

УДК 547.785.5:620.197.3

Маковой Г. Л., Королева В. Р., Курмакова И. Н.,
Новикова Е. М.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОЙ ПАССИВАЦИИ НИКЕЛЯ
В РАСТВОРЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ
2-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА**

Известно, что перенапряжение водорода в кислых средах растет с увеличением концентрации азотсодержащих гетероциклических соединений, длины углеводородных радикалов заместителей, а также числа заместителей [1-4]. Нами исследовано потенциодинамическим методом влияние концентрации, длины углеводородного радикала для 2-замещенных производных бензимидазола на анодную пассивацию никеля в 2 н. соляной кислоте. Синтез 2-алкилбензимидазолов осуществляли по методике [5]. Никель в растворах соляной кислоты активен [6]. Поляризационные кривые (0,33 мВ/с) снимали на потенциостате П-5848, в стеклянной

**Характеристики кривых катодной поляризации Ni
в хлоридном растворе с добавками 10⁻³ моль/л
бензимидазола (БИА) и 2-пропилбензимидазола (ПБИА)**

Характеристики	Теория		Эксперимент	
	замедленный разряд	замедленная рекомбинация	БИА	ПБИА
$\partial \lg i_{\text{в}}/\partial \text{pH}$	1,00	0,50	0,91	1,04
$-\partial \varphi_{\text{к}}/\partial \text{pH}$	0,118	0,059	0,085	0,117
$\partial \eta_{\text{н}}/\partial \text{pH}$	0,059	0	0,038	0,053

термостатированной трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод — никель, впрессованный во фторопласт, вспомогательный электрод — Pt-пластинка, электрод сравнения — насыщенный каломельный. Температуру поддерживали термостатом И-10 с точностью ±0,1°. Исследования проводили в деаэрированных азотом растворах, а также при естественной аэрации в интервале температуры 25–75°.

2-Алкилзамещенные бензимидазола являются эффективными ингибиторами катодного выделения водорода на никеле. С увеличением длины углеводородного радикала они сдвигают $\varphi_{\text{нор}}$ в область отрицательных потенциалов и увеличивают наклоны катодных поляризационных кривых. 2-Алкилзамещенные бензимидазола не оказывают существенного влияния на механизм катодного выделения водорода, что следует из анализа Tafel'евых участков катодных поляризационных кривых, снятых на никелевом электроде в фоновых электролитах $x\text{HCl} + y\text{KCl}$ ($x + y = 1$ н.), $0 \leq \text{pH} \leq 2$ без добавок и с добавками этих ингибиторов при температуре 25°. Исследование механизма выделения водорода на никеле проводили по методике [7-8].

Из полученных данных (таблица) можно сделать вывод, что механизм выделения водорода на никеле в присутствии бензимидазола и 2-пропилбензимидазола приближается по характеристикам к замедленному разряду.

Бензимидазол и 2-алкилзамещенные бензимидазола вызывают пассивацию никеля. Необходимая для этого минимальная концентрация зависит от длины углеводородного радикала (рис. 1).

Пассивирующая концентрация добавок в деаэрированных растворах 2 н. соляной кислоты (ммоль/л): бензимидазол — 8; 2-метилбензимидазол — 7; 2-этилбензимидазол — 6,5; 2-пропилбензимидазол — 6; 2-гептил-

бензимидазол — 1; 2-октилбензимидазол — 0,2. В растворах, содержащих растворенный кислород, никель пассивируется при более высокой концентрации добавок. Очевидно, кислород взаимодействует с производными бензимидазола в условиях эксперимента [9].

С ростом концентрации 2-амилбензимидазола (рис. 2) возможность пассивации никеля исчезает и при концентрации $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л на анодных кривых наблюдается кажущийся предельный анодный ток; а на катодных — увеличение наклона тафельных участков. Такая тенденция

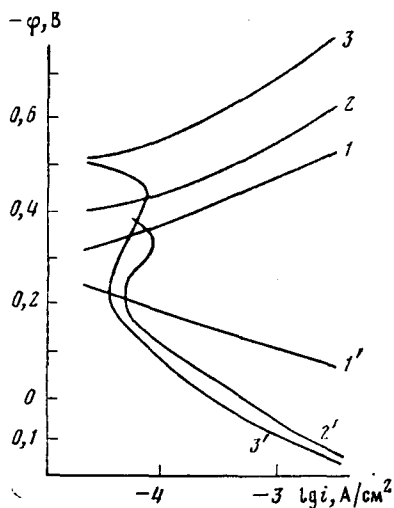


Рис. 1

Рис. 1. Потенциодинамические катодные (1–3) и анодные (1'–3') поляризационные кривые никели в деаэрированных растворах 2 н. соляной кислоты без добавок (1, 1') и с добавками 2,3 ммоль/л 2-гептилбензимидазола (2, 2') и 0,9 ммоль/л 2-октилбензимидазола (3, 3')

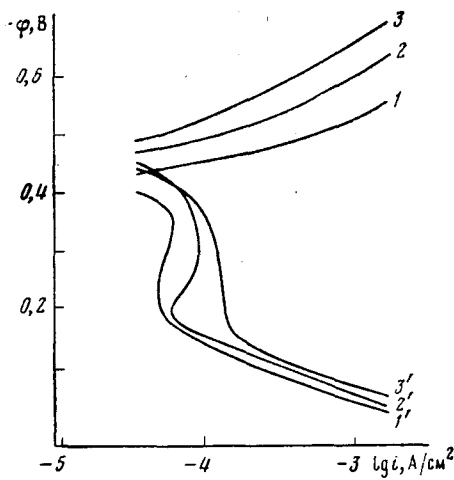


Рис. 2

Рис. 2. Влияние концентрации 2-амилбензимидазола (ммоль/л) на катодную (1–3) и анодную (1'–3') поляризацию никеля в деаэрированной 2 н. НСl: 1', 1–2,7; 2', 2–10; 3', 3–16

наблюдается и для остальных исследованных нами 2-алкилзамещенных бензимидазола.

При повышении температуры в интервале 25–75° никель пассивируется исследованными добавками, однако критический потенциал пассивации ($\varphi_{кр}$) становится положительнее, а критический ток пассивации ($i_{кр}$) возрастает.

Итак, бензимидазол и его 2-замещенные вызывают пассивацию никелевого электрода в 2 н. соляной кислоте. Их эффективность с ростом длины алкильного радикала возрастает, а оптимальные концентрации зависят от длины углеводородного радикала и наличия в растворе растворенного кислорода. Пассивацию вызывает образование устойчивых поверхностных комплексных соединений никеля с бензимидазолом и его 2-алкилзамещенными [10]. Увеличение пассивирующей способности с ростом длины углеводородного радикала, очевидно, связано с ростом π-электронной плотности на атомах азота имидазольного кольца с введением в него 2-алкилзаместителей, а также усилением экранирующего эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ларькин Б. М., Розенфельд И. Л. Защита металлов, 1981, т. 17, № 6, с. 692.
2. Пономаренко В. И., Новачек Л. А., Федоров Ю. В. Защита металлов, 1980, т. 16, № 5, с. 615.
3. Де Филиппо Д. Защита металлов, 1981, т. 17, № 6, с. 682.
4. Решетников С. М., Круткина Г. Г., Макарова Л. Л., Ионов Л. Б. Защита металлов, 1981, т. 17, № 3, с. 343.
5. Вагнер Е., Миллет Д. Синтез органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, 655 с.

6. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Metallургия, 1976, 310 с.
7. Решетников С. М. Ингибирование кислотной коррозии металлов. Ижевск: Удмуртия, 1980, 128 с.
8. Решетников С. М. Защита металлов, 1981, т. 17, № 3, с. 341.
9. Артеменко М. В., Чистякова Е. А., Слюсаренко К. Ф. — Ж. неорганической химии, 1969, т. 14, № 7, с. 1847.
10. Шиппер Э., Дэй А. Имидазолы и конденсированные имидазолы. — В кн.: Гетероциклические соединения / Под ред. Эльдерфильда Р. М.: 1961, гл. 4, с. 161.

Черниговский филиал
Киевского политехнического
института

Поступила в редакцию
21.IX.1981

УДК 620.197.3

Решетников С. М., Макарова Л. Л., Плетнев М. А.,
Ионов Л. Б.

ФЕНИЛАРСОНОВАЯ КИСЛОТА КАК ИНГИБИТОР КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ

Различные органические соединения мышьяка не нашли практического применения как ингибиторы кислотной коррозии в связи с их повышенной токсичностью [1–5]. Фениларсоновая кислота (ФАК) является одним из наименее токсичных соединений мышьяка [6]¹ и известна как ингибитор коррозии стали [7] и титана [8] в кислых средах. В настоящем сообщении представлены результаты изучения ФАК как ингибитора реакции выделения водорода при катодной поляризации никеля.

Катодные поляризационные кривые никеля высокой чистоты (99,99%) снимали с помощью потенциостата в атмосфере водорода по методике, описанной ранее [9]. Фоновый электролит — кислые хлоридные или сульфатные растворы (HCl+KCl; H₂SO₄+K₂SO₄) при концентрации аниона 1 н. интервал рН от 0 до 2,0.

На рисунке представлены катодные поляризационные кривые никелевого электрода при рН=0,3 и различных концентрациях ФАК. (Значения потенциалов на рисунке и в тексте даны по н.в.э.) Можно видеть, что добавки ФАК увеличивают перенапряжение катодного выделения водорода η_n и несколько искажают тафелевские участки поляризационных кривых. При малых поляризациях тафелевский наклон b_k несколько возрастает. Однако с ростом перенапряжения величина b_k снижается и достигает значений, характерных для раствора фона. Для расчета количественного влияния ФАК на катодный процесс с помощью поляризационных измерений определяли плотность катодного тока i_k при потенциале $E_k = -0,4$ В и катодный потенциал E_k при $i_k = 10^{-3}$ А/см². Далее при указанных значениях i_k и E_k рассчитывали величину $b_k = \partial E_k / \partial \lg i_k$; зависимость E_k и η_n от концентрации ионов водорода $\partial E_k / \partial \text{pH}$ и $\partial \eta_n / \partial \text{pH}$; порядки катодной реакции по ионам водорода $n = -\partial \lg i_k / \partial \text{pH}$ и по ингибитору $\partial \lg i_k / \partial \lg [\text{ФАК}]$ а также эффективность ФАК как ингибитора $\gamma = i_{k, \text{фон}} / i_{k, \text{инг}}$ ($i_{k, \text{фон}}$, $i_{k, \text{инг}}$ — плотности катодного тока в отсутствие ингибитора и в его присутствии соответственно).

Для определения замедленной стадии катодного процесса в растворе фона и в присутствии ФАК были рассчитаны производные, численные значения которых позволяют судить о механизме выделения водорода в ингибированных средах [10–11]. Кинетические характеристики, полученные на основании экспериментальных данных и рассчитанные для двух основных механизмов катодного выделения водорода, приведены в таблице.

¹ Это еще не означает возможности практического использования, так что сообщение представляет преимущественно теоретический интерес. (Прим. редакции).