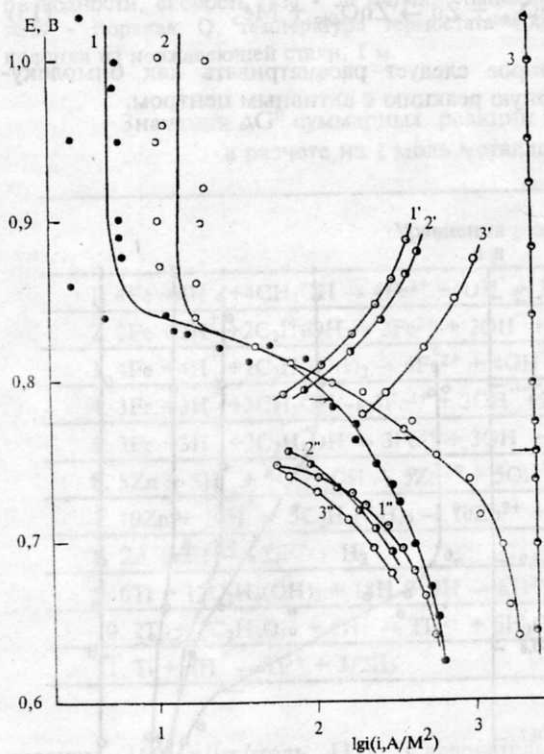


Рис. 7. Катодные (1'-3') и анодные (1''- 3'') поляризационные кривые и скорость растворения цинка, по данным химического анализа (1-3), в водных растворах с 0,5 М HCl + 0,5 М LiCl. Стрелкой показан потенциал коррозии. 1, 1', 1'' - Zn, 2, 2', 2'' - Zn(Cu), 3, 3', 3'' - Zn(Ni). 20°, водородная атмосфера, 1000 об/мин.

Следует отметить, что возможность реализации предложенного механизма химического растворения цинка в присутствии каталитически активных металлов определяется временем

удерживания (τ) кислорода адсорбционным центром и скоростью его электрохимического восстановления:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_m/RT) \quad [35], \quad (16)$$

где τ_0 - период нормальных к поверхности колебаний адсорбированных частиц ($10^{-11} - 10^{-13}$ с) [35]. Энергия активации поверхностной миграции E_m при степени заполнения, близкой к 0 или независимой от θ , составляет 0,1 - 0,8 теплоты адсорбции ΔH_a [36], т.е. $E_m / \Delta H_a = 0,1 - 0,8$. Для кислорода $E_m / \Delta H_a$ близко к 0,2 - 0,3 [37]. Теплота адсорбции $O_{адс}$ в первом приближении, складывается из двух величин: 1) разности энергии связи Zn-O и Me-O, что составляет порядка 90 кДж/моль; 2) дополнительного члена, представляющего собой разность между энергией, отвечающей точке пересечения потенциальных кривых $O_{адс}$ на цинке и более электроположительном металле, и энергией минимума кривой $O_{адс}$ на цинке. Пусть последняя составляет 20 кДж/моль [38]. Тогда E_m близка к 27 кДж/моль и время удерживания θ на активном центре составляет $10^{-8} - 10^{-9}$ с.

Достаточно надежная оценка θ сделана на основе экспериментальных данных. Посредством уравнения Аррениуса получена энергия активации растворения цинка (E_a) в водном растворе в области независимости скорости процесса от потенциала и температур 20-60°C. В скобках указано нанесенное покрытие:

Электрод	Zn (99,90%)	Zn (Cu)	Zn (Ni)	Zn (Pt)
E_a , кДж/моль	43	43	7	7

Пусть процесс лимитирует латеральная диффузия. Тогда τ на цинке составляет $10^{-5,3}$ с и снижается в присутствии пористых покрытий никеля и платины до $10^{-11,7}$ с. Если латеральная диффузия не является замедленной, то формально τ будет еще ниже.

Таким образом, химическое растворение цинка в водных средах определяется наличием и концентрацией каталитически активных металлов, адсорбция растворителя на которых ведет к его деструкции и генерации адсорбированного окислителя ($O_{адс}$). На sp-металлах подобные процессы затруднены за счет низкой энергии связи Me-O [32]. Однако некоторые из них по своим адсорбционным свойствам близки к d-металлам. Это касается цинка, вследствие чего - высокая ингибирующая способность одних и тех же веществ (например, аминов) при коррозии железа и цинка в кислых средах [39].

Возможность образования адсорбционного промежуточного комплекса $MeO_{адс}$ определяется не только энергией связи Me-O, но в значительной степени - природой хемосорбированного растворителя. Деструкция этанола и этилен-

гликоля с образованием $\text{MeO}_{\text{адс}}$ протекает со значительной скоростью непосредственно на цинке, в то время как для молекул воды процесс весьма заторможен и резко интенсифицируется в присутствии каталитически активных металлов. Качественно подобная картина наблюдается в спиртовых средах и на других изученных металлах [40].

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыганкова Л.Е. Роль сольвофильности в кинетике ионизации ряда металлов в спиртовых средах: Автореф. дис. д-ра хим. наук. М., 1990. 48 с.
2. Вигдорович В.И. Электродные процессы и коррозия железа и сталей в спиртовых средах: Автореф. дис. д-ра хим. наук. М., 1990. 47 с.
3. Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 3. С. 422-425.
4. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 1. С. 7-12.
5. Княжева В.М. Электрохимическое поведение хрома: Дис. канд. хим. наук. М., 1958. 157 с.
6. Пеню Г.Г., Косаковская З.Я., Ботнева А.П. и др. // Защита металлов. 1968. Т. 4. № 4. С. 444-448.
7. Княжева В.М., Сумарокова И.С., Колотыркин Я.М. и др. // Защита металлов. 1966. Т. 2. № 6. С. 628-635.
8. Колотыркин Я.М., Агладзе Т.Р. О химическом растворении марганца // Защита металлов. 1968. Т. 4. № 6. С. 721-724.
9. Агладзе Т.Р. Изучение электрохимического поведения марганца в водных электролитах: Дис. канд. хим. наук. М., 1969. 140 с.
10. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 436-438.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Ж. прикладной химии. 1978. Т. 51. № 8. С. 1877-1878.
12. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Ж. физической химии. 1981. Т. 55. № 10. С. 2464-2468.
13. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Туровская Р.В. и др. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 1. С. 97-100.
14. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Туровская Р.В. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 280-283.
15. Михайловский Ю.Н., Гайсенко Л.В. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 1. С. 11-18.
16. Ционский В.М., Коркашвили Т.Ш. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 4. С. 451-457.
17. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 2. С. 1779-1798.
18. Пономаренко Т.Т., Цинман А.И., Палатник Л.С. Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 4. С. 815-818.
19. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. // Химия и химическая технология. 1978. Т. 21. № 8. С. 1187-1191.
20. Цыганкова Л.Е., Зубрева Н.П. // Ж. прикладной химии. 1978. Т. 51. № 10. С. 2249-2253.
21. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 9. С. 1430-1436.
22. Подловченко Б.И., Петрий О.А., Фрумкин А.Н. Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 2. С. 379-382.
23. Петрий О.А., Подловченко Б.И., Фрумкин А.Н. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ. 1968. Т. 2. С. 196-229.
24. Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 11. С. 1942-1955.
25. Казаринов В.Е., Тысячная Г.Я. // Электрохимия. 1971. Т. 7. № 10. С. 1552-1557.
26. Мичри А.А., Пшеничников А.Г., Бурштейн Р.Х. // Электрохимия. 1972. Т. 8. № 2. С. 226-229.
27. Степухович А.Д., Бабаян В.И. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1610-1626.
28. Степухович А.Д., Улицкий В.А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М.: Химия. 1975. 256 с.
29. Веденев В.И. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 215 с.
30. Делакхей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967. 351 с.
31. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир, 1984. 288 с.
32. Колотыркин Я.М., Кориунов В.Н. Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 6. С. 1392-1396.
33. Сафонов В.А., Комиссаров Л.Ю., Петрий О.А. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 2. С. 212-215.
34. Давыдова Г.Ф., Вигдорович В.И. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 5. С. 574-578.
35. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир. 1969. 452 с.
36. Розинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.: Изд-во АН СССР. 643 с.
37. Gomer V.P. J. of physical Chemistry. 1958. V. 63. № 4. P. 468-474.
38. Захаркина Н.С., Свиридова Л.Н., Коршунов В.Н. // Защита металлов. 1987. С. 23. № 3. С. 400-405.
39. Алцыбева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия. 1968. 262 с.
40. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 40-43.

Поступила в редакцию 8 апреля 1996 г.