

УДК 541.13

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИК-СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ АПРОТОННЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В МЕТАНОЛЕ И ВОДЕ

© 2000 С.М.Кийко, А.Е.Михайлова, В.В.Уржунцева, Ю.Н.Суров

С использованием пленочной тонкослойной кюветы были исследованы ИК-спектры в области валентных колебаний групп ОН, СN и СО растворов ацетона, ацетонитрила, диметилсульфоксида и гексаметилфосфортриамида в метаноле во всей области составов.

Гидроксилсодержащие растворители относятся к наиболее сложным объектам физической химии растворов неэлектролитов. Наличие Н-связи между их молекулами, характеризующейся широким энергетическим спектром, а также отсутствие центральной симметрии при ее образовании затрудняет интерпретацию получаемых экспериментальных данных, с одной стороны, и теоретическое предсказание их свойств, с другой.

Самым неудобным в этом плане веществом является вода, молекула которой способна образовывать до четырех Н-связей. При этом энергия Н-связи в чистой воде изменяется в таких широких пределах, что полоса валентных колебаний группы ОН воды в ИК спектрах имеет ширину порядка  $600-650 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае интерпретация получаемых спектров и отнесение соответствующих составляющих сложных полос является трудной и часто неразрешимой задачей.

Ранее нами были изучены ИК-спектры растворов целого ряда апротонных, не образующих Н-связей в чистом состоянии, органических веществ в воде и растворы этих водно-органических смесей в  $\text{CCl}_4$  [1,2]. Получены частично разрешенные полосы валентных колебаний групп ОН воды, из которых было выделено три их составляющие, отнесение которых является спорным. Для выяснения этого вопроса в данной работе предположено воду заменить простейшим спиртом – метанолом. При этом спирт рассматривается как метил-замещенная вода с вытекающей отсюда невозможностью, в отличие от воды, образовывать за счет Н-связей сольваты состава  $\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{L}$  (где L – молекула апротонного компонента).

Целью данной работы является исследование ИК спектров смесей ацетонитрила (АН), ацетона (АЦ), диметилсульфоксида (ДМСО) и гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) с метанолом в интервале концентраций от чистого метанола до чистого органического компонента (до 13 растворов при температуре  $298 \pm 2 \text{ K}$ ).

Эксперимент и последующая обработка полученных результатов проводились по методике, описанной ранее [1].

## Обсуждение результатов

Полученные и обработанные как описано ранее [1] спектры в области валентных колебаний групп-ОН метанола и групп СN и СО АН и АЦ, приведены на рисунках 1-6. Полосы валентных колебаний групп РО и SO ГМФТА и ДМСО выделить не удалось из-за поглощения материала кюветы ( $\text{CaF}_2$ ).

В работах [1,2] приведены аналогичные зависимости для смесей воды с этими же апротонными растворителями.

В смесях метанола с АН и АЦ, веществами со значениями донорного числа (DN) меньше 20, наблюдаются асимметричные полосы валентных колебаний групп ОН метанола при его содержании менее 50 мольных процентов. При этом эти полосы сложные и состоят из двух составляющих. При возрастании содержания метанола в этих системах эта полоса становится симметричной и уширяется только в низкочастотную область спектра.

Для смесей  $\text{CH}_3\text{OH}$  с ДМСО и ГМФТА, веществами с  $\text{DN} > 20$ , наблюдаются симметричные полосы валентных колебаний групп ОН спирта независимо от их состава. При возрастании содержания спирта в этих системах уширение полос валентных колебаний групп ОН происходит практически симметрично как в низко-, так и в высокочастотную область.

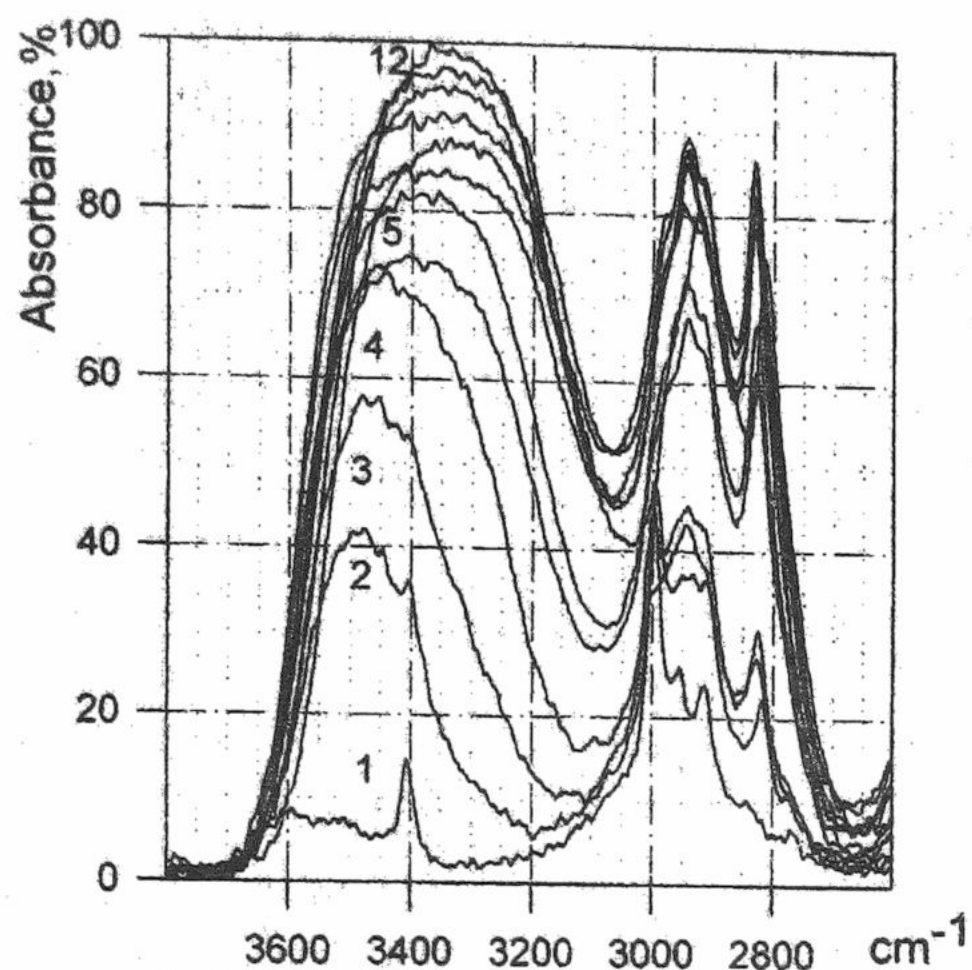


Рис.1. Фрагмент ИК-спектра в области частот валентных колебаний группы ОН метанола в системе АЦ-МеОН: 1 - АЦ; 2 - 0.9207; 3 - 0.8317; 4 - 0.6892; 5 - 0.5589; 6 - 0.4515; 7 - 0.3563; 8 - 0.2657; 9 - 0.1823; 10 - 0.1216; 11 - 0.0434 м.д. АЦ; 12 - МеОН.

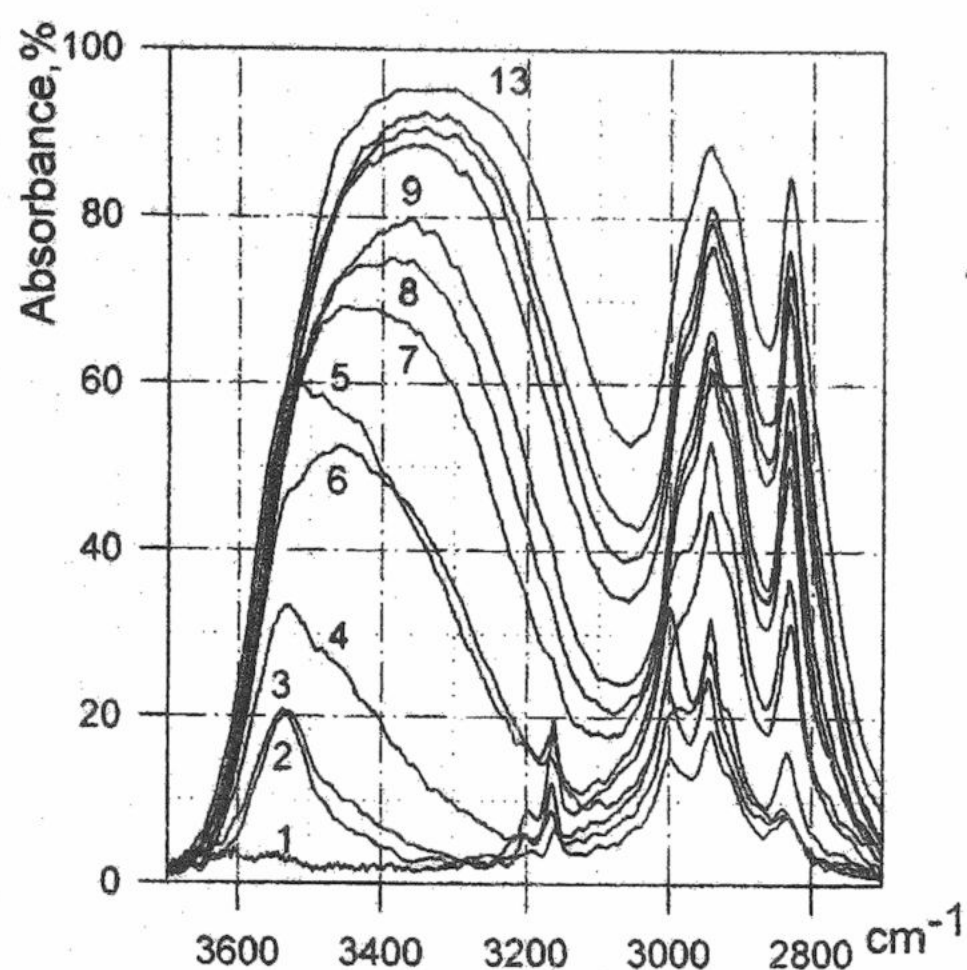


Рис.2. Фрагмент ИК-спектра в области частот валентных колебаний группы ОН метанола в системе АН - МеОН: 1 - АН; 2 - 0.9501; 3 - 0.9035; 4 - 0.802; 5 - 0.7001; 6 - 0.6014; 7 - 0.5016; 8 - 0.3983; 9 - 0.2978; 10 - 0.2001; 11 - 0.0984; 12 - 0.0484 м.д. АН; 13 - МеОН.

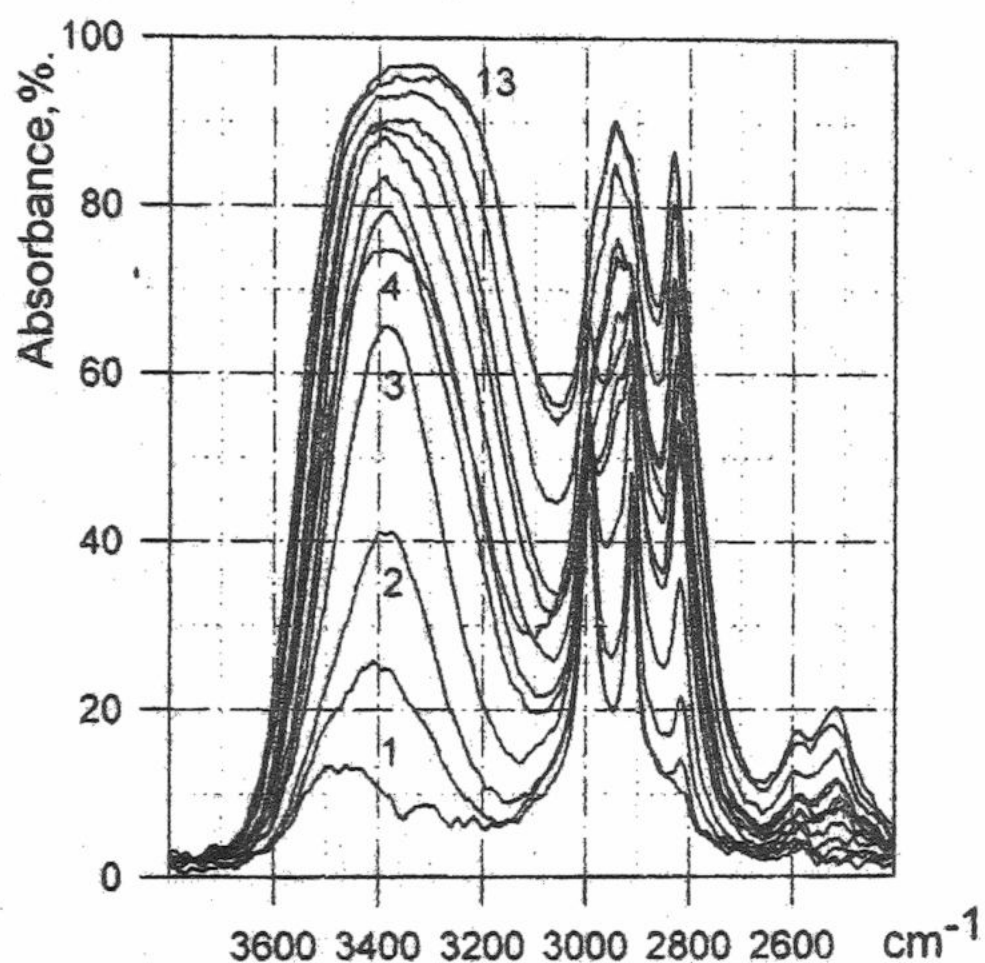


Рис.3. Фрагмент ИК-спектра в области частот валентных колебаний группы ОН метанола в системе ДМСО - МеОН: 1 - ДМСО; 2 - 0.9523; 3 - 0.9004; 4 - 0.8002; 5 - 0.6992; 6 - 0.5985; 7 - 0.5000; 8 - 0.4006; 9 - 0.2999; 10 - 0.1997; 11 - 0.1026; 12 - 0.0496 м.д. ДМСО; 13 - МеОН.

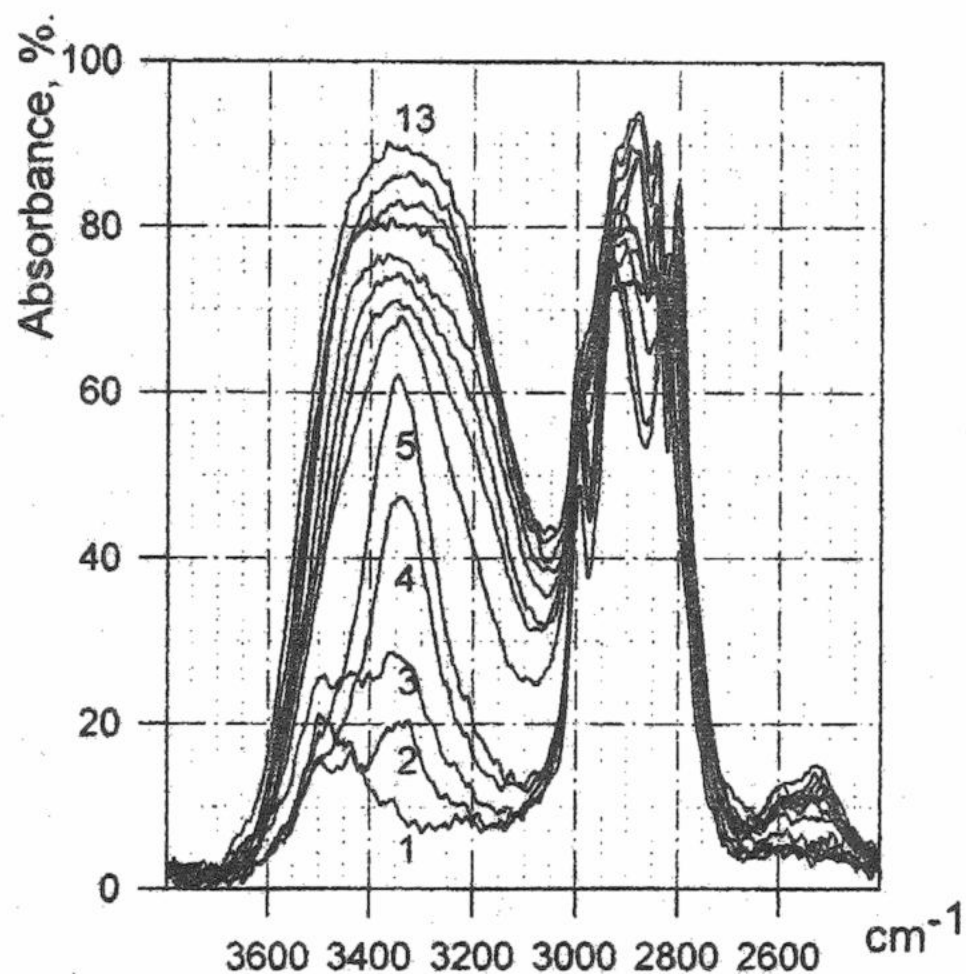


Рис.4. Фрагмент ИК-спектра в области частот валентных колебаний группы ОН метанола в системе ГМФТА - МеОН: 1 - ГМФТА; 2 - 0.9500; 3 - 0.8981; 4 - 0.8003; 5 - 0.6970; 6 - 0.5992; 7 - 0.4803; 8 - 0.3990; 9 - 0.3000; 10 - 0.1979; 11 - 0.1004; 12 - 0.0501 м.д. ГМФТА; 13 - МеОН.

Растворы этих же апротонных органических веществ в  $H_2O$  характеризуются более сложной полосой валентных колебаний групп ОН воды, состоящей, по крайней мере, из трех значительно перекрывающихся компонент. При этом было установлено, что положение максимума полос групп ОН как в случае  $CH_3OH$ , так и в случае  $H_2O$ , зависит от природы апротонного растворителя [3]. Исключение составляют только низкочастотные составляющие. Поскольку положение последних не зависит от природы апротонного компонента, то их следует отнести к группам ОН  $H_2O$  и  $CH_3OH$ , которые не участвуют в

образовании гетеромолекулярных ассоциатов. Однако, судя по их положению в спектре, они соответствуют группам ОН, входящим в самоассоциаты  $H_2O$  и спирта, так как находятся в низкочастотной части области проявления групп ОН в ИК-спектрах.

Поскольку положение остальных составляющих зависит от природы второго компонента, то будет вполне правомочным отнести их к колебаниям групп ОН спирта, участвующих в образовании гетероассоциатов, или же к колебаниям свободных групп ОН в среде апротонного компонента, который в данном случае выполняет роль псевдоинертного растворителя (влияние среды).

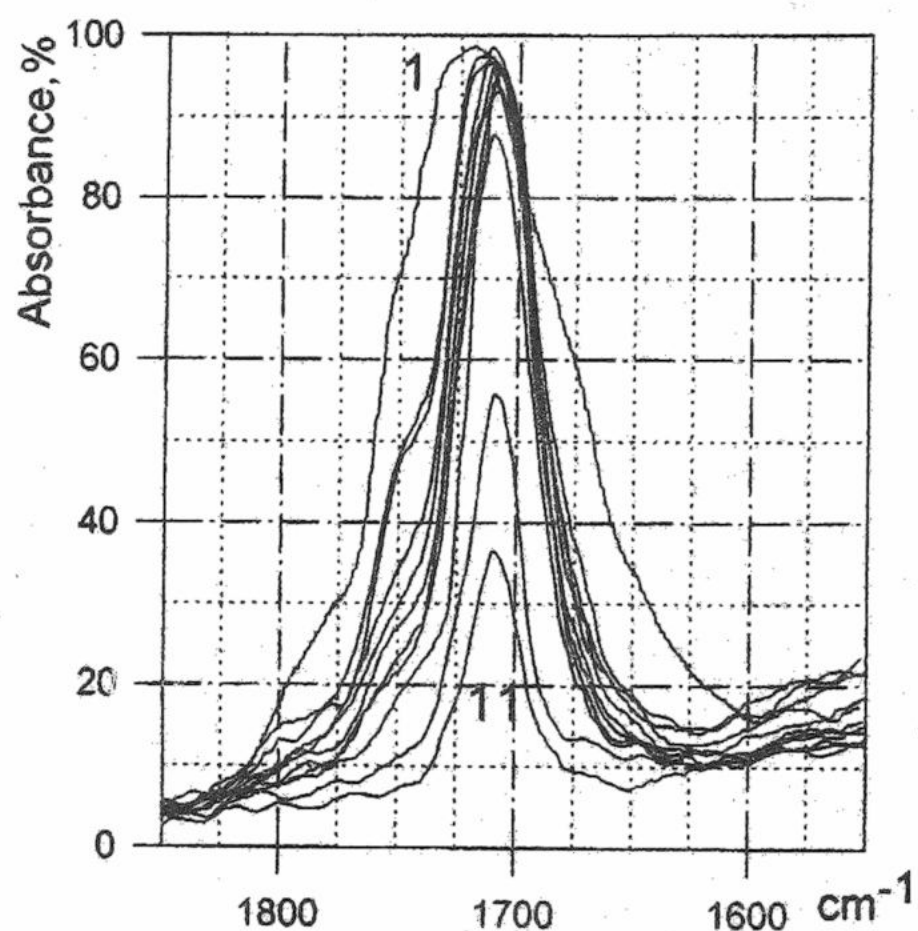


Рис.5. Фрагмент ИК-спектра в области частот валентных колебаний группы СО ацетона в системе АЦ – МеОН: 1 – АЦ; 2 – 0.9207; 3 – 0.8317; 4 – 0.6892; 5 – 0.5589; 6 – 0.4515; 7 – 0.3563; 8 – 0.2657; 9 – 0.1823; 10 – 0.1216; 11 – 0.0434 м.д. АЦ.

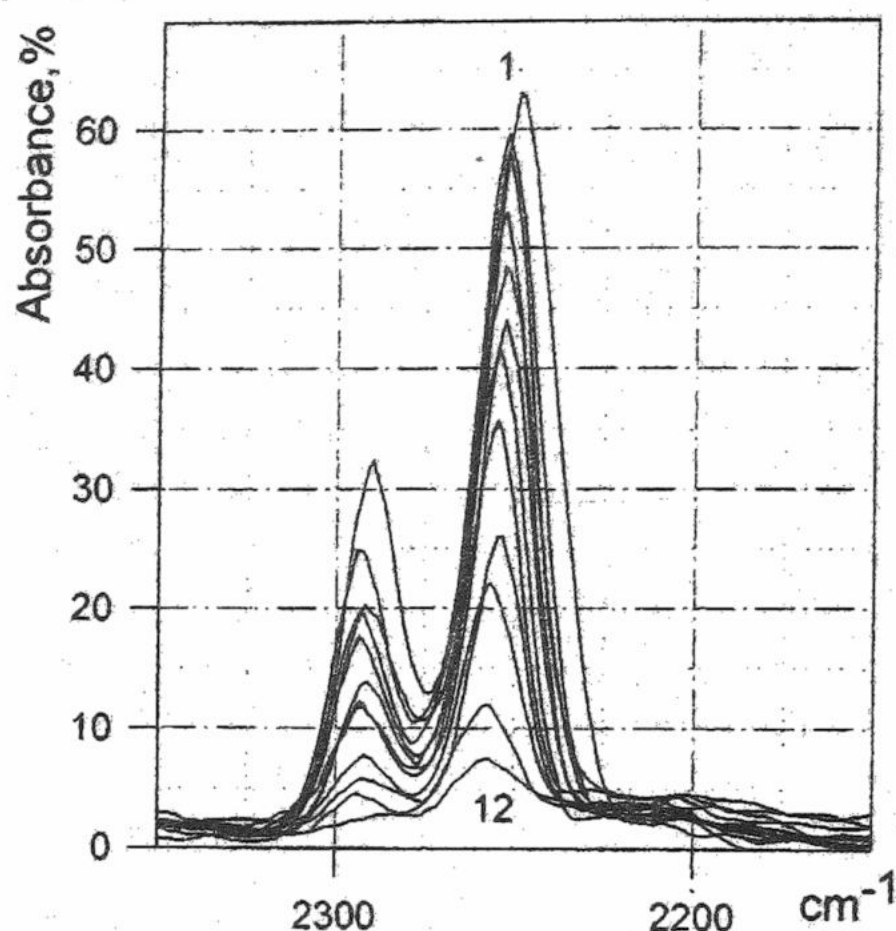


Рис.6. Фрагмент ИК-спектра в области частот валентных колебаний группы СN ацетонитрила в системе АН – МеОН: 1 – АН; 2 – 0.9501; 3 – 0.9035; 4 – 0.8020; 5 – 0.7001; 6 – 0.6014; 7 – 0.5016; 8 – 0.3983; 9 – 0.2978; 10 – 0.2001; 11 – 0.0984; 12 – 0.0484 м.д. АН.

В обоих случаях положение соответствующих максимумов должно зависеть от электронодонорных свойств апротонного органического компонента, по крайней мере при малых содержаниях  $CH_3OH$  и  $H_2O$ . Поскольку мерой электронодонорных свойств растворителя может служить значение его DN по Гутману, то должна наблюдаться корреляция между положением соответствующего максимума и значением DN органического компонента [4].

На рис.7 представлены две корреляционные зависимости для исследованных растворов на основе  $CH_3OH$  и полученных ранее данных для водных растворов [2], которые указывают на принадлежность соответствующих полос или отдельных их составляющих к одному семейству.

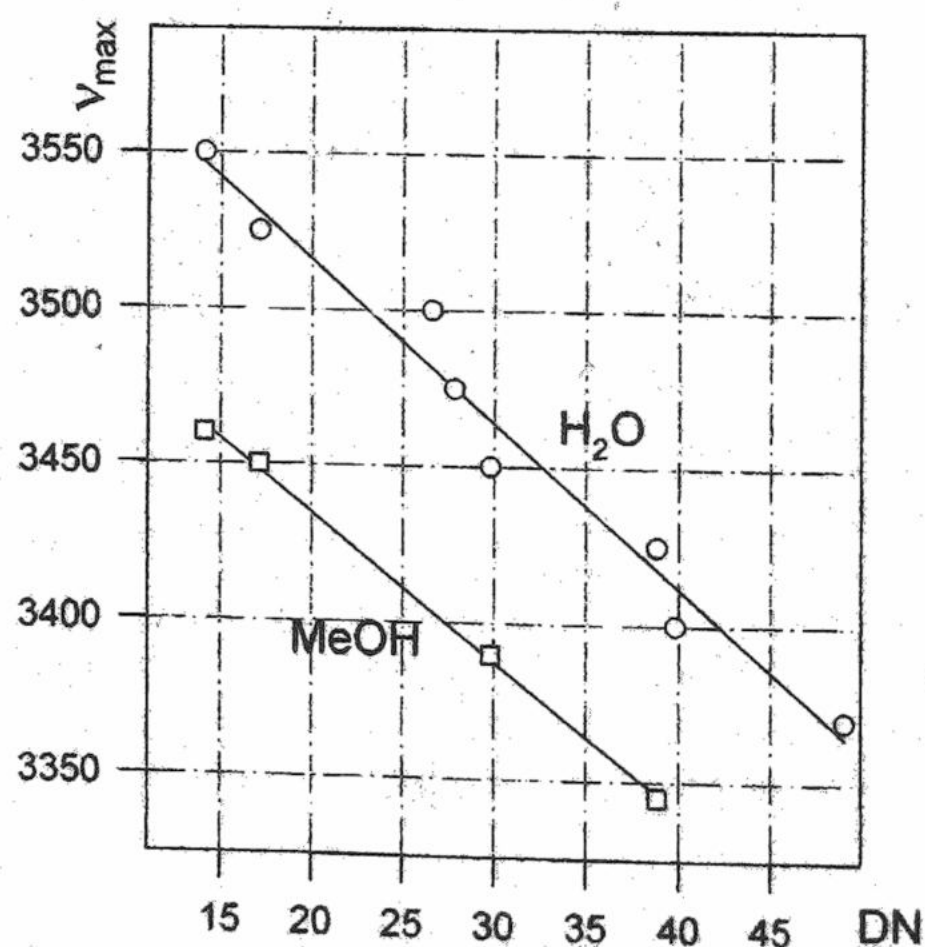


Рис.7. Зависимость  $\nu_{max}$  полосы валентных колебаний групп ОН от DN апротонного компонента при содержаниях воды и метанола в смесях до 40 мол.%.  
 На основании этого можно сделать вывод, что низкочастотные составляющие полосы валентных колебаний групп ОН с максимумом при  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$  в случае  $H_2O$ , и при  $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$  в случае  $CH_3OH$ , положение которых не зависит от DN протоноакцептора, относятся к колебаниям групп ОН  $H_2O$  и  $CH_3OH$  в гомоассоциатах. В случае воды – это колебание групп ОН, входящих в трехмерную сетку ее Н-связей. Тогда среднечастотные

составляющие полосы валентных колебаний групп ОН воды и индивидуальные полосы в случае  $\text{CH}_3\text{OH}$  соответствуют группам ОН воды и спирта в гетероассоциатах. При этом следует заметить, что группы ОН, входящие в гетероассоциаты различного состава (A·2L; A·L; 2A·L), по-видимому, являются спектрально неразрешимыми, как в  $\text{H}_2\text{O}$ , так и в  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Исключением из этого, на первый взгляд, является система АН–  $\text{H}_2\text{O}$ , в которой полоса валентных колебаний групп ОН состоит из трех составляющих. Однако, анализ полосы валентных колебаний групп CN в смесях АН с  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  показывает, что для АН образование гетеромолекулярных ассоциатов вообще не характерно. Действительно, с ростом содержания воды и спирта в системе при образовании гетероассоциатов должно наблюдаться смещение положения максимума полосы валентных колебаний групп CN в низкочастотную область. Однако, как видно из рис.6, максимум полосы смещается на  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область, то есть, группа CN как бы становится более "свободной", по сравнению с чистым АН, что возможно только при разбавлении одного компонента другим (ослабление диполь-дипольного взаимодействия между молекулами АН). При этом, естественно, и группы ОН  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в этой системе также должны быть более "свободными" по сравнению с чистыми веществами. Данная закономерность имеет место только в случае АН. В случае АЦ ( $DN=17.1$ ) уже наблюдается "нормальное" поведение полосы CO ацетона (рис.5).

На основании этого низкочастотную компоненту полосы валентных колебаний групп ОН воды и метанола во всех изученных системах можно приписать группам ОН, входящим в пространственную сетку Н-связей  $\text{H}_2\text{O}$  и группам ОН спирта в его линейных самоассоциатах, а среднечастотную, в случае  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3400 \text{ см}^{-1}$ ), – группам ОН воды, образующим ассоциаты с L.

#### Литература

1. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Суров Ю.Н. Вестник Харьковского университета. Химия. 1998. №2. С.182-187.
2. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Патюпина Н.В., Суров Ю.Н. Вестник Харьковского университета. Химия. 1999. Вып.3(26). С.111-120.
3. Жуковский А.П., Ровнов И.В., Петров Л.Н. Журнал структурной химии. 1992. Т.33. №4. С.100-103.
4. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 236 с.

*Поступила в редакцию 27 ноября 2000 г.*

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). S.M.Kijko, A.E.Mikhaylova, V.V.Urgunseva, Yu.N.Surov. The comparative analysis of IR-spectra of solutions of aprotic solvents in methanol and water.

By using the thin layers cell, the infrared spectra in the region of the valency vibrations of OH, CN and CO groups of solutions of acetone, acetonitrile, dymethylsulphoxide and hexametylphosphor-triamide in methanol were investigated over the whole region of compositions.

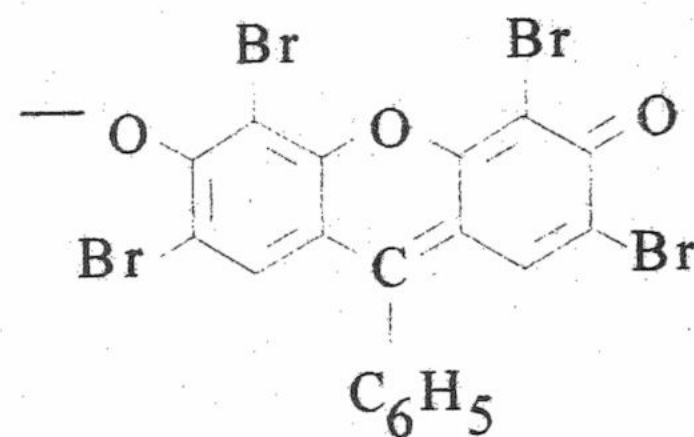
УДК 543.4+547.633.6

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНА ТЕТРАБРОМФЕНИЛФЛУОРОНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПРОТИВОИОНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2001 С.А.Шаповалов, Т.А.Чёрная, Е.А.Самойлов

Изучена способность однозарядного аниона гидроксиксантенового красителя - тетрабромфенилфлуорона - к взаимодействию с катионами тетрабутиламмония и родамина 3Б в водном растворе. Обсуждены условия образования и основные свойства ассоциатов.

Явление разнородной ассоциации органических хромофоров характеризуется существенными изменениями спектральных характеристик водного раствора. Подробное изучение этого явления связано с необходимостью выявить и оценить вклады разных типов взаимодействий. Установлено [1], что в образовании ассоциатов объёмистых хромофоров существенную роль приобретают неэлектростатические взаимодействия (гидрофобные, Ван-дер-Ваальсовы, в том числе -  $\pi$ -электронные). К числу гидрофобных можно отнести анионы некоторых гидроксиксантеновых красителей, в том числе - тетрабромфенилфлуорон (ТБФФ). Так, известна способность ТБФФ взаимодействовать с комплексными металлоионами, в частности, меди (I) и серебра (I) [2, 3], что находит аналитическое применение для количественного определения металло-ионов. Образуемые ассоциаты экстрагируются в хлороформную фазу, а в их состав входит хромофор, существующий в водном растворе в широком диапазоне рН в виде однозарядного аниона (ТБФФ<sup>-</sup>). Представляется важным более детально исследовать ассоциацию ТБФФ<sup>-</sup> с противоионами, поскольку она сопровождается изменением поглощения не только органической фазы, но и водных растворов. Кроме того, сопоставление взаимодействия между хромофором и неокрашенным ионом и взаимодействия между двумя разнозарядными хромофорами интересно в плане выявления закономерностей спектрального поведения ТБФФ<sup>-</sup>.



Анион тетрабромфенилфлуорона

В настоящем сообщении рассматриваются особенности ассоциации ТБФФ<sup>-</sup> с неокрашенным катионом тетрабутиламмония (ТБА<sup>+</sup>) и интенсивно поглощающим катионом родамина 3Б (РЗБ<sup>+</sup>).

### Экспериментальная часть

Использовали тетрабутиламмоний йодистый марки "ч.д.а." в соответствии с ТУ 6-09-05-410-75. ТБФФ синтезировали и очищали хроматографически, как описано в [2]. Чистоту окрашенных препаратов проверяли спектрофотометрически по значениям коэффициентов молярного поглощения ( $\epsilon_{\text{max}}$ ); (для ТБФФ<sup>-</sup>  $\lambda_{\text{max}} = 515-516$  нм и  $\epsilon_{\text{max}} = 86000$  [2]). Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре на спектрофотометрах "Hitachi-U3210" и "СФ-46" непосредственно после приготовления рабочих растворов. Для создания необходимой кислотности использовали уксусно-ацетатные буферные растворы. Ионная сила растворов не превышала 0.01 моль/л. При определении спектральных характеристик ассоциатов учитывали собственное поглощение хромофоров.

### Результаты и обсуждение

На основе известного значения  $pK_a$  диссоциации (значение, полученное экстраполяцией - примерно 3 единицы [2]; непосредственное измерение затруднено вследствие недостаточной растворимости препарата в воде) можно констатировать, что при рН 5-6 ТБФФ существует практически только в виде однозарядного аниона. В этих же условиях РЗБ образует однозарядный катион.

Нами экспериментально установлено, что ассоциация аниона ТБФФ<sup>-</sup> с катионами РЗБ<sup>+</sup> и ТБА<sup>+</sup> сопровождается спектральными изменениями, происходящими при достаточно низких содержаниях противоионов ( $\approx 8 \cdot 10^{-7}$  моль/л и более). В случае ТБА<sup>+</sup> эти

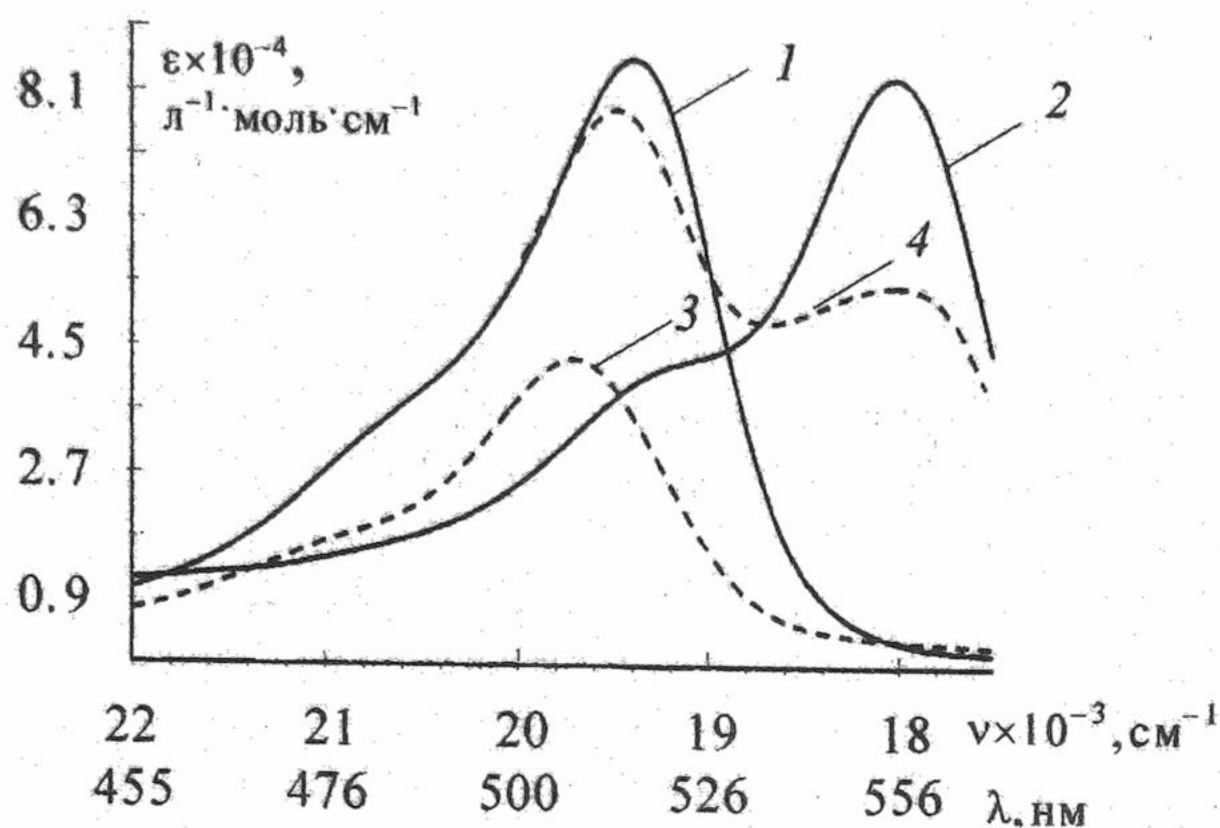


Рис.1. Спектры поглощения ТБФФ<sup>-</sup> (1), РЗБ<sup>+</sup> (2) и ассоциатов ТБФФ<sup>-</sup>: с ТБА<sup>+</sup> (3) и с РЗБ<sup>+</sup> (4).

так и для катионной составляющих (табл.1), в отличие от образования некоторых ассоциатов индополикарбозианинов [5], где заметно нарушение аддитивности поглощения только для катиона. Такая неоднозначность может быть связана с тем, что для разнородных ассоциатов типа "цианин+противоион" различия в расположениях полос поглощения исходных хромофоров достигают больших значений (например, для системы "индотрикарбозианин<sup>+</sup> + бенгальский розовый Б<sup>2-</sup>" – примерно 180 нм [5]), в то время как максимумы полос поглощения ТБФФ<sup>-</sup> и РЗБ<sup>+</sup> отличаются между собой всего на 38 нм. Обращает на себя внимание и тот факт, что полоса поглощения ассоциата ТБФФ<sup>-</sup> с ТБА<sup>+</sup> (спектр 3) смещена в сторону меньших длин волн по отношению к полосе аниона ТБФФ<sup>-</sup> (спектр 1), а ассоциат ТБФФ<sup>-</sup> с РЗБ<sup>+</sup> (спектр 4) имеет две полосы поглощения, причём для "анионной" наблюдается гипсохромный, а для "катионной" – батохромный сдвиги (по отношению к каждому из индивидуальных хромофоров).

Значения логарифма термодинамической константы ассоциации,  $\lg K_{as}^T$ , для схемы:  $\text{St}^+ + \text{ТБФФ}^- \rightleftharpoons \text{St}^+ \cdot \text{ТБФФ}^-$ , где  $\text{St}^+$  – катион (величины  $\lg K_{as}^T$  и состав ассоциатов определялись по аналогии с [4]), свидетельствуют о большей прочности ассоциата РЗБ<sup>+</sup> по сравнению с ассоциатом ТБА<sup>+</sup> – (табл.1). Это находится в согласии с экспериментально установленным фактом [7], что катион ТБА<sup>+</sup> с одним и тем же анионом даёт менее прочные ассоциаты, чем другие, более объёмистые (как в случае РЗБ<sup>+</sup>) катионы. Значения  $\lg K_{as}^T$  для однозарядного анионного цианина [7]

Таблица.1. Характеристики катионов и их ассоциатов с ТБФФ<sup>-</sup>.

Характеристики ассоциатов $\text{St}^+ \cdot \text{ТБФФ}^-$	$\text{St}^+$	
	РЗБ <sup>+</sup>	ТБА <sup>+</sup>
$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-3}$ )	554 (84) [4]	–
$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-3}$ )	513-515 (79), 554-556 (54)	508 (43)
$\lg K_{as}^T$	$6.96 \pm 0.12$	$4.87 \pm 0.15$

закономерно снижаются с уменьшением размера однозарядного противоиона (катиона):  $6.46 \pm 0.07$  для индотрикарбозианина,  $5.14 \pm 0.06$  для тетрафениларсония и  $4.1 \pm 0.3$  для ТБА<sup>+</sup> (величины  $K_{as}^T$  определялись для водного раствора, содержащем 4 об. % этанола).

Ассоциаты РЗБ<sup>+</sup> с ТБФФ<sup>-</sup> в водных растворах более устойчивы, чем ассоциаты РЗБ<sup>+</sup> с тетрафенилборат-ионом (ТФБ<sup>-</sup>): для РЗБ<sup>+</sup> · ТФБ<sup>-</sup> значение  $\lg K_{as}^T = 6.6 \pm 0.2$  [4]. Сильное взаимодействие аниона ТБФФ<sup>-</sup> с противоионами можно объяснить его весьма выраженной гидрофобностью: в молекуле ТБФФ<sup>-</sup> отсутствует характерная для флуоресцеина и его аналогов гидрофильная карбоксильная группа. Кроме того, отсутствие карбоксильной группы придаёт большую планарность хромофору, которая, как известно [8], благоприятствует процессу ассоциации противоположно заряженных ионов.

Литература

1. Shapovalov S.A., Koval V.L., Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Mchedlov-Petrossyan N.O. VII International Conference "The problems of solvation and complex formation in solutions". Ivanovo. 1998. P.186.
2. Шаповалов С.А., Адамович Л.П., Мchedlov-Петросян Н.О. Рукоп. депон. в "ОНИИТЭХИМ". Черкассы. 1983. 1174хп-Д82. 38 с.
3. Шаповалов С.А. Вестник Харьков. ун-та. Серия химическая. 1997. №1. С.203-208.
4. Шаповалов С.А., Чёрная Т.А., Беляев В.Г., Мchedlov-Петросян Н.О. Вестник Харьков. ун-та. Химия. 1998. №2. С.256-258.
5. Шаповалов С.А., Чёрная Т.А., Коваль В.Л., Ищенко А.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Вестник Харьков. ун-та. Химия. 1999. №3. С.138-140.
6. Шаповалов С.А., Мchedlov-Петросян Н.О., Коваль В.Л., Клещевникова В.Н., Ищенко А.А., Деревянко Н.А. Тез. докл. "VII Симпозиум "Физика и химия полиметиновых красителей". Москва. 1999. С.104-106.
7. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Изв. Академии наук. 1997. №5. С.950-955.
8. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Ленинград: Химия. 1989. 312 с.

*Поступила в редакцию 4 октября 2000 г.*

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). S.A.Shapovalov, T.A.Chernaya, E.A.Samoilov. The interaction between the anion of tetrabromophenyl-fluorone and organic counterions in aqueous solutions.

Ability of single charged anion of a xanthene dye tetrabromophenylfluorone has been studied to interact with tetrabutylammonium and rhodamine 3B cations in aqueous solution. The conditions of formation and main properties of associates have been discussed.

УДК 547.633.6

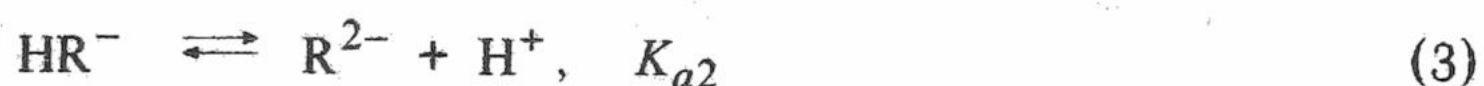
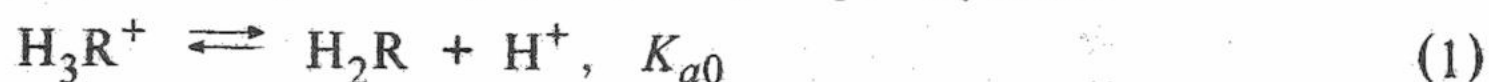
## ИОНИЗАЦИЯ И ТАУТОМЕРИЯ ТИОФЛУОРЕСЦЕИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2000 Н.О.Мчедлов-Петросян, Н.А.Водолазкая, Д.В.Самойлов\*

Значения  $pK_a$  и характер таутомерии Тиофлуоресцеина в водном растворе показывают, что замена гетероатома кислорода в молекуле Флуоресцеина на атом серы мало сказывается на протолитических свойствах.

Продолжив систематическое исследование гидроксиксантеновых красителей [1–4], мы изучили протолитические равновесия Тиофлуоресцеина в водном растворе. В отличие от Флуоресцеина это соединение, насколько нам известно, в данном аспекте совершенно не исследовано, несмотря на его ценные оптические свойства [5,6]. Кроме того, интересно было выяснить, насколько замена гетероатома кислорода на серу повлияет на значения констант диссоциации и на характер таутомерии. Нами использован препарат Тиофлуоресцеина, синтезированный В.П.Мартыновой в лаборатории профессора А.В.Ельцова [5,6]. Чистота и индивидуальность препарата доказаны упомянутыми исследователями при помощи методов элементного анализа и ТСХ. Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ) измерен на приборе Bruker AM-500 (500 МГц);  $\delta$ , м. д.: 6.62 д (2H, 2,7-H,  $J_{AB}$  8.6 Гц), 7.73 д (2H, 1,8-H  $J_{AB}$  8.6 Гц), 6.94 с (2H, 4,5-H), 7.50-7.97 м (4H,  $C_6H_4COO$ ). Систематическое название соединения в виде нейтрального лактона: 3',6'-дигидроксиспиро[изобензофуран-1(3H), 9'(9H)-тиоксантен]-3-он, а в виде нейтрального хиноида: 2-(6-гидрокси-3-оксо-3H-9-тиоксантенил)бензойная кислота.

Предварительные спектрофотометрические исследования показали, что ионизация в водном растворе происходит, как и в случае Флуоресцеина, в три степени:



Для определения констант ионизации (в рассматриваемом случае приравненных к константам диссоциации) использовался спектрофотометрический метод. Спектры измеряли на приборе СФ-46, в 1- и 5-сантиметровых кюветах. Для варьирования значений рН применяли фосфатные и ацетатные буферные растворы, а также разбавленные растворы HCl и NaOH. При этом ионная сила рабочих растворов поддерживалась постоянной и равной 0.05 моль/л добавками NaCl. Для измерения спектров поглощения катионной формы красителя  $H_3R^+$  применяли растворы  $H_2SO_4$  (2 и 3 моль/л). Значения рН определяли при 25 °С с помощью стеклянного электрода в цепи с переносом, градуированной по стандартным буферным растворам.

При исследовании равновесий в водном растворе рабочая концентрация красителя была  $2.2 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Для расчетов значений  $pK_a$  использовались значения оптической плотности на 18 длинах волн ( $\lambda = 460-540$  нм), измеренные при 25 °С для 19 растворов с различными значениями рН. Спектр дианиона  $R^{2-}$  измерен при рН 12. Расчет значений  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  проведен на основании измерений в области рН 3.2–6.9 совокупно с коэффициентами молярного поглощения ( $\epsilon$ ) моноаниона  $HR^-$  [3,4] с использованием, как и ранее [2], программы CLINP. Значение  $pK_{a0}$  определено изолированно, из измерений в

\* Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург.

области рН 1.5–2.2. Значения показателей констант ионизации равны:  $pK_{a0} = 2.07 \pm 0.04$ ;  $pK_{a1} = 4.63 \pm 0.01$ ;  $pK_{a2} = 6.34 \pm 0.01$ . Спектр  $H_2R$  окончательно уточнялся из измерений в области рН максимального выхода молекулярной формы, с использованием этих значений  $pK_a$ . Спектры ионных и молекулярной форм в воде представлены на рис.1.

Для оценки термодинамических значений  $pK_a$  (Табл.1) коэффициенты активности ионов рассчитывали по второму приближению уравнения Дебая–Хюккеля, значение ионного параметра принято равным 5; коэффициент активности нейтральной формы ( $H_2R$ ) положен равным единице.

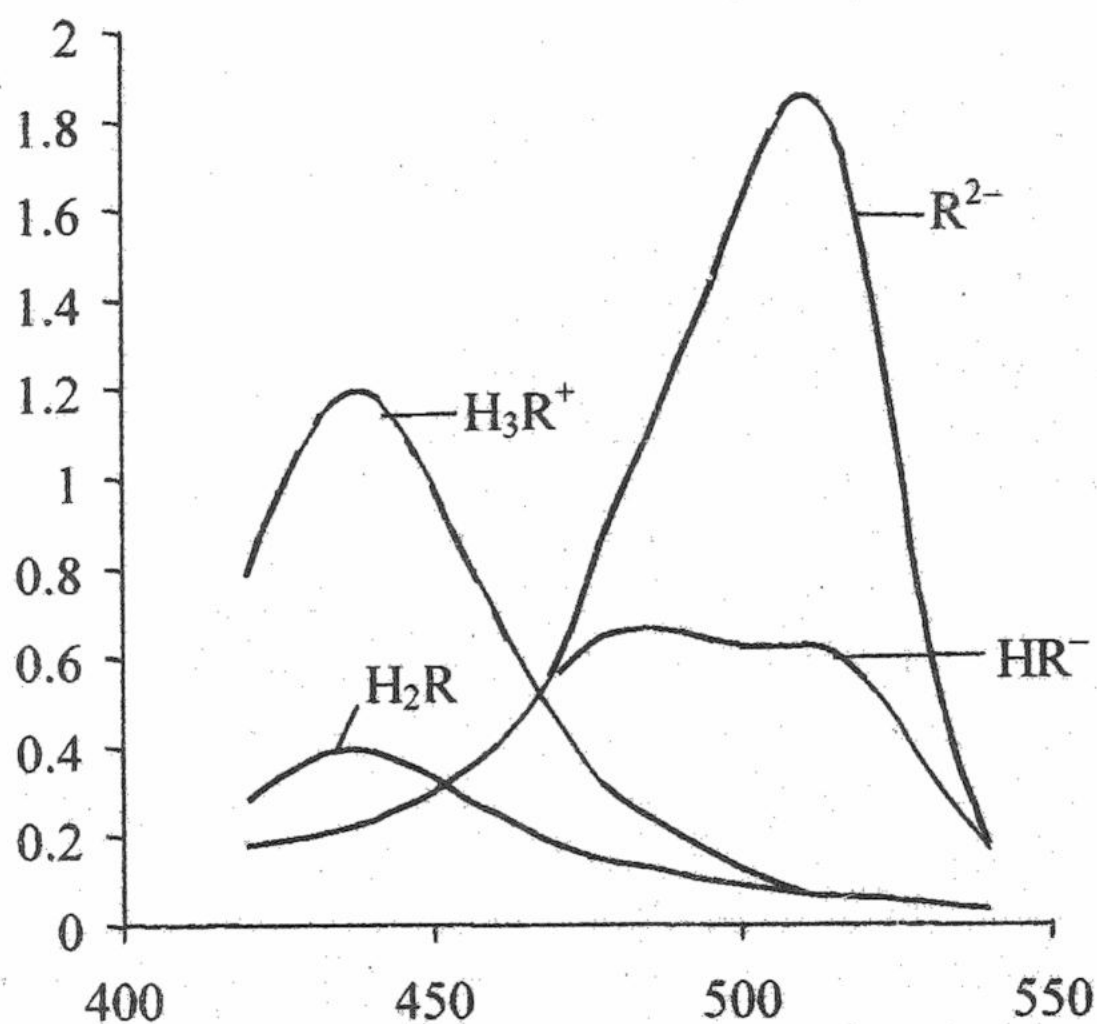


Рис.1. Спектры поглощения молекулярной и ионных форм Тиофлуоресцеина в водном растворе, приведенные к одной концентрации и длине кюветы.

Аналогичное исследование было проведено при малом содержании этилового спирта (массовая доля 3%). В этом случае рабочая концентрация Тиофлуоресцеина была  $2.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, число рабочих растворов составляло 18, значения  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  находили из измерений в области рН 4.1–7.2, а  $pK_{a0}$  – при рН 1.6–2.6. Градуировка цепи с переносом проводилась и в этом случае по водным стандартам; судя по имеющимся данным, при столь малом содержании спирта суммарная поправка на жидкостный потенциал и эффект среды для протона пренебрежимо мала [7]. При 25 °С и ионной силе 0.05 моль/л найдено:  $pK_{a0} = 2.05 \pm 0.05$ ;  $pK_{a1} = 4.83 \pm 0.02$ ;  $pK_{a2} = 6.38 \pm 0.01$ . Термодинамические значения представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров протолитического равновесия Флуоресцеина и Тиофлуоресцеина в водном растворе (25 °С)

Константа	Флуоресцеин [1]	Тиофлуоресцеин	Тиофлуоресцеин, 3 масс. % этанола
$pK_{a0}$	2.14	1.99	1.96
$pK_{a1}$	4.45	4.71	4.92
$pK_{a2}$	6.80	6.59	6.64
$K_T$	6.04	8.4	5.0
$K_T'$	1.96	3.8	0.55
$K_T''$	3.08	2.2	9.1
$pk_{0,OH}$	3.10	3.11	2.78
$pk_{\pm,COOH}$	2.80	2.53	3.04
$pk_{1Z}$	3.79	4.17	3.84
$pk_{1,COOH}$	3.49	3.58	4.10

Значения  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-3}$ , л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) Тиофлуоресцеина в водном растворе равны: R<sup>2-</sup>: 511 (16.7), HR<sup>-</sup>: 485 (6.0), 505 пл.(5.6), H<sub>2</sub>R: 438 (3.5), H<sub>3</sub>R<sup>+</sup>: 438 (10.8), а в 3%-ном водном этаноле R<sup>2-</sup>: 511 (17), HR<sup>-</sup>: 485 (5.8), 505 пл.(5.3), H<sub>2</sub>R: 438 (2.1), H<sub>3</sub>R<sup>+</sup>: 438 (10.7).

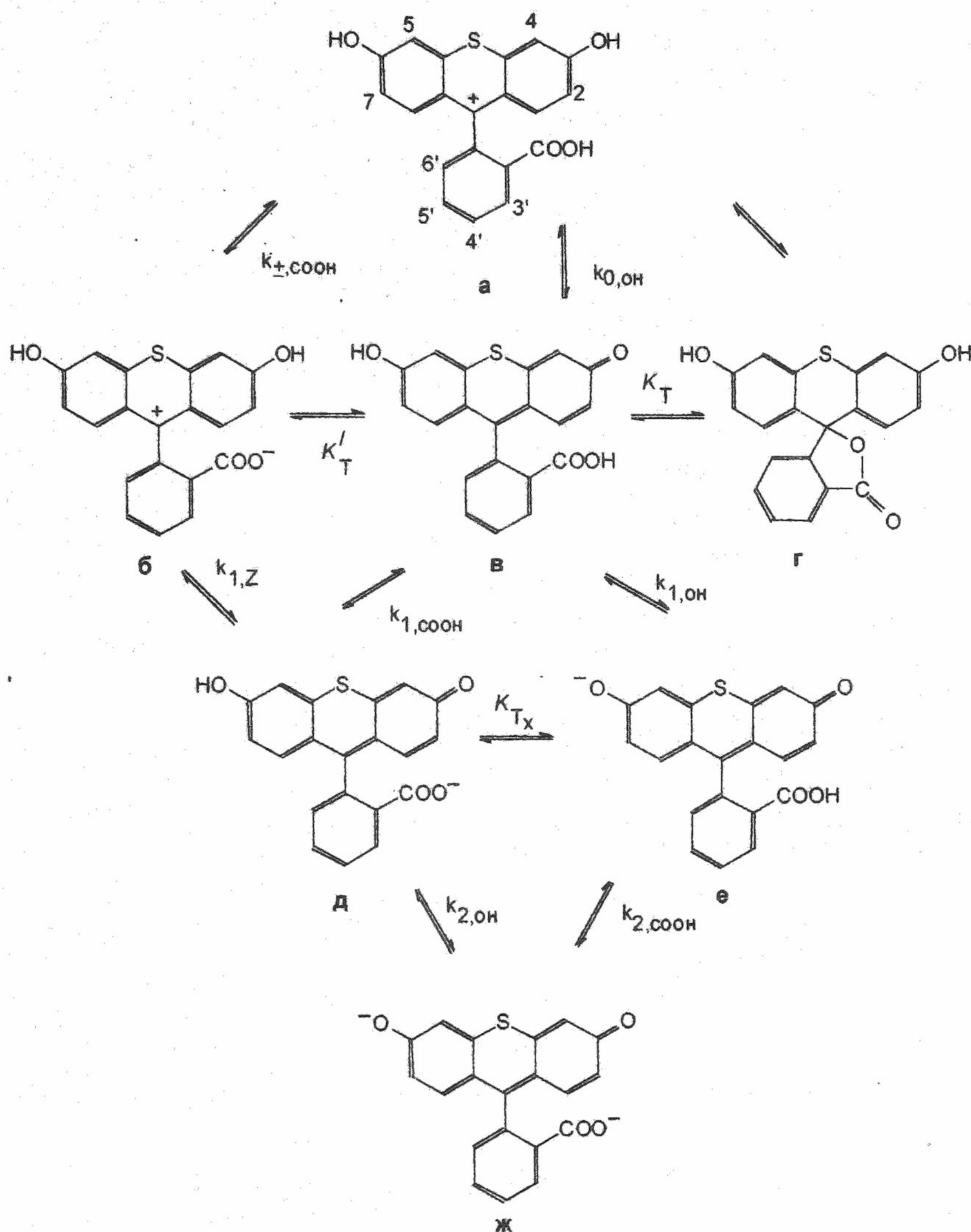


Схема 1. Протолитические равновесия Тиофлуоресцеина.

$$K_T = \frac{[\Gamma]}{[B]}; K'_T = \frac{[B]}{[B]}; K''_T = \frac{K_T}{K'_T} = \frac{[\Gamma]}{[B]}; K_{Tx} = \frac{[E]}{[D]}; k_{\pm, \text{COOH}} = \frac{a_H a_B}{a_A};$$

$$k_{0, \text{OH}} = \frac{a_H a_B}{a_A}; k_{1, Z} = \frac{a_H a_D}{a_B}; k_{1, \text{COOH}} = \frac{a_H a_D}{a_B}; k_{2, \text{OH}} = \frac{a_H a_{\text{Ж}}}{a_D}.$$

При рассмотрении первых строк Таблицы 1 бросается в глаза довольно сильное сходство значений  $pK_a$  Тиофлуоресцеина и Флуоресцеина, а анализ спектров поглощения (рис.1) приводит к заключению, что и характер таутомерии этих двух красителей весьма сходен. Главное же различие заключается в том, что значения  $\epsilon_{\text{макс}}$  катиона и дианиона серосодержащего красителя существенно, примерно в 5 раз, ниже соответствующих значений для его кислородного аналога. Поскольку соединения данного типа могут сущест-

вовать в виде бесцветных лактонов и карбинолов, можно было бы предположить такие структуры и для ионов, по крайней мере — для анионов. Для флуоресцеиновых красителей, в отличие от фталеиновых, лактонные структуры считались нехарактерными, однако недавно [4] нами было показано, что в случае некоторых нитропроизводных Флуоресцеина анионы-лактоны в растворах бесспорно существуют и иногда даже преобладают. С другой стороны, именно в этих случаях варьирование состава растворителя (переход от воды к водно-органическим и неводным растворам, а также к мицеллярным растворам коллоидных поверхностно-активных веществ) приводит к заметным смещениям положения таутомерного равновесия анионов  $HR^-$  и  $R^{2-}$  [4]. В случае же Тиофлуоресцеина этого мы не наблюдали, и переход от воды к неводным средам приводит к заметному гипохромному эффекту лишь для нейтральной формы  $H_2R$ , для которой возможность существования бесцветной лактонной структуры бесспорна. Результаты исследования протолитических равновесий Тиофлуоресцеина и серии его бром- и нитропроизводных в смешанных растворителях с большим содержанием неводного компонента составят предмет отдельной публикации [8], в которой также будут высказаны возможные предположения относительно причин низкой интенсивности поглощения ионных форм Тиофлуоресцеина. В настоящем же сообщении мы будем рассматривать схему превращений этого красителя, аналогичную обоснованной ранее для Флуоресцеина и его галогенпроизводных [1-3].

Предполагая существование катиона в растворе в виде структуры а, нейтральной формы — в виде равновесной смеси цвиттер-иона б, хиноида в и бесцветного лактона г, моноаниона — в виде смеси двух таутомеров (д и е) и дианиона — в виде структуры ж, и принимая, что диссоциация карбоксильной группы ( $COOH \rightarrow COO^-$ ) незначительно сказывается на длинноволновой полосе поглощения, можно заключить, что моноанион существует почти исключительно в виде структуры д, а доли таутомеров нейтральной формы соизмеримы, хотя лактон при этом и преобладает.

Согласно представлениям, уже оправдавшимся ранее для флуоресцеиновых красителей [1-3], можно при фиксированной длине волны приравнять значения  $\epsilon$  таутомеров б и в значениям  $\epsilon$  форм  $H_3R^+$  (структура а) и  $HR^-$  (структура д). Протонирование или этерификация карбоксилатной группировки приводит к отчетливому батохромному сдвигу на несколько нанометров лишь в случае сравнительно узких полос поглощения красителей рассматриваемого типа, таких, например, как полоса дианиона  $R^{2-}$ . Это имеет место, в частности, в случае Эозина и других 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных Флуоресцеина [1-3], а также для Тиоэозина и Тиоэритрозина [8]. В случае же Тиофлуоресцеина никаких признаков красного смещения по мере перехода от  $R^{2-}$  к  $HR^-$  не наблюдается (рис.1), и с таутомером е в случае моноаниона  $HR^-$  можно не считаться.

На основании изложенного расчет долей таутомеров ( $\alpha$ ) формы  $H_2R$  проводится по уравнению (4)

$$\epsilon(H_2R) = \alpha(б) \cdot \epsilon(H_3R^+) + \alpha(в) \cdot \epsilon(HR^-), \quad (4)$$

превращающегося в систему уравнений при использовании спектральных данных, полученных на различных длинах волн. При этом  $\alpha(г) = 1 - \alpha(б) - \alpha(в)$ . Для водного раствора  $\alpha(б) = 0.288$ ,  $\alpha(в) = 0.076$ ,  $\alpha(г) = 0.636$ . В 3%-ном водном этаноле:  $\alpha(б) = 0.084$ ,  $\alpha(в) = 0.153$ ,  $\alpha(г) = 0.763$ . Отсюда легко рассчитать значения обозначенных на схеме констант таутомерного равновесия и микроконстант ионизации ( $k$ ). Связь этих параметров с константами  $K_a$  выражается соотношениями:

$$pK_{a0} = pk_{0,OH} - \lg(1 + K_T + K'_T) = pk_{\pm,COOH} - \lg(1 + K''_T + (K'_T)^{-1}), \quad (5)$$

$$pK_{a1} = pk_{1,COOH} + \lg(1 + K_T + K'_T) = pk_{1Z} + \lg(1 + K''_T + (K'_T)^{-1}), \quad (6)$$

$$pK_{a2} = pk_{2,OH}. \quad (7)$$

При этом найденные из спектральных данных значения констант таутомерных равновесий рассматриваем как термодинамические, полагая концентрационные коэффициенты активности таутомеров в условиях оценки  $\epsilon(\text{H}_2\text{R})$  одинаковыми; через  $a_i$  на схеме обозначены активности. Результаты этих расчетов сопоставлены в Таблице 1 со значениями соответствующих параметров, найденных ранее [1] для Флуоресцеина. При этом впечатление о сходстве Тиофлуоресцеина и Флуоресцеина еще более усиливается. С другой стороны, сравнение значений  $pk_{0,\text{OH}}$  и  $pk_{1Z}$ , а также  $pk_{\pm,\text{COOH}}$  и  $pk_{1,\text{COOH}}$  показывает степень влияния дополнительного заряда на отщепление протона в исследуемых структурах. Эффекты в целом согласуются с представлениями Бьеррума – Кирквуда – Вестхаймера; более подробный анализ подобного влияния можно найти в специальной литературе [9].

Правомерность вывода о пренебрежимо малой доле моноаниона  $\text{HR}^-$ , существующей в виде таутомера **e**, подтверждается следующим образом. Из детальной схемы равновесий вытекает соотношение:

$$\lg K_{T_x} = pk_{1,\text{COOH}} - pk_{1,\text{OH}} = pk_{2,\text{COOH}} - pk_{2,\text{OH}}. \quad (8)$$

Принимая  $pk_{1,\text{COOH}}$  равным 3.58 и исходя из того, что значение  $pk_{1,\text{OH}}$  примерно на одну единицу ниже значения  $pk_{2,\text{OH}}$  (это вытекает из сравнения значений  $pk_{0,\text{OH}}$  и  $pk_{1Z}$ ,  $pk_{\pm,\text{COOH}}$  и  $pk_{1,\text{COOH}}$ , соответственно), получаем оценку:  $K_{T_x} \approx 0.01$ . К аналогичным выводам можно придти, исходя из значения  $pk_{2,\text{OH}} = 6.59$  и полагая, что значение  $pk_{2,\text{COOH}}$  примерно на единицу выше, чем  $pk_{1,\text{COOH}}$ . Эти оценки не вполне независимы, но они подтверждают самосогласованность предложенной схемы протолитических превращений Тиофлуоресцеина, которую можно выразить следующим образом:



Интересно, что уже малая добавка спирта приводит к заметной дестабилизации цвиттер-иона **b** (Табл.1). Этот факт находится в согласии со снижением значения  $pk_{1Z}$  и повышением значения  $pk_{\pm,\text{COOH}}$ , поскольку цвиттер-ион Тиофлуоресцеина можно, как и в случае Флуоресцеина [1–3], рассматривать в первом приближении как два отдельных заряда. Соответственно и так называемые типы заряда [7] в этих двух случаях будут не  $0/-$  и  $+/0$  (в таком можно было бы ожидать некоторого роста первого значения и снижения второго, как это и наблюдается для  $pk_{1,\text{COOH}}$  и  $pk_{0,\text{OH}}$ ), а  $\pm/-$  и  $+/\pm$ . Незначительное влияние 3% этанола на значение  $pk_{2,\text{OH}} (=pK_{a2})$  Тиофлуоресцеина находится в соответствии с известным фактом малого влияния первых добавок органического растворителя на  $pK_a$  фенолов [7]. В случае Флуоресцеина влияние малых добавок органических растворителей носит сходный характер [10].

В целом, исходя из значений  $pK_a$  и характера таутомерии Тиофлуоресцеина можно заключить, что замена гетероатома кислорода в молекуле Флуоресцеина на атом серы мало сказывается на протолитических свойствах в водном растворе.

#### Литература

1. Мchedlov-Петросян Н.О. Журн. аналит. химии. 1979. Т.34. №6. С.1055-1059.
2. Mchedlov-Petrossyan N.O., Salinas Mayorga R. J.Chem.Soc., Faraday Transactions. 1992. V.88. №20. P.3025-3032.
3. Mchedlov-Petrossyan N.O., Tychina O.N., Berezhnaya T.A., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Dyes and Pigments. 1999. V.43. P.33-46.
4. Самойлов Д.В., Мchedlov-Петросян Н.О., Мартынова В.П., Ельцов А.В. Журн. общ. химии. 2000. Т.70. Вып.8. С.1343-1357.
5. Eltcov A.V., Smirnova N.P., Ponyaev A.I., Martinova W.P., Schutz R., Hartmann H. J. Luminescence. 1990. V.47. №1. P.99-105.

6. Ельцов А.В., Поняев А.И., Мартынова В.П. Журн. общ. химии. 1992. Т.62. Вып.7. С.1626-1630.

7. Бейтс Р. Определение рН. Л.: Химия, 1972. 400 с.

8. Мchedlov-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Мартынова В.П., Самойлов Д.В., Ельцов А.В. Журн. общ. химии (в печати).

9. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.

10. Мchedlov-Петросян Н.О. Дисс. ... докт. хим. наук, Харьков, 1992.

*Поступила в редакцию 2 октября 2000 г.*

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). N.O.Mchedlov-Petrossyan, N.A.Vodolazkaya, D.V.Samoylov. Ionization and tautomerism of Thiofluorescein in aqueous solutions.

The thermodynamic  $pK_a$  values of stepwise ionization of Thiofluorescein in aqueous solutions ( $H_3R^+ \rightleftharpoons H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-}$ ) have been obtained spectroscopically at 25 °C:  $pK_{a0}=1.99 \pm 0.04$ ;  $pK_{a1}=4.71 \pm 0.01$ ;  $pK_{a2}=6.59 \pm 0.01$ . Conclusions concerning tautomerism of the molecular species were deduced from the Vis absorption spectra; the fractions of tautomers as well as microscopic ionization constants have been evaluated. The comparison of the data with those reported earlier for Fluorescein shows that the change of the heteroatom (O  $\rightarrow$  S) displays a relatively small influence on the parameters of the protolytic equilibrium.

УДК 541.13 + 620.197

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ СРЕДАХ

© 2000 Н.А.Базелева\*

Методами гравиметрии и математического планирования эксперимента установлено влияние на коррозию алюминиевых сплавов концентрации этиленгликоля, температуры и времени коррозионного взаимодействия. На основе результатов анализа данных рН-метрии, потенциометрии и вольтамперометрии высказаны представления о химических превращениях этиленгликоля, продуктах коррозии и закономерностях коррозионного разрушения алюминиевых сплавов в водно-этиленгликолевых растворах.

В системах жидкостного охлаждения (СЖО) радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) в качестве теплоносителей используют дистиллированную воду и водно-этиленгликолевые растворы. В зависимости от требований к температуре замерзания теплоносителя задаются необходимой концентрацией этиленгликоля в бинарном растворе. Основными конструкционными материалами жидкостных трактов СЖО РЭА, контактирующими с теплоносителем, являются алюминиевые сплавы АМц, АМгЗ, АМг6.

В литературе имеются данные о коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в водных и водно-этиленгликолевых средах [1-7]. Однако эти данные относятся к узкому диапазону температур и концентрации этиленгликоля в бинарном растворе, что не позволяет прогнозировать коррозионное поведение алюминиевых сплавов при расширении диапазона этих условий. Кроме того, коррозионные испытания металлов и сплавов проводили в средах, содержащих, в основном, коррозионно-активные ионы хлора и водорода, что не характерно для теплоносителей СЖО РЭА.

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей коррозионного поведения алюминиевых сплавов при варьировании концентрации этиленгликоля (ЭГ) в коррозионной среде, температуры и продолжительности коррозионного взаимодействия, а также физико-химических процессов, происходящих в коррозионных средах в процессе коррозии.

Методология исследований состояла в следующем. Эксперименты выполняли методом математического планирования с использованием ортогонального центрального композиционного плана  $2^3$  в соответствии с матрицей, включающей 15 опытов [8].

В качестве показателей коррозии были приняты общие  $(\Delta m/S)_O$  и объемные  $(\Delta m/S)_V$  удельные потери массы металла.

Общие удельные потери массы металла определяли гравиметрическим методом и рассчитывали как отношение разности между первоначальной массой образца и массой образца после удаления продуктов коррозии к площади поверхности образца, контактирующей с раствором [9]. Погрешность взвешивания образцов  $\pm 0.0002$  г.

Объемные удельные потери массы рассчитывали по количеству металла, перешедшего в раствор, и представляли как отношение содержания окисленного металла в растворе к площади поверхности образца, контактирующей с раствором. Продукты окисления алюминия в растворе определяли фотоколориметрическим методом по реакции с хромазуролом [10]. Чувствительность метода  $- 5 \cdot 10^{-7}$  мг/л  $Al^{3+}$ .

Предварительно подготовленные плоские образцы прямоугольной формы (шлифованные, обезжиренные, осветленные, взвешенные) помещали в кварцевые сосуды, заполненные раствором этиленгликоля нужной концентрации. При этом в каждый сосуд помещали по одному образцу. Сосуды с образцами выдерживали в жидкостном термостате при заданной температуре. По истечении определенных промежутков времени образцы из сосудов извлекали и определяли общие и объемные удельные потери массы образцов.

\* НИИ "Шторм", г. Одесса

До и после опытов измеряли значения рН коррозионных сред с помощью рН-метра рН-261. Параллельно универсальным вольтметром-электрометром В7-30 измеряли потенциалы коррозии образцов.

Поляризационные измерения выполняли на торцах проволочных образцов, армированных во фторопласт, в трехэлектродной ячейке со вспомогательным платиновым электродом на потенциостате П-5827. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 6.6 мВ/с.

Потенциалы электродов измеряли относительно хлор-серебряного электрода и приводили к нормальному водородному электроду.

Все опыты проводили в трех повторениях. Результаты измерений обрабатывали в соответствии с алгоритмами, приведенными в литературе [8, 11].

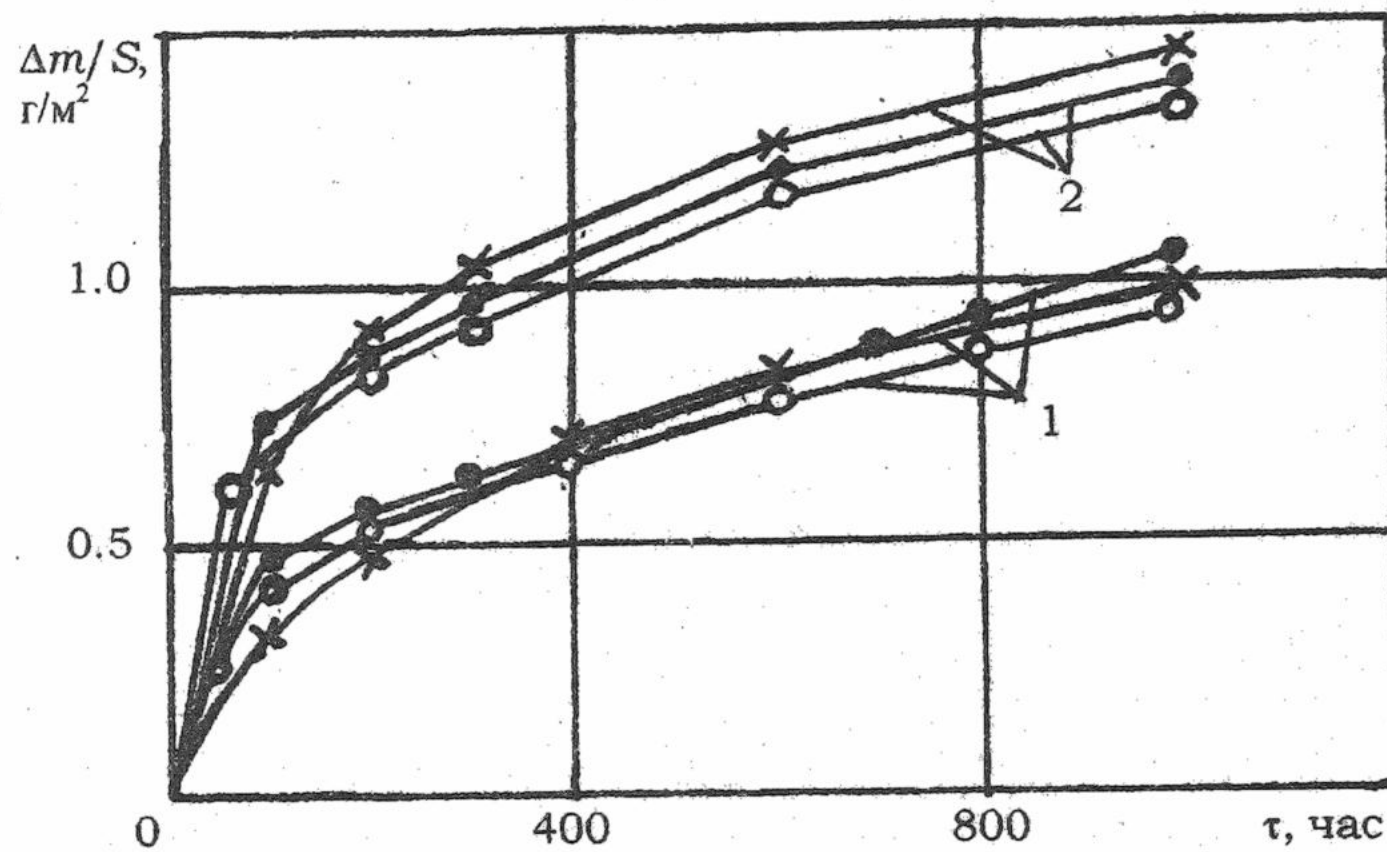


Рис.1. Зависимость общих удельных коррозионных потерь алюминиевых сплавов от времени коррозионных испытаний в 50%-ном растворе ЭГ; х – сплав АМц; о – сплав АМг3; • – сплав АМг6; 1 – 25 °С; 2 – 60 °С.

Из кинетических кривых “коррозия  $(\Delta m/S)_0$  – время  $\tau$ ”, приведенных на рис.1, следует, что в одинаковых условиях ( $C_{C_2H_4(OH)_2} = 50\%$ ,  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$  и  $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ), уровень коррозионных потерь сплавов АМц, АМг3, АМг6 очень близок. Поэтому результаты многофакторного исследования представлены только для сплава АМг3.

Факторы, уровни и интервалы их варьирования в эксперименте приведены в табл.1. В качестве целевой

функции “Y” принята общая удельная потеря массы металла  $(\Delta m/S)_0$ .

Статистической обработкой экспериментальных данных установлена незначимость коэффициентов, характеризующих совместное влияние концентрации этиленгликоля в бинарном растворе и температуры ( $X_1X_2$ ), а также температуры и продолжительности коррозионного взаимодействия ( $X_2X_3$ ).

Таблица 1. Факторы, уровни и интервалы их варьирования при исследовании коррозии сплава АМг3

Факторы	Уровни факторов					Интервал варьирования
	$X_i = -1.215$	$X_i = -1$	$X_i = 0$	$X_i = +1$	$X_i = +1.215$	
Концентрация этиленгликоля в растворе, %, $X_1$	0	10	50	90	100	40
Температура раствора, °С, $X_2$	25	30	60	90	95	30
Продолжительность испытаний, час, $X_3$	100	400	600	1000	1100	400

С учетом значимости коэффициентов адекватное эксперименту (с надежностью 95%) уравнение регрессии, отражающее зависимость общих удельных коррозионных потерь сплава АМгЗ от исследуемых факторов, имеет вид:

$$Y = 1.27 - 0.31 X_1 + 0.06 X_2 + 0.27 X_3 - 0.22 X_1^2 - 0.39 X_2^2 - 0.12 X_3^2 - 0.125 X_1 X_3. \quad (1)$$

Интенсивность и характер влияния исследуемых факторов оценивали по их частным производным из уравнения (1):

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -0.31 - 0.44 X_1 - 0.125 X_3, \quad (2)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 0.06 - 0.78 X_2, \quad (3)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_3} = \frac{\partial Y}{\partial \tau} = 0.27 - 0.24 X_3 - 0.125 X_1. \quad (4)$$

Экстремумы целевой функции находили приравниванием левых частей уравнений (2-4) к нулю. Для  $Y = f(X_2)$  координата экстремума независима от других факторов и составляет 0.077. В натуральных единицах эта величина соответствует 65 °С. Поскольку производная в области экстремума меняет знак с плюса на минус, то экстремум соответствует максимуму.

Решение двух других уравнений дает  $X_1^3 = -1.2$  и  $X_3^3 = -1.75$ , что соответствует натуральным величинам  $X_1 = 2\%$  ЭГ и  $X_3 = 1300$  часам. Так как величина 2% близка к нулю, а 1300 часов находится за пределами исследованного временного интервала, то можно утверждать, что в исследованной области зависимость скорости коррозии от концентрации этиленгликоля и времени изменяется монотонно.

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что в исследованной области для систем "алюминиевые сплавы – растворы ЭГ" характерны следующие особенности: температура, при которой коррозия максимальна, близка к 65 °С; интенсивность коррозии резко падает с введением в воду этиленгликоля, а затем монотонно уменьшается с увеличением концентрации последнего в бинарном растворе.

Экспериментально полученное уравнение регрессии позволяет рассчитать коррозионные потери сплава АМгЗ при варьировании концентрации этиленгликоля, температуры и времени коррозионного взаимодействия в пределах исследованной области.

Кинетические кривые и аппроксимирующие выражения в виде дробно-линейной функции вида  $\Delta m / S = K\tau / (B + \tau)$ , отражающие временные зависимости общих и объемных удельных коррозионных потерь сплава при температуре 60 °С (основной уровень плана эксперимента), близкой к экстремальной, приведены на рис.2 и в табл.2, соответственно. Коэффициент "К", стоящий в числителе дробно-линейной функции, характеризует скорость основного процесса – перехода металла в окисленное состояние и при постоянстве внешних факторов определяется свойствами коррозионной среды. Знаменатель дробно-линейной функции отражает торможение коррозии под влиянием факторов, возникающих в ходе коррозионного процесса, в частности, образования на поверхности металла пленок продуктов коррозии.

Таблица 2. Аппроксимирующие зависимости удельной массы продуктов коррозии сплава АМгЗ от времени коррозионных испытаний

Среда	$(\Delta m / S)_O, \text{ г/м}^2$	$(\Delta m / S)_V, \text{ г/м}^2$
H <sub>2</sub> O	$2.4\tau / (503.2 + \tau)$	$0.843\tau / (183.8 + \tau)$
50%-ный раствор ЭГ	$1.4\tau / (165.4 + \tau)$	$0.35\tau / (608 + \tau)$
90%-ный раствор ЭГ	$0.78\tau / (88.3 + \tau)$	$0.18\tau / (1368 + \tau)$
100%-ный раствор ЭГ	$0.66\tau / (255.0 + \tau)$	$0.088\tau / (1375.4 + \tau)$

Из приведенных в табл.2 данных следует, что при переходе от воды к водно-этиленгликолевым средам и к концентрированному этиленгликолю скорости коррозионных процессов в целом и образования растворимых продуктов коррозии в объеме раствора снижаются, что связано с уменьшением коэффициента "К" в аппроксимирующих уравнениях.

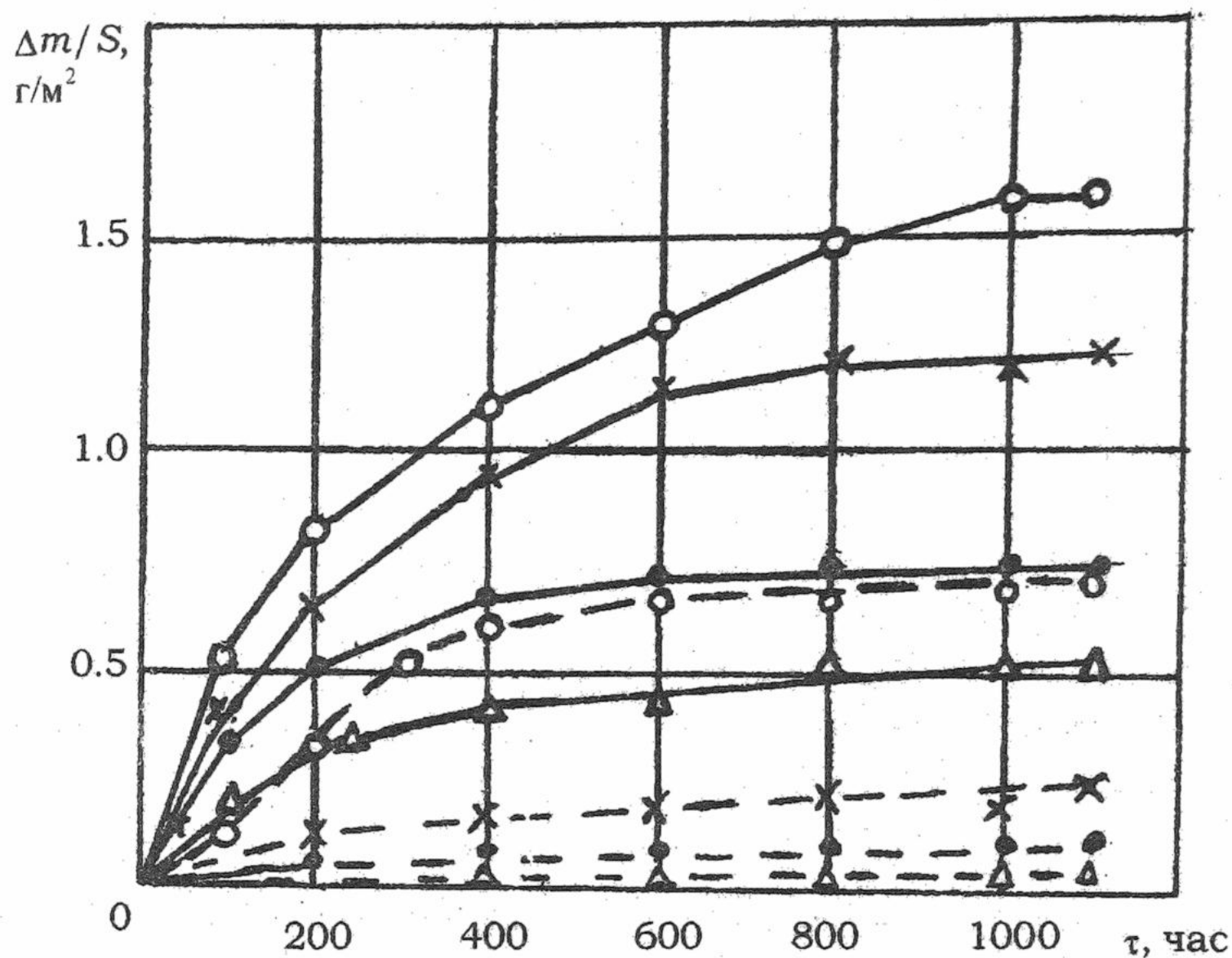


Рис. 2. Зависимость общих и объемных массопотерь сплава АМгЗ от времени коррозионных испытаний в различных средах при температуре 60 °С : — общие массопотери; --- объемные массопотери; о — дистиллированная вода; х — 50 %-ный раствор ЭГ; • — 90 %-ный раствор ЭГ; Δ — 100 %-ный раствор ЭГ.

Уравнение (1) использовано для прогнозирования коррозии сплава в двух теплоносителях — дистиллированной воде и 66 %-ном растворе этиленгликоля — при изменении температуры от 20 до 90 °С. Поскольку применимость уравнения (1) ограничена временем не более 1100 часов, то прогнозирование коррозии сплава АМгЗ на более продолжительное время осуществляли в несколько этапов.

На первом этапе уравнение (1) использовали для построения расчетных кинетических кривых "удельная потеря массы  $(\Delta m/S)_O$  — время  $\tau$ ". Коррозионные потери рассчитывали путем подстановки кодированных значений факторов в данное уравнение.

На втором этапе расчетные кинетические кривые аппроксимировали дробно-линейной функцией, предложенной для описания затухающих во времени коррозионных процессов [12]:

$$(\Delta m/S)_O = (\Delta m/S)_{уст} \cdot \frac{\tau}{T + \tau}, \quad (5)$$

где:  $(\Delta m/S)_O$  — удельная потеря массы металла в момент времени  $\tau$ ,  $(\Delta m/S)_{уст}$  — установившаяся удельная потеря массы металла при  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $\tau$  — время коррозионного взаимодействия;  $T$  — постоянная времени коррозии, равная времени, в течение которого потеря массы металла достигает половины значения  $(\Delta m/S)_{уст}$ .

По расчетным кинетическим кривым рассчитывали параметры коррозионного процесса  $(\Delta m/S)_{уст}$  и  $T$  в соответствии с методикой, изложенной в [12].

На третьем этапе рассчитывали ожидаемые на 10 000 часов коррозионные потери, глубину коррозии и погрешность прогноза ( $E_{II}$ ) с помощью выражения, предложенного в [13]:

$$E_{II} = \frac{A}{a} \cdot \frac{\tau_{упр}}{\tau_u} \left( \frac{\tau_{э}}{\tau_u} \right), \quad (6)$$

где  $A$  – погрешность интерполяционной математической модели,  $a$  – постоянный коэффициент,  $\tau_{упр}$  – время упреждения, равное сумме  $\tau_u$  и  $\tau_3$ ;  $\tau_u$ ,  $\tau_3$  – время интерполяции и время экстраполяции, соответственно.

При расчете погрешности прогноза и выборе значений коэффициентов “ $A$ ” и “ $a$ ”, входящих в формулу (6), были учтены имеющиеся рекомендации [13], которые основаны на многочисленных ретроспективных прогнозах коррозии алюминия и его сплавов в различных средах по результатам длительных натуральных экспериментов сроком до 30 лет. Рекомендуемые пределы изменения величин составляют:  $A=0.05\div 0.1$ ;  $a=1.25\div 2.5$ . Погрешность интерполяции была принята равной 0.05, что соответствует погрешности регрессионной модели (1). Значение коэффициента “ $a$ ” было принято равным 1.25, что в соответствии с литературными данными [13], является наиболее приемлемым для алюминиевых сплавов.

Значения параметров  $(\Delta m/S)_{уст}$  и  $T$ , а также прогнозные значения общих коррозионных потерь и глубины коррозии сплава АМгЗ в дистиллированной воде и 66%-ном растворе этиленгликоля приведены в табл.3 и 4, соответственно.

Таблица 3. Параметры коррозионного процесса сплава АМгЗ в дистиллированной воде и 66%-ном растворе этиленгликоля

Температура, °С	Дистиллированная вода		66%-ный раствор ЭГ	
	$(\Delta m/S)_{уст}$ , г/м <sup>2</sup>	$T$ , час	$(\Delta m/S)_{уст}$ , г/м <sup>2</sup>	$T$ , час
20	1.82	1155	0.88	931
50	2.27	464	1.41	205
60	2.56	558	1.47	193
70	2.38	486	1.43	187
80	2.22	484	1.35	236
90	2.27	760	1.12	262

Таблица 4. Расчетная глубина коррозии и ожидаемая погрешность прогноза коррозии сплава АМгЗ на 10 000 часов

Температура, °С	Дистиллированная вода			66 %-ный раствор ЭГ		
	$(\Delta m/S)_0$ , г/м <sup>2</sup>	Глубина коррозии, мм·10 <sup>6</sup>	Погрешность, мм·10 <sup>6</sup>	$(\Delta m/S)_0$ , г/м <sup>2</sup>	Глубина коррозии, мм·10 <sup>6</sup>	Погрешность, мм·10 <sup>6</sup>
20	1.63	617	246	0.8	304	121
50	2.17	821	328	1.38	523	209
60	2.42	918	367	1.44	546	218
70	2.27	859	343	1.4	531	212
80	2.12	803	321	1.32	499	199
90	2.11	799	319	1.09	413	165

Из приведенных данных следует, что коррозия сплава АМгЗ в 66%-ном растворе этиленгликоля характеризуется меньшими значениями  $(\Delta m/S)_{уст}$  по сравнению с водой.

Наибольшие значения  $(\Delta m/S)_{уст}$  и глубины коррозии как для воды, так и для 66%-ного раствора ЭГ приходятся на температуру 55+65 °С (рис.3). В обеих средах коррозионная стойкость сплава АМгЗ достаточно высока, и максимальные прогнозируемые значения глубины коррозии составляют 918·10<sup>-6</sup> мм в воде и 546·10<sup>-6</sup> мм в 66%-ном растворе ЭГ. Погрешность прогноза на 10 000 часов при времени интерполяции 1100 часов не превышает 40%.

При рассмотрении коррозионно-электрохимических характеристик исследуемых сплавов необходимо исходить из особенностей коррозионной среды. Из данных, приведенных

ранее [14], следует, что введение этиленгликоля в воду уменьшает концентрацию растворенного кислорода и увеличивает вязкость раствора. При температуре  $20\div 25\text{ }^\circ\text{C}$  в  $20\div 50\%$ -ных растворах ЭГ концентрация растворенного кислорода в 2 раза меньше, чем в воде, и составляет  $0.12\cdot 10^{-3}$  моль/л. В более концентрированных растворах ЭГ содержание  $\text{O}_2$  колеблется от  $0.12\cdot 10^{-3}$  до  $0.15\cdot 10^{-3}$  моль/л. При повышении температуры до  $60\text{ }^\circ\text{C}$  концентрация  $\text{O}_2$  несколько уменьшается, но не более, чем на 20%. На основании приведенных данных можно заключить, что содержание растворенного  $\text{O}_2$  мало зависит от температуры и резко уменьшается при введении ЭГ в воду. В  $20\div 100\%$ -ных растворах ЭГ содержание растворенного  $\text{O}_2$  мало изменяется с увеличением концентрации ЭГ.

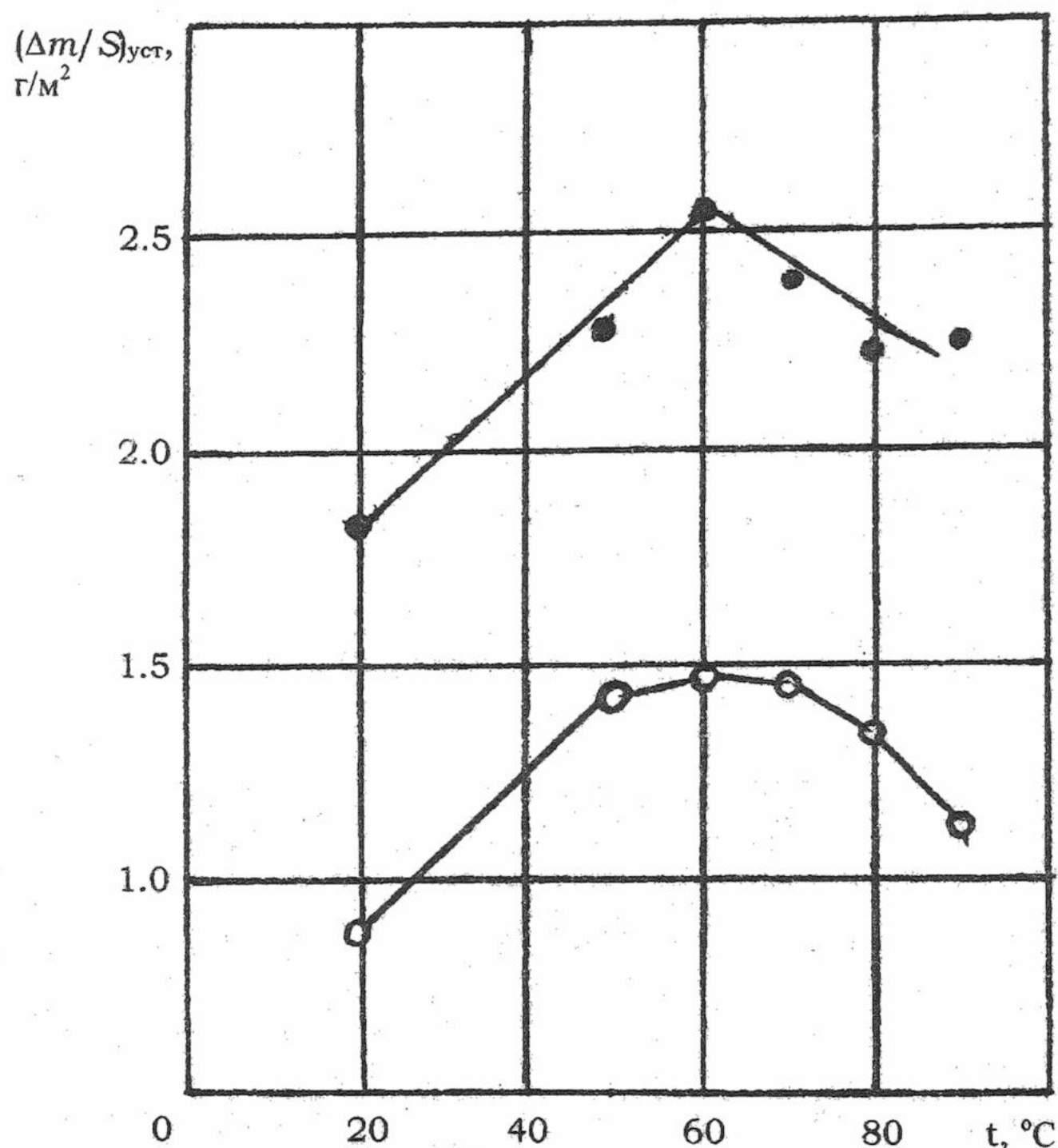


Рис.3. Зависимость установившихся коррозионных потерь  $(\Delta m/S)_{уст}$  сплава АМгЗ от температуры: • – дистиллированная вода; о – 66%-ный раствор ЭГ.

кания коррозии с кислородной деполяризацией. С учетом растворимости  $\text{O}_2$  и вязкости водно-этиленгликолевых сред в зависимости от концентрации ЭГ и температуры, процесс восстановления  $\text{O}_2$  должен лимитироваться диффузией.

Величины потенциалов коррозии алюминиевых сплавов зависят от материала электрода и состава раствора. В первые часы потенциалы обоих сплавов уменьшаются, что обусловлено изменением химического состава естественных поверхностных пленок в результате их взаимодействия со средой (гидратация, проникновение раствора в поры пленки) и переходом окисленного металла в раствор. Наиболее быстро уменьшаются потенциалы электродов в воде и 50%-ном растворе этиленгликоля, более медленно – в 90%-ном растворе ЭГ, что, по-видимому, обусловлено большей вязкостью раствора и меньшим проникновением раствора в поры пленки.

Последующие колебания потенциала электродов обусловлены восстановлением катодных деполяризаторов раствора, в частности, растворенного  $\text{O}_2$ , а также формированием на поверхности электродов слоя продуктов коррозии.

С увеличением концентрации ЭГ и температуры наиболее значительно изменяется вязкость растворов, причем оба фактора существенно влияют на ее величину. При переходе от воды к 100%-ному ЭГ вязкость возрастает примерно в 20 раз [14]. При повышении же температуры вязкость растворов уменьшается. Например, для 66%-ного раствора ЭГ при повышении температуры от  $20$  до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  вязкость уменьшается примерно в 6 раз.

Данные о наиболее характерных изменениях во времени потенциалов коррозии алюминиевых сплавов АМц и АМгЗ, измеренных в воде, 50 и 90%-ном растворах ЭГ, приведены на рис.4. В целом потенциалы коррозии обоих сплавов во времени изменяются в интервале от 0.08 до  $(-0.4)$  В, что дает основание говорить о возможности проте-

Из результатов гравиметрических измерений (рис.2) следует, что коррозия алюминиевых сплавов через 200÷300 часов переходит в стадию затухания благодаря образованию на поверхности сплавов пленок продуктов коррозии, тормозящих переход окисленного алюминия в раствор. Образующийся слой продуктов коррозии через 100÷200 часов вызывает стабилизацию потенциалов коррозии. Так, например, в воде стационарные потенциалы коррозии сплавов АМц и АМг3 составляют (-0.2) и (-0.16) В, соответственно. В 50%-ном растворе ЭГ стационарные потенциалы коррозии обоих сплавов практически одинаковы и составляют (-0.12) ÷ (-0.13) В. В 90%-ном растворе ЭГ потенциалы электродов также близки и составляют для сплава АМц (-0.17) В, а для сплава АМг3 (-0.19) В.

Наиболее характерные поляризационные кривые сплава АМг3 в воде, 50 и 90%-ном растворах ЭГ при температурах 20 и 60 °С приведены на рис.5, из которых следует, что зависимости "потенциал  $E$  – плотность тока  $i$ " в этих средах имеют одинаковый характер. Наличие очень малого предельного диффузионного тока ( $i_{диф}$ ) на катодных кривых обусловлено протеканием реакции восстановления кислорода, концентрация которого очень низка (не более  $0.15 \cdot 10^{-3}$  моль/л). В условиях  $i_{диф}$  потенциал смещается до значений, при которых наступает новый катодный процесс – восстановление молекул  $H_2O$  или ассоциатов типа  $H_2O - ЭГ$ .

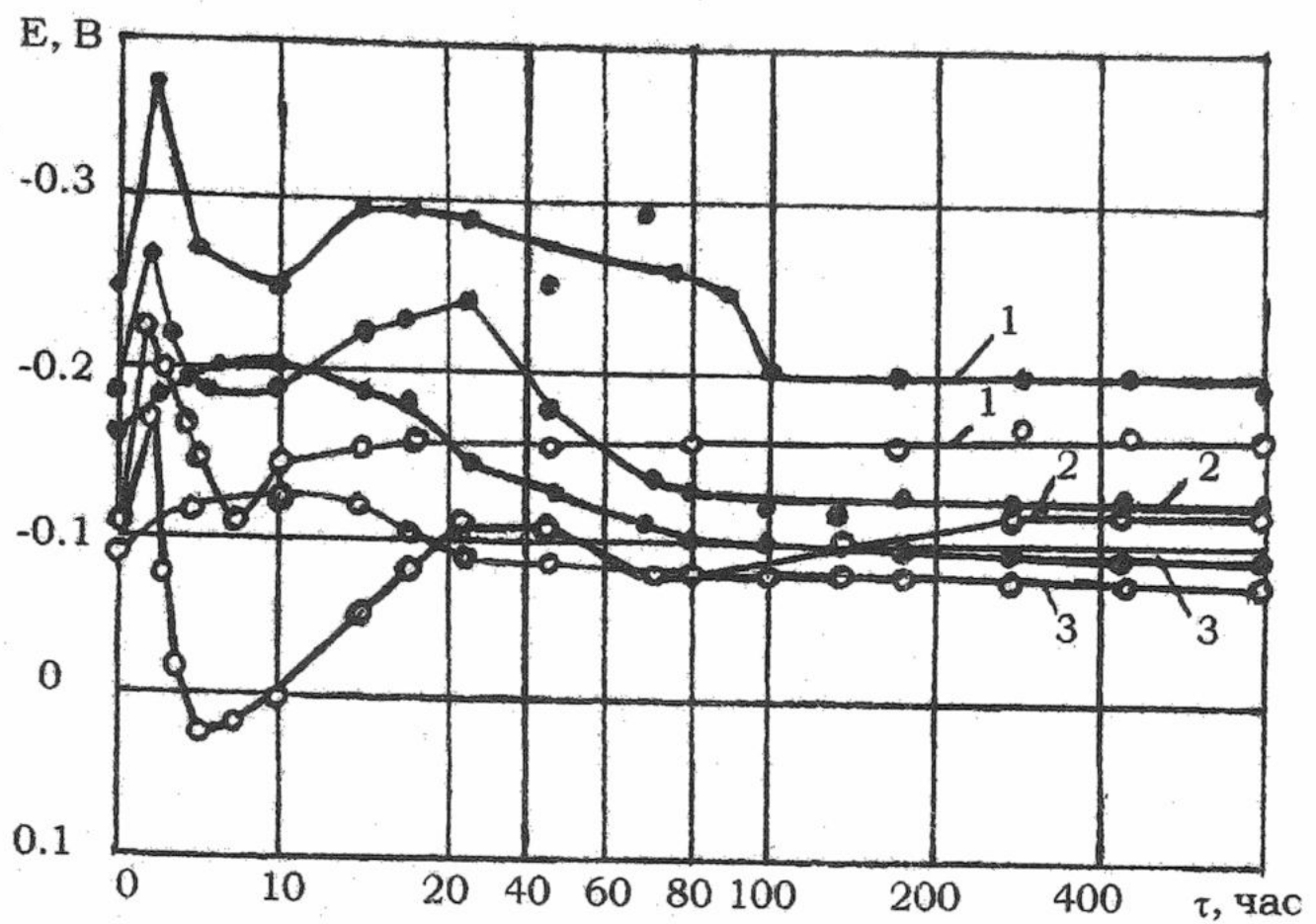


Рис.4. Изменение во времени потенциалов коррозии алюминиевых сплавов в дистиллированной воде и водных растворах этиленгликоля при температуре 60 °С : о – сплав АМц; • – сплав АМг3; 1 – дистиллированная вода; 2 – 50 %-ный раствор ЭГ; 3 – 90 %-ный раствор ЭГ.

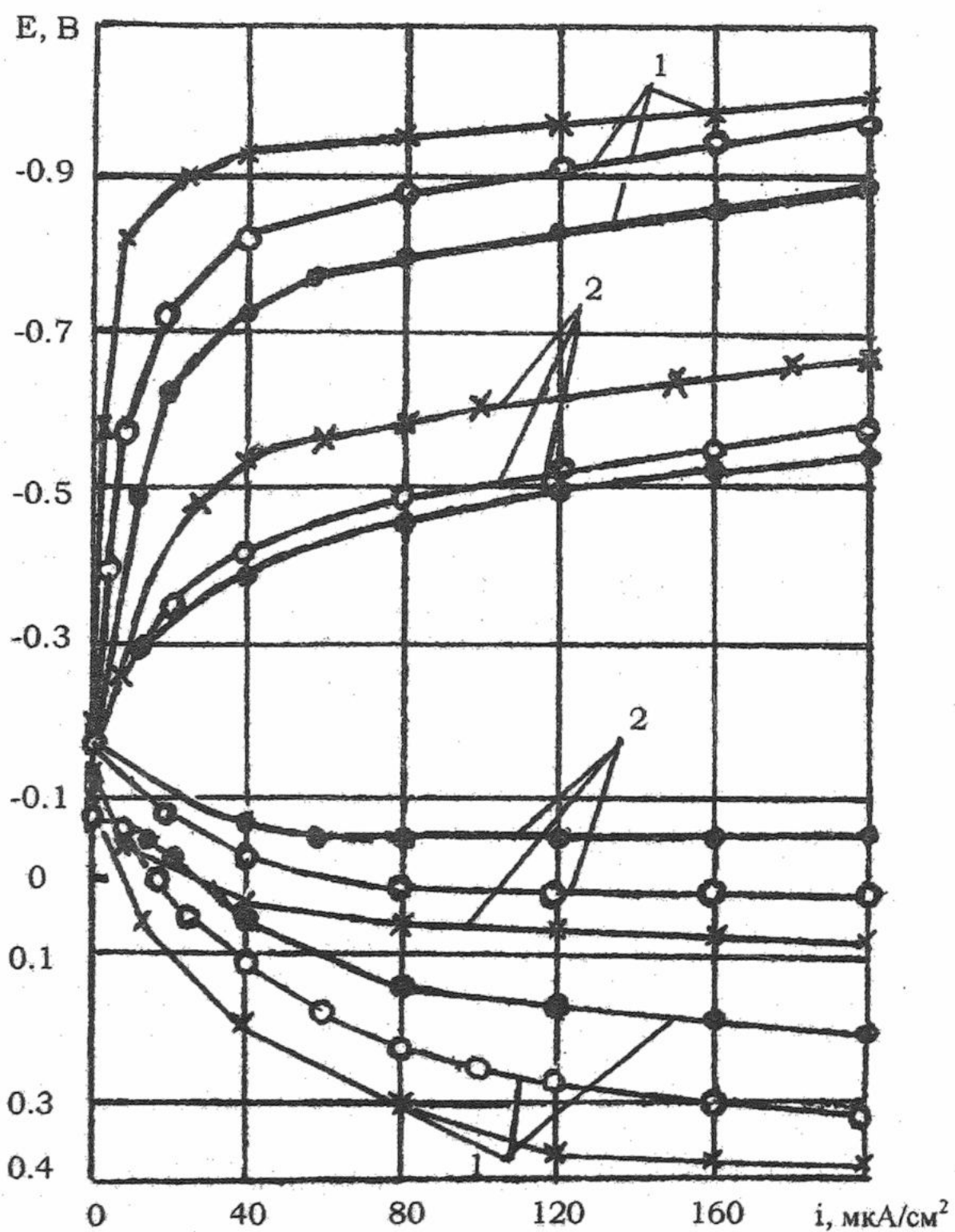


Рис.5. Поляризационные кривые сплава АМг3 в дистиллированной воде и водных растворах ЭГ при различных температурах: • – дистиллированная вода; о – 50 %-ный раствор ЭГ; х – 90 %-ный раствор ЭГ; 1 – 20 °С; 2 – 60 °С.

С увеличением температуры катодная поляризация алюминиевых сплавов уменьшается вследствие увеличения подвижности как молекул  $O_2$ , так и молекул воды или ассоциатов типа  $H_2O - ЭГ$ .

Анодные кривые свидетельствуют о достаточно высокой скорости анодного растворения алюминиевых сплавов при малых  $\Delta E_a$ , которая несколько снижается с увеличением концентрации ЭГ и увеличивается с повышением температуры.

Сравнение анодных и катодных кривых приводит к выводу, что в воде и растворах  $H_2O - ЭГ$  процессом, лимитирующим электрохимическое растворение алюминиевых сплавов, является катодное восстановление кислорода. Введение в воду этиленгликоля приводит к торможению обоих процессов, что обусловлено уменьшением содержания кислорода и увеличением вязкости растворов. Именно эти изменения в свойствах растворной системы приводят к тому, что коэффициент "К" и параметр  $(\Delta m / S)_{уст}$ , входящие в аппроксимирующие выражения в виде дробно-линейной функции, уменьшаются с увеличением концентрации ЭГ.

Во времени коррозия в исследуемых системах сопровождается изменениями рН среды, которые приведены на рис.6. Данные рис.6 показывают, что в воде при  $\tau=40$  час рН увеличивается от 6.5 до 7.4 и в интервале 40÷500 часов стабилизируется на уровне 7.4, после чего наблюдается его снижение. В водных растворах ЭГ и в этиленгликоле в нача-

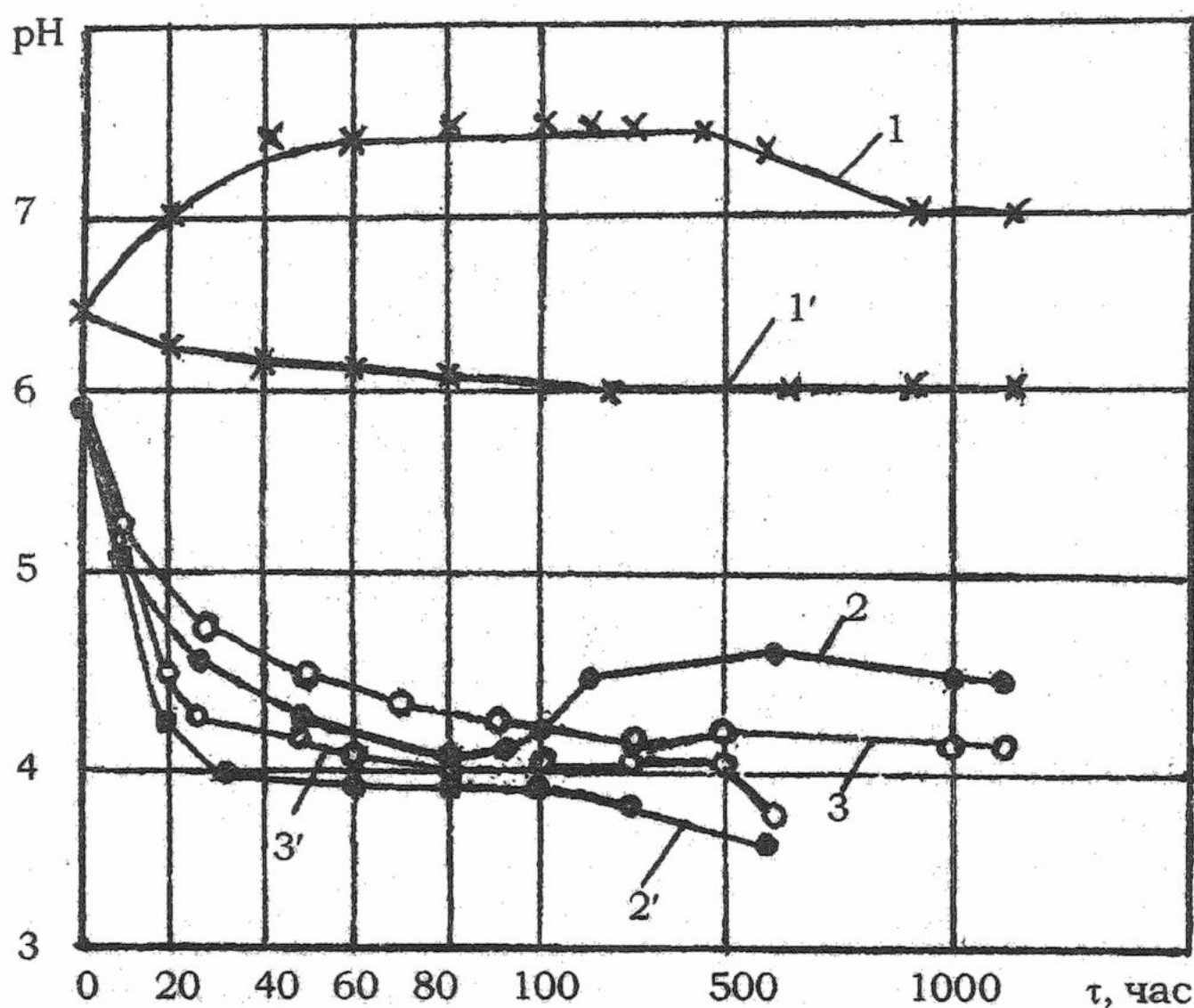


Рис.6. Изменение во времени рН коррозионных сред, контактировавших со сплавом АМгЗ, при температуре 60 °С: 1 – дистиллированная вода; 2 – 50%-ный раствор ЭГ; 3 – 100%-ный раствор ЭГ; 1', 2', 3' – фон дистиллированной воды, 50 и 100%-ного растворов ЭГ, соответственно.

ле коррозионного процесса рН уменьшается с 6.0 до 4.0 единиц и примерно через 80÷100 часов увеличивается на 0.2÷0.5 единиц рН, после чего изменяется в незначительной степени.

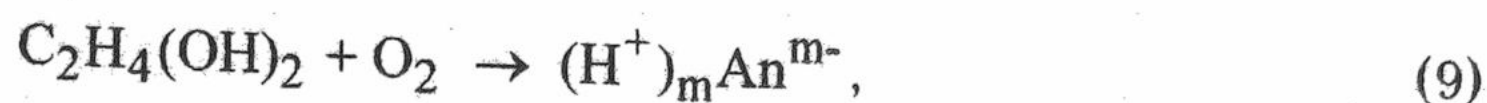
Для объяснения наблюдаемых изменений в коррозионных средах необходимо исходить из совокупности электрохимических и химических процессов, протекающих на границе "металл – раствор". В системе "Al – H<sub>2</sub>O" протекают следующие основные реакции:



В результате протекания реакции (8) происходит повышение рН воды (рис.6, кривая 1). Данная реакция имеет место и в водных растворах ЭГ, но в последних увеличение

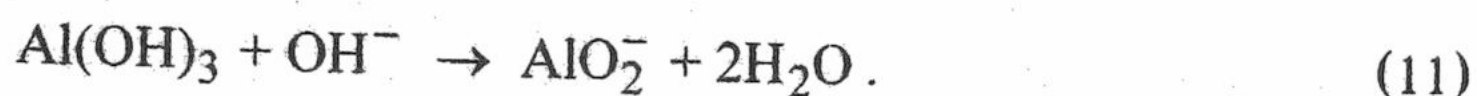
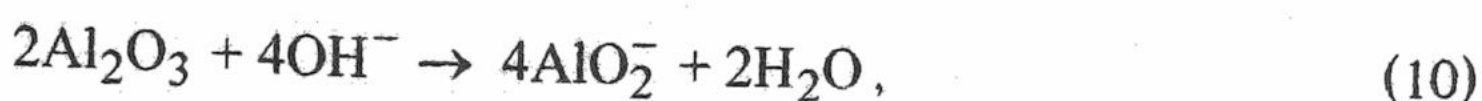
Уменьшение рН во времени имеет место и в фоновых растворах ЭГ, что дает основание полагать, что снижение рН обусловлено образованием веществ кислотного характера, которыми согласно данным, приведенным ранее [15, 16], являются органические кислоты (гликолевая, щавелевая, уксусная) – продукты окисления этиленгликоля.

pH за счет образования гидроксил-ионов нивелируется реакцией окисления этиленгликоля:



где  $An^{m-}$  – анион кислоты.

Гидроксидные ионы, образующиеся по реакции (8), способны вступать во взаимодействие с оксидом и гидроксидом поверхностной пленки:



Характер изменения во времени общих и объемных массопотерь, pH и потенциалов алюминиевых сплавов свидетельствует, с одной стороны, о схожести протекающих физико-химических процессов независимо от концентрации этиленгликоля в бинарном растворе, а с другой – об определенных различиях, обусловленных вязкостью среды, растворимостью кислорода, составом примесей, образующихся в процессе коррозии, что влияет на интенсивность разрушения первоначальных оксидных слоев, на формирование пленок из продуктов коррозии и их защитные свойства.

Экспериментально доказано [17], что в дистиллированной воде при температуре до 60 °C на поверхности алюминия образуются преимущественно аморфный  $Al(OH)_3$  и трехводный кристаллический оксид алюминия – байерит. При температуре более 60 °C пленка состоит из одноводного оксида алюминия – бемита, что приводит к уменьшению коррозии алюминия при температуре выше 60 °C. Вероятно, аналогичные переходы структур пленок из аморфного состояния в кристаллическое имеют место и в системах “ $H_2O - ЭГ$ ”, так как для них экстремальность температуры, близкой к 65 °C, полностью подтверждается экспериментально полученной регрессионной моделью (1).

Образование в системах “ $H_2O - ЭГ$ ” органических кислот в результате самопроизвольного окисления ЭГ приводит к тому, что коррозия алюминиевых сплавов протекает в слабокислой среде и pH зависит от концентрации ЭГ, температуры и времени испытаний. При  $\tau=100-1000$  час испытаний pH находится в интервале от 3.9 до 4.5. Можно предположить, что в этих средах наряду с растворением состоящих из оксидов и гидроксидов алюминия пленок аморфной и кристаллической структуры, возможно также образование малорастворимых соединений алюминия с органическими кислотами.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. С помощью регрессионной модели коррозии алюминиевого сплава АМгЗ установлено, что при переходе от воды к водно-этиленгликолевым растворам коррозионные потери алюминиевых сплавов монотонно уменьшаются, что обусловлено увеличением вязкости среды и уменьшением концентрации растворенного кислорода.

2. Независимо от концентрации этиленгликоля в растворе максимальные коррозионные потери имеют место при температуре  $65 \pm 5^\circ C$ , что, по-видимому, обусловлено свойством поверхностной пленки при данной температуре переходить из аморфного состояния в кристаллическое.

3. Процесс коррозии алюминиевых сплавов в воде, водных растворах ЭГ и этиленгликоле проходит две стадии: первая стадия характеризуется увеличением коррозионных потерь и переходом продуктов коррозии в раствор, вторая – затуханием коррозионного процесса. В этих средах кинетические кривые общих и объемных массопотерь достаточно хорошо аппроксимируются дробно-линейной функцией.

4. С помощью экспериментально полученного уравнения регрессии и дробно-линейной функции на базе 1100 часов осуществлен прогноз коррозии сплава АМгЗ на 10 000 часов для двух теплоносителей – дистиллированной воды и 66%-ного раствора этиленгликоля с погрешностью не более 40%.

5. Особенность коррозии алюминиевых сплавов в водно-этиленгликолевых растворах обусловлена способностью органического компонента (этиленгликоля) окисляться с образованием кислот, которые понижают pH среды и, вероятно, участвуют в процессах коррозии алюминиевых сплавов.

6. В воде и водно-этиленгликолевых средах коррозия алюминиевых сплавов протекает с кислородной деполяризацией и лимитируется диффузией растворенного  $O_2$ . С повышением температуры и уменьшением концентрации ЭГ скорость катодного процесса увеличиваются, что обусловлено облегчением протекания диффузионных процессов вследствие уменьшения вязкости среды.

#### Литература

1. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Пчельников И.Т. Коррозионное и электрохимическое поведение некоторых металлов в водно-этиленгликолевых растворах хлористого натрия. Защита металлов. 1976. Т.6. Вып.6. С.648-652.
2. Томашов Н.Д., Тимонова М.А. Электрохимическое исследование процесса коррозии металлов в растворах этиленгликоля. Журнал физической химии. 1948. Т.22. Вып.2. С.221-231.
3. Agnew R. J., Truit J.R. Corrosion of metals in ethylene glycol solutions. Industrial and Engineering chemistry. 1958. No.4. P.649-656.
4. Бурая Т.А., Турковская А.В., Жук Ю.М. Коррозия алюминия, сплавов АМгЗ и АМц в водных растворах этиленгликоля, содержащих  $Cl^-$ . Защита металлов. 1973. Т.9. Вып.1. С.35-39.
5. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Коррозия металлов в этиленгликолевых антифризах. Технология судостроения. 1972. Вып.2. С.28-31.
6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Коррозия алюминия в солянокислых этиленгликолевых растворах // Химическое и нефтяное машиностроение. 1971. №115. С.18-19.
7. Базелева Н.А., Гильгур Д.С. Электрохимическое и коррозионное поведение конструкционных материалов в теплоносителях на основе этиленгликоля. Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТРТО. 1979. Вып.3. С.99-106.
8. Хартман К., Лецкий Э., Шефнер В. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М.: Мир, 1977. 552 с.
9. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. М.: Metallurgia, 1986. 80 с.
10. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1963. 303 с.
11. Касандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970. 140 с.
12. Цикерман Л.Я. Диагностика коррозии трубопроводов с применением ЭВМ. М.: Недра, 1977. 223 с.
13. Цикерман Л.Я., Тер-Акопов Б.Г. Погрешности при прогнозировании на ЭВМ электрохимической коррозии. Коррозия и защита. 1976. №12. С.6-9.
14. Базелева Н. А. Закономерности коррозии меди М1 в водно-этиленгликолевых средах. Вісник Харківського національного університету. Хімія. 2000. №477. Вып.5 (28). С.121-131.
15. Плетнев М.А., Легенченко И.А., Базелева Н.А. Исследование процессов превращения водного раствора этиленгликоля, контактирующего с конструкционными металлами. Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТРТО. 1984. Вып.3. С.29-32.
16. Базелева Н.А. Защита от коррозии гидравлических трактов систем жидкостного охлаждения радиоэлектронной аппаратуры методом ионообменной очистки водно-органического теплоносителя: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.14. МИХМ. М. 1985. 16 с.
17. Синявский В.С., Вальков В.Д., Будов Г.М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Metallurgia, 1979. 224 с.

*Поступила в редакцию 14 февраля 2000 г.*

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). N.A.Bazeleva. Regularities of corrosion of aluminium alloys in aqueous – ethylene glycol media.

By the methods of gravimetry and mathematical design of experiment the influence of concentration of ethylene glycol, temperature and corrosion interaction time is determined. Basing on results obtained by means of pH-metry, potentiometry and voltammetry the conceptions of chemical transformations of ethylene glycol, products of corrosion are suggested and regularities of corrosion destruction of aluminium alloys in aqueous-ethylene glycol solutions are stated.

УДК 541.135

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА (I) ИЗ БОРАТНО-ФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

© 2000 О.Л.Берсирова\*, Л.П.Ануфриев\*\*, В.А.Емельянов\*\*, К.И.Литовченко\*, В.С.Кублановский\*

Методом хронопотенциометрии изучен катодный процесс электровосстановления серебра из дицианоаргентатных комплексов в присутствии боратно-фосфатного буфера. Хронопотенциограммы были получены при разных температурах и плотностях тока. Произведение  $j\tau^{1/2}$  не зависит от плотности тока. Высказано предположение о механизме процесса.

В опубликованных нами ранее работах [1,2] изучено состояние ионов серебра в объеме электролита и в прикатодных слоях в процессе электролиза, методами стационарной и нестационарной вольтамперометрии определены кинетические параметры процесса восстановления серебра из его дицианоаргентатных комплексов в присутствии боратно-фосфатного буфера, высказано предположение о механизме процесса. Изучение этой системы хронопотенциометрическим методом может дать дополнительные сведения об электродном процессе и о реакциях, осложняющих его.

Теория и методы изучения сопряженных химических стадий при помощи хронопотенциометрии изложены в монографии Делахея [3]. Известно, что при хронопотенциометрических измерениях величина переходного времени определяется соотношением

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} z F c_0 D^{1/2}}{2j}, \quad (1)$$

где  $c_0$  – концентрация электрохимически активных ионов в объеме электролита,  $D$  – коэффициент диффузии,  $j$  – плотность тока. Согласно уравнению (1) произведение  $j\tau^{1/2}$  не должно зависеть от плотности тока в отсутствие химических реакций, предшествующих электродному процессу. Если же электрохимическому процессу предшествует химическая реакция образования электрохимически активного комплекса



здесь  $k_f$  и  $k_b$  – формальные константы скорости.

Комплекс  $ML_n$ , согласно уравнению (2) не восстанавливается на электроде при тех потенциалах, при которых происходит восстановление  $ML_i$ . Следовательно, скорость восстановления вещества  $ML_i$  зависит как от скорости химического превращения, так и от скорости переноса к электроду веществ, участвующих в электрохимической реакции. Величина кинетического переходного времени  $\tau_k$  в этом случае описывается уравнением

$$\tau_k^{1/2} j = \frac{\pi^{1/2} z F c_0 D^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2}}{K(k_f + k_b)^{1/2}} j, \quad (3)$$

или

\* Институт общей и неорганической химии НАН Украины, проспект Палладина 32-34, 03680 Киев-142, Украина.

\*\* НПО «Интеграл», ул.Корженевского, 220787 Минск, Беларусь.

$$\tau_k = \tau_d - \frac{\pi^{1/2}}{2K(k_f + k_b)^{1/2}} \quad (4)$$

В уравнении (4)  $K = k_f/k_b$  – константа равновесия химической реакции, предшествующей электродному процессу. Согласно уравнению (3) зависимость  $j\tau_k^{1/2}$  от  $j$  выражается прямой линией из наклона которой можно вычислить константы скорости, если известна константа равновесия. Из уравнения (4) видно, что при достаточно больших значениях  $K(k_f + k_b)^{1/2}$  величины  $\tau_k$  и  $\tau_d$  практически совпадают. Можно показать, что кинетический эффект поддается обнаружению, если  $K(k_f + k_b)^{1/2} < 500 \text{ с}^{-1/2}$ . Предельное значение произведения  $j\tau_k^{1/2}$  для больших плотностей тока имеет вид

$$j\tau_k^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} z F c_0 D^{1/2}}{2(1 + 1/K)} \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что предел произведения  $j\tau_k^{1/2}$  не зависит от плотности тока. Уравнение (5) позволяет вычислить константу равновесия  $K$ , если предельная величина  $j\tau_k^{1/2}$  достигается при плотностях тока, которые могут быть реализованы на опыте.

Исследовали электролит, содержащий в моль/л:  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  – 0.128;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0.70;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0.13;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 0.15;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0.40. Величина pH составляла  $7.0 \pm 0.1$ . Приготовление электролита осуществляли по методике, описанной в литературе [4]. Опыты проводили в термостатированной ячейке в диапазоне температур 25 – 65°C.

Принципиальная схема установки для получения кривых потенциал – время описана ранее [5]. Источником постоянного тока служил ЛИПС-35. Регистрацию  $\Delta E - t$  кривых осуществляли при помощи универсального запоминающего осциллографа С8-14.

В качестве катода использовали запаянный в стекло торец платиновой проволоки диаметром 1 мм, на который перед каждым измерением наносили слой серебра, толщиной 10 мкм из исследуемого электролита при плотности тока 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Анодом служила серебряная пластинка, площадью 5  $\text{cm}^2$ .

Воспроизводимость хронопотенциограмм была высокая: при наложении  $\Delta E - t$  кривых, снятых в параллельных опытах, наблюдалось их полное совмещение.

Кривые потенциал – время получали при разных температурах и различных плотностях поляризирующего тока. Типичные хронопотенциограммы, полученные при постоянной температуре и различных плотностях поляризирующего тока представлены на рис.1. На рис.2 приведены хронопотенциограммы, полученные при постоянной плотности тока и различных температурах. Как видно из рис.1 и 2, во всех случаях на хронопотенциограм-

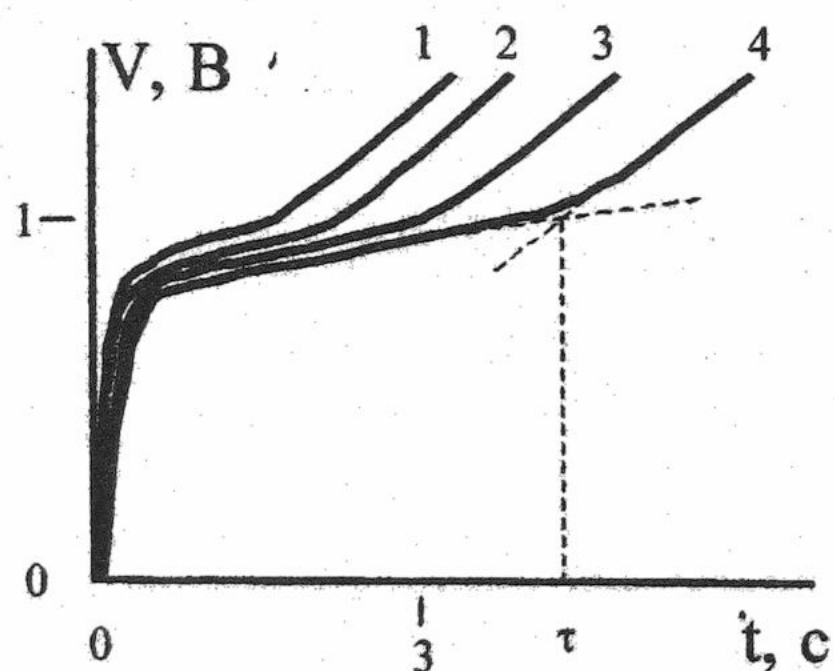


Рис.1. Хронопотенциограммы, полученные при разных температурах, °С: 1 – 30; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60. Плотность поляризирующего тока  $j = 35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

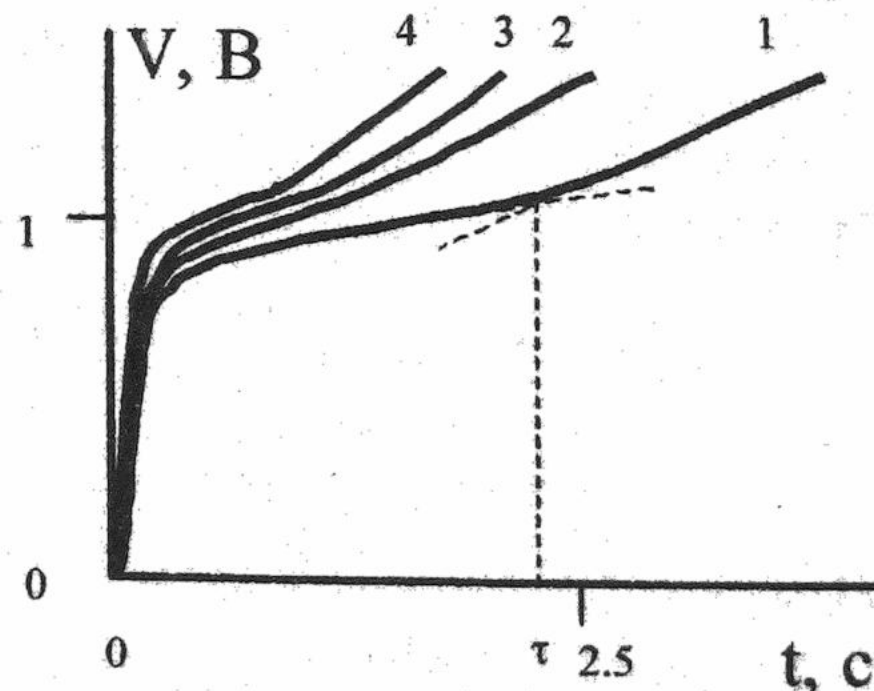


Рис.2. Хронопотенциограммы, полученные при разных плотностях поляризирующего тока,  $j$ ,  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 1 – 25.5; 2 – 31.9; 3 – 38.2; 4 – 44.6. Температура  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

мах наблюдалась одна ступень. Это свидетельствует о том, что в данных условиях электролиза на электроде восстанавливается один электрохимически активный комплекс.

Величину переходного времени определяли графически по методу Куваны [6], как это показано на рис.1. Полученные значения переходных времен сведены в табл.1.

Экспериментальные значения произведений  $j\tau_k^{1/2}$  в зависимости от плотности тока  $j$  для различных температур представлены на рис.3. Из рисунка видно, что произведения  $j\tau_k^{1/2}$  практически постоянны и не зависят от плотности тока, однако увеличиваются с ростом температуры. Эти данные использовали для вычисления коэффициентов диффузии электрохимически активных ионов при различных температурах. Величины коэффициентов диффузии, вычисленные из произведений  $j\tau_k^{1/2}$  при различных температурах сведены в табл.2.

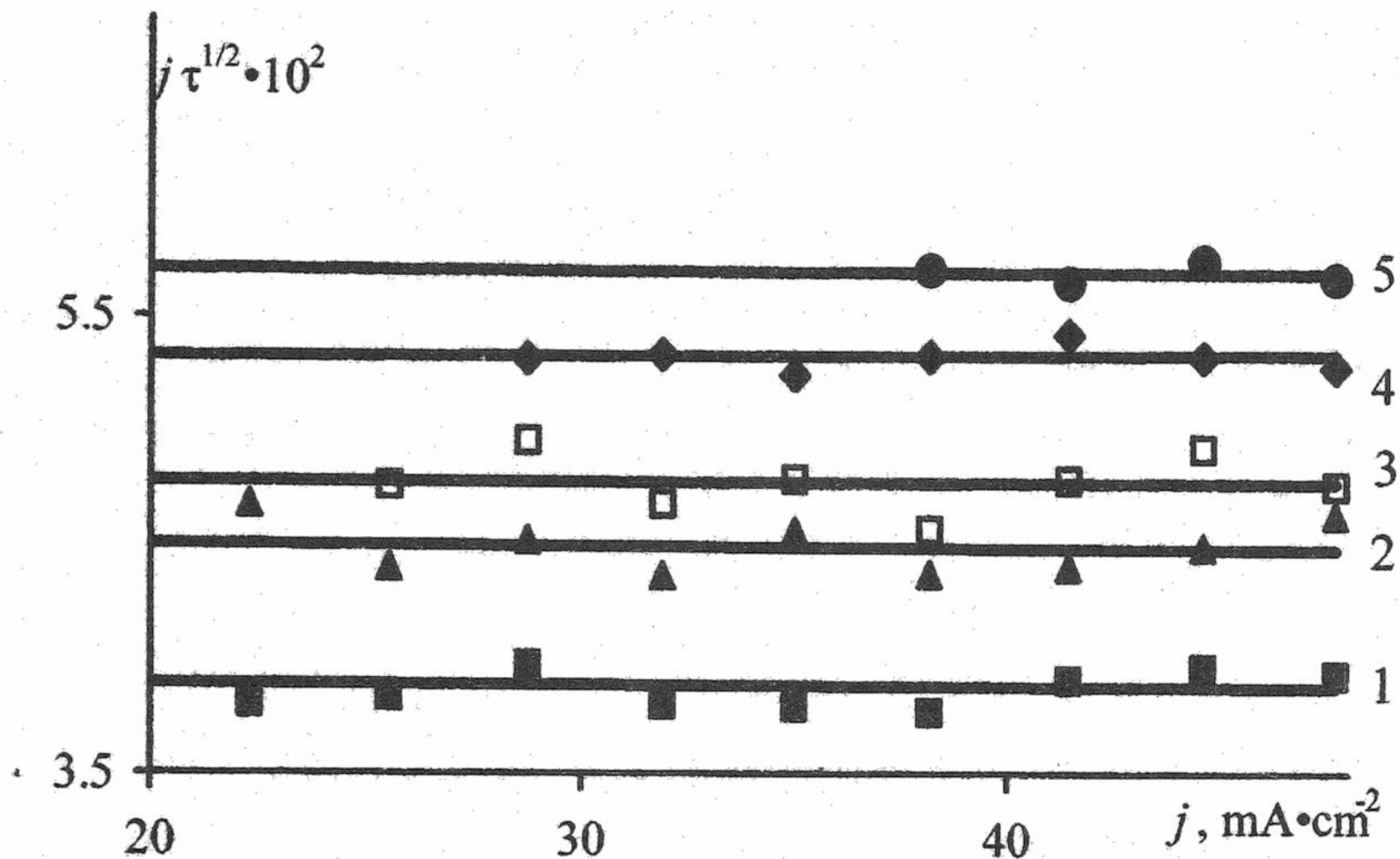


Рис. 3. Зависимость произведений  $j\tau^{1/2}$  от плотности тока  $j$  для различных температур: 1 – 25 °С, 2 – 35 °С, 3 – 40 °С, 4 – 45 °С, 5 – 55 °С.

Таблица 1. Значения переходных времен  $\tau$  (с), определенные графически из хронопотенциограмм, полученных при различных плотностях тока и разных температурах.

$j$ , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Температура, °С								
	25	30	35	40	45	50	55	60	
19.1	4.50	–	–	–	–	–	–	–	
22.3	3.25	–	4.5	–	–	–	–	–	
25.5	2.38	–	3.0	3.5	–	7.0	–	–	
28.7	2.13	3.13	2.50	3.00	4.00	3.5	–	–	
31.9	1.44	2.25	1.88	2.13	3.00	3.13	–	–	
35.0	1.10	1.50	1.75	1.88	2.38	2.94	–	–	
38.2	1.00	1.13	1.38	1.45	1.94	2.06	2.25	2.75	
41.4	0.95	1.20	1.00	1.35	1.75	1.63	1.88	2.25	
44.6	0.80	0.90	0.98	1.33	1.38	1.38	1.63	1.87	
47.8	0.65	0.88	1.06	1.00	1.00	1.28	1.38	1.50	

Таблица 2. Величины коэффициентов диффузии электрохимически активных комплексов серебра при различных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	35	40	45	50	55	60
$D \cdot 10^5, \text{cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$	1.30	1.68	1.70	1.94	2.39	2.66	2.69	3.13

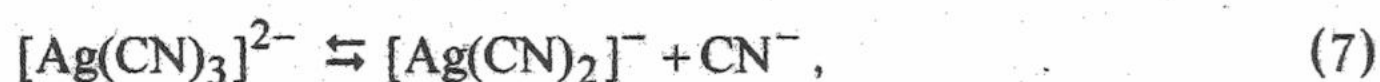
Как видно из таблицы 2, значения коэффициентов диффузии удовлетворительно совпадают с литературными данными [7].

Зависимость логарифмов коэффициентов диффузии  $\ln D$  от обратной температуры (рис.4) представляет прямую линию. Величина энергии активации, вычисленная из тангенса угла наклона этой прямой, составила 21.5 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными, полученными нами ранее [8].

Анализируя приведенные выше экспериментальные данные, можно сделать вывод, что разряд ионов серебра (I) происходит из комплекса, преобладающего в объеме электролита, то есть  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$



Учитывая образование в прикатодном слое  $\text{CN}^-$  [1] и судя по форме хронопотенциограммы не исключена возможность образования в приэлектродном слое комплекса  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ , который электрохимически не активен, а разряд в этом случае, возможно, идет по схеме:



Однако значение  $K(k_f + k_b)^{1/2}$  уравнения (4) в этом случае достаточно велико ( $> 500 \text{c}^{-1/2}$ ), и кинетический эффект не поддается обнаружению хронопотенциометрическим методом.

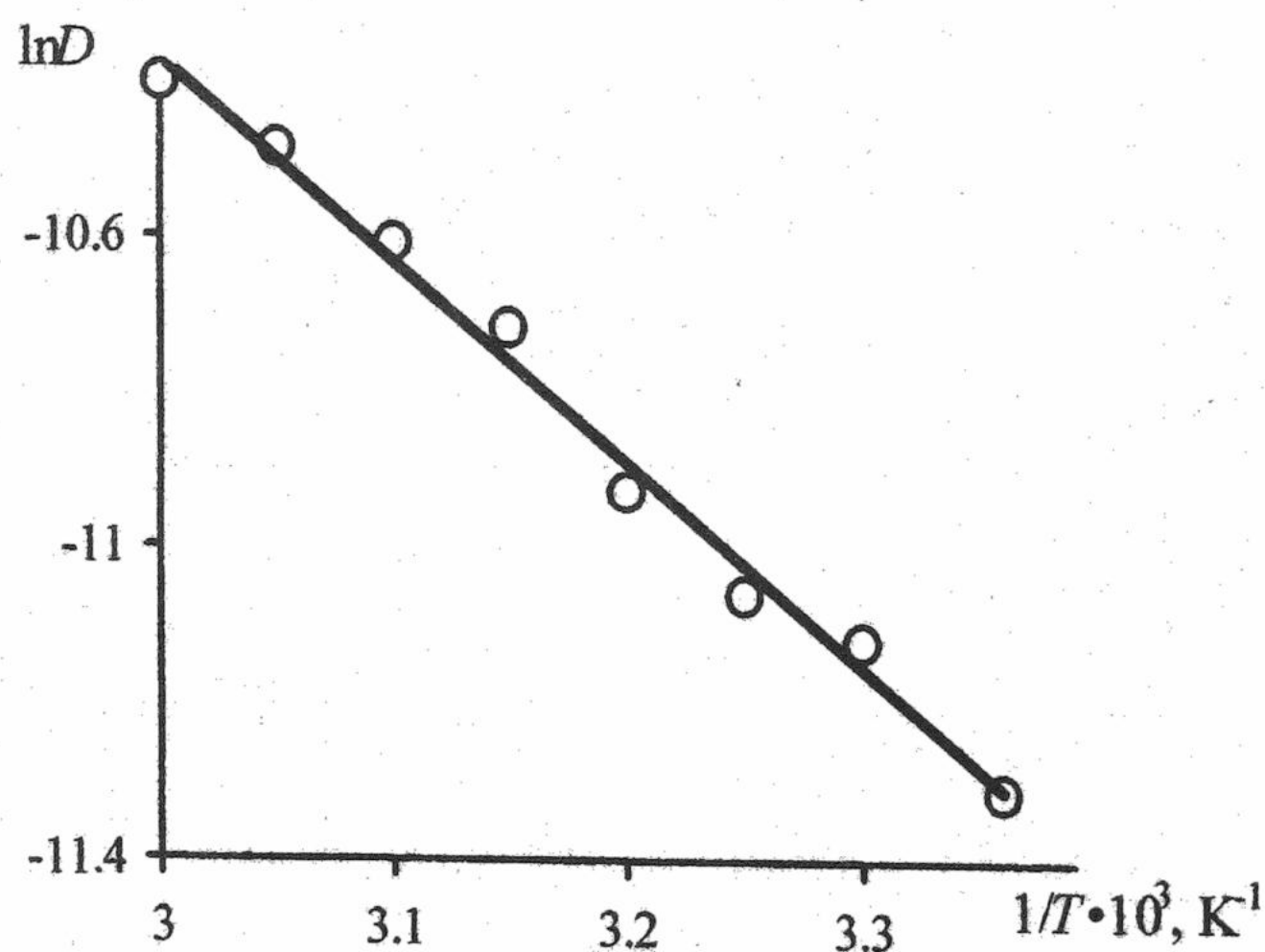


Рис.4. Зависимость коэффициентов диффузии электрохимически активных комплексов серебра, рассчитанных по уравнению (1) от обратной температуры.

Литература

1. Kublanovsky V.S., Litovchenko K.I., Bersirova O.L., Emelianov V.A., Anufriev L.P. Kinetics and mechanism of the electrochemical reduction of silver (I) from phosphate electrolytes. 14<sup>th</sup> International congress of chemical and process engineering. Proceeding. Praha, Czech Republic. 2000.
2. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И., Емельянов В.А., Ануфриев Л.П. Электрохимическое восстановление цианидов серебра из фосфорнокислых электролитов. 7<sup>ой</sup> Международный Фрумкинский симпозиум. Москва, Россия. 2000.
3. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: И.Л.. 1957, 509 с.
4. Ямпольский А.М. Гальванотехника драгоценных и редких металлов. М.: Машгиз. 1958, 44 с.
5. Черненко В.И., Литовченко К.И., Кисленко В.И. Хим.технол. 1971. Вып.17. С.127-130.
6. Russell C.D., Peterson J.M. J. Electroanalyt. Chem. 1963. V.5. №6. P.467-475.
7. Гейровский Я. Техника полярографического исследования. Сборник статей. Пер с чешск., немец. и англ./Под ред. Л.А.Яновской. М: Иноиздат. 1951, 171 с.
8. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И., Емельянов В.А., Ануфриев Л.П. Доповіді Національної Академії наук України. 2000. №3.

*Поступила в редакцию 4 сентября 2000 г.*

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). O.L.Bersirova, L.P.Anufriev, V.A.Emelianov, K.I.Litovchenko and V.S.Kublanovsky. The chronopotentiometric study of silver (I) reduction from borate-phosphate electrolytes.

The cathodic process for the reduction of silver from dicyanoargentate complexes in the presence of a borate-phosphate buffer have been studied by the chronovoltammetrical method. The chronopotentiograms have been obtained at different temperatures and at different current densities. The product  $j\tau^{1/2}$  appeared to be independent of current density. The mechanism of silver reduction from phosphate electrolytes has been proposed.

УДК 541.13

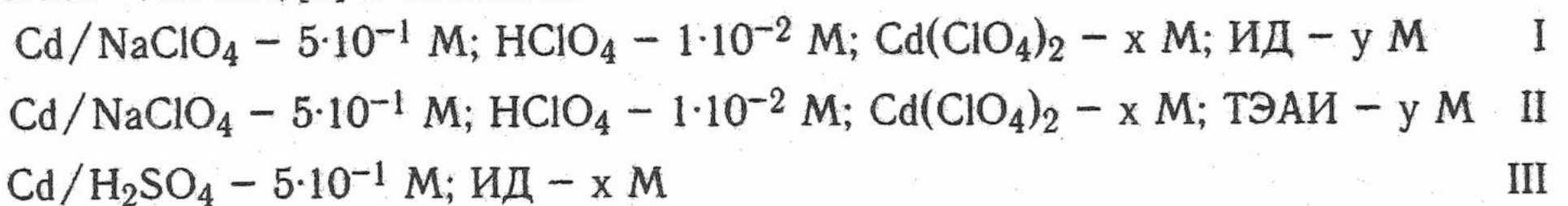
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАЗРЯДА – ИОНИЗАЦИИ КАДМИЯ В ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ АДСОРБИРУЮЩИХСЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

© 2000 В.В.Джелали\*, В.И.Ларин

Методом импедансной спектроскопии исследован механизм разряда–ионизации кадмия в системах: I – Cd/NaClO<sub>4</sub>; HClO<sub>4</sub>; Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; ИД, II – Cd/NaClO<sub>4</sub>; HClO<sub>4</sub>; Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; ТЭАИ, где ИД – 3-иминооксиметилен-1,2,4,-дитиоазолидинтиона-5 и ТЭАИ – йодид тетраэтиламмония добавки сильно адсорбирующихся ПАВ. Для системы I найдена эквивалентная схема замещения, рассчитаны её параметры и установлен многостадийный механизм электродного процесса, протекающий с частичным переносом заряда на отдельных стадиях. Получены константы скоростей быстрой двухэлектронной стадии разряда ионов Cd<sup>2+</sup> в отсутствие ПАВ и замедленной стадии в адсорбционном слое в присутствии ПАВ. Предложено объяснение торможения электродных стадий, протекающих в присутствии ПАВ через два адсорбированные состояния. Оно учитывает частичный перенос заряда и его перераспределение между стадиями адсорбции окисленной и восстановленной форм.

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбции и ингибирующему действию 3-иминооксиметилен-1,2,4,-дитиоазолидинтиона-5 (ИД) и йодида тетраэтиламмония и их влиянию на кинетику процесса электрокристаллизации – ионизации кадмия. В качестве рабочего электрода использовали поликристаллический кадмий, выбор которого был обусловлен тем, что потенциалы нулевого заряда различных монокристаллических граней практически не отличаются друг от друга, и, следовательно, поверхность его в энергетическом отношении однородна.

Измерение импедансных спектров осуществляли с помощью моста Р-5021 в частотном диапазоне 0.022 – 22 кГц [1] в системах:



Используемые реактивы марки “ХЧ” подвергали двойной перекристаллизации, а хлорную кислоту марки “ОСЧ” – двойной перегонке. Перхлорат кадмия готовили путём растворения кадмия (Cd 000) в хлорной кислоте. Рабочий электрод представлял собой цилиндрический стержень из кадмия, запрессованный в тефлоновую втулку. Противоеlectродом служил кадмиевый диск с площадью, превышающей поверхность рабочего электрода в 100 раз. Перед измерениями электрод полировали, промывали раствором щёлочи и бидистиллятом, а затем травили в течении 15 секунд в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующей промывкой бидистиллятом. После этого производили анодную полировку, как описано в литературе [2]. Подготовленный таким образом рабочий электрод тщательно промывали и быстро переносили в ячейку, при –2.00 В (н.в.э.). Эффективность такой подготовки электродов предварительно проверяли путём измерения дифференциальной ёмкости в 0.05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и с добавками перекристаллизованного ТЭАИ при частоте 0.21 кГц.

Известно, что механизм разряда ионов Cd<sup>2+</sup> на поликристаллическом электроде в системе Cd/Cd<sup>2+</sup> был изучен Лоренцом [3] гальваностатическим методом замыкания цепи. Им было установлено, что суммарная электродная реакция и реакция переноса заряда совпадают и имеют вид:

\* Украинский Государственный научно-исследовательский углехимический институт, Украина, 61023, Харьков, ул. Веснина, 7.

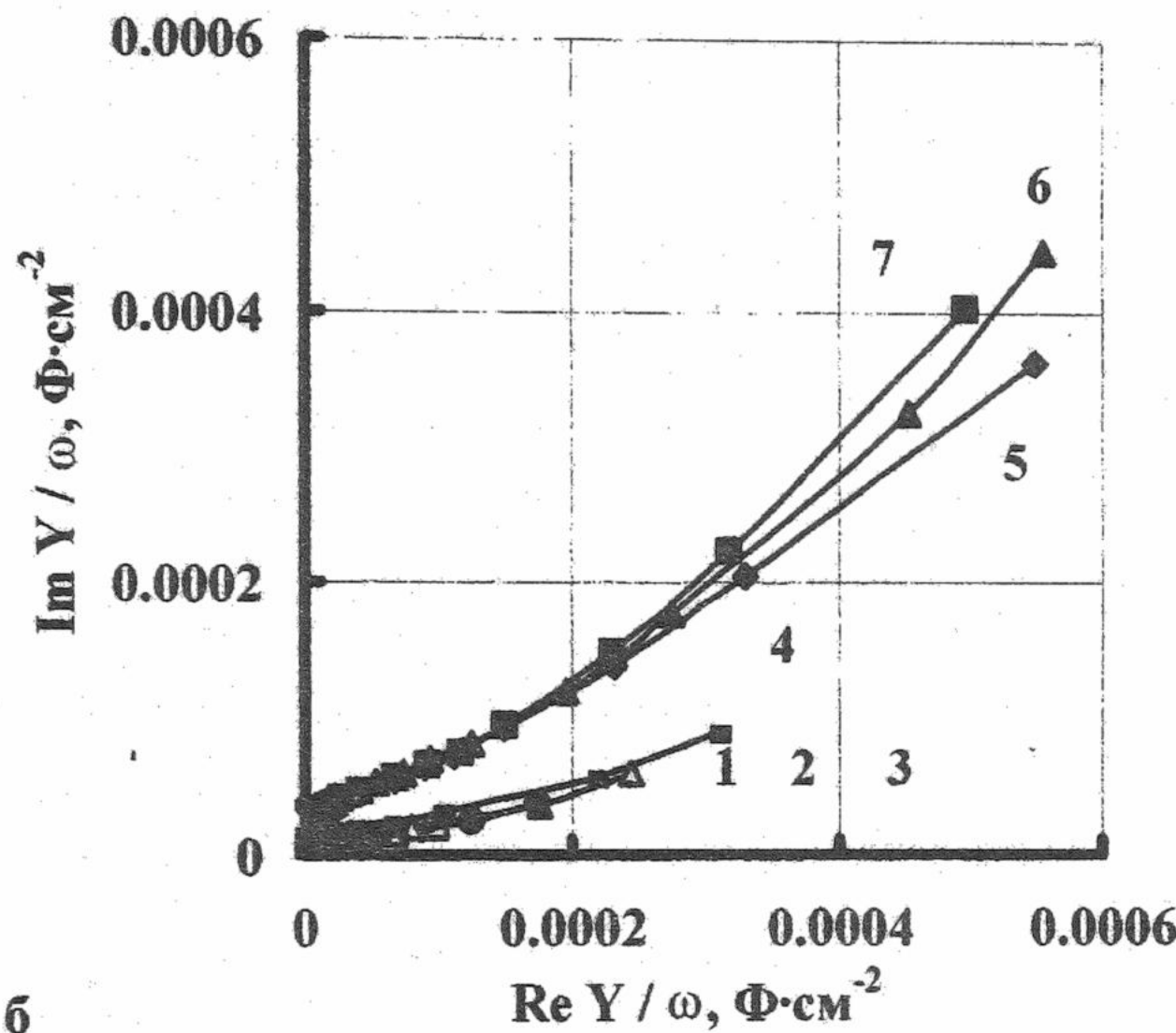
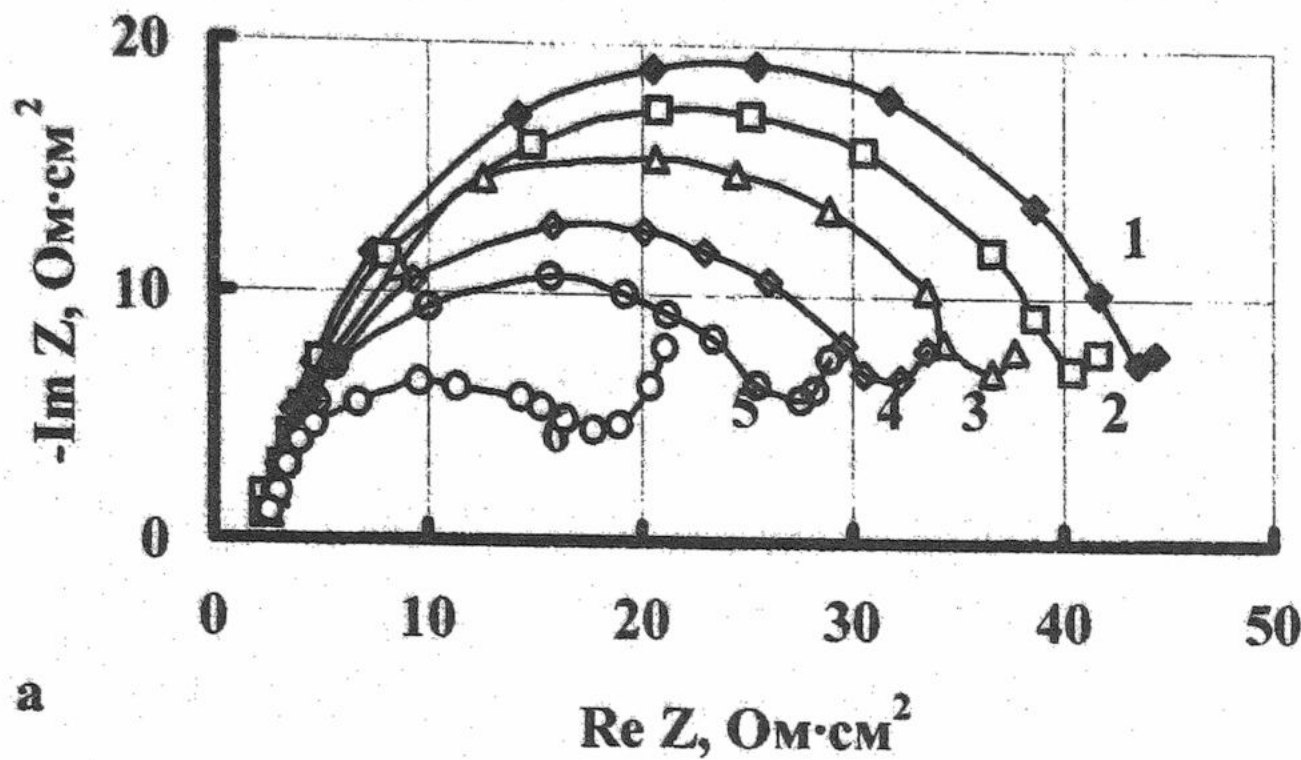
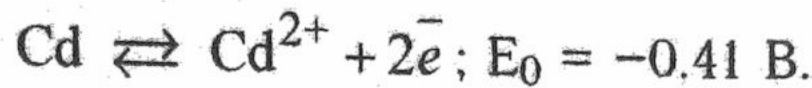


Рис. 1. Импедансный и адмитансный спектры межфазной границы (I) при равновесном потенциале, (а) — при  $C_{\text{ид}} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  и переменной объемной концентрации  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ : 1 —  $1.6 \cdot 10^{-5}$ ; 2 —  $7.2 \cdot 10^{-5}$ ; 3 —  $1.73 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $6.6 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $1.6 \cdot 10^{-3}$ ; 6 —  $6.4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ , (б) — при  $C_{\text{Cd}^{2+}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  и переменной концентрации ИД: 1 — 0; 2 —  $2.1 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $1.5 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $5.6 \cdot 10^{-5}$ ; 5 —  $1.82 \cdot 10^{-4}$ ; 6 —  $5.6 \cdot 10^{-4}$ ; 7 —  $1.26 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ .

ул — Коул —  $\text{Im} Y / \omega - \text{Re} Y / \omega$  (рис.1б) находили значения  $C_d$  при  $\omega \rightarrow \infty$ . Активную  $\text{Re} Z_\phi$  и реактивную  $-\text{Im} Z_\phi$  составляющие фарадеевского импеданса рассчитывали по уравнениям [5]:

$$\text{Re} Z_\phi = 1 / \text{Re} Y (1 + W_\omega); \quad -\text{Im} Z_\phi = W_\omega / \text{Im} Y (1 + W_\omega), \quad (1)$$

где  $\text{Re} Z_\phi$  и  $-\text{Im} Z_\phi$  — активная и реактивная составляющие фарадеевского импеданса, а  $W_\omega = (\text{Im} Y)^2 / (\text{Re} Y)^2$ . Из зависимостей  $\text{Re} Z_\phi$  и  $-\text{Im} Z_\phi$  от  $\omega^{-1/2}$  находили сопротивление переноса заряда  $R_1$ , константу Варбурга  $A$ , а затем гетерогенную емкость  $C_1$  и гетерогенное сопротивление  $R_2$ . Наличие ёмкости  $C_1$  и сопротивления  $R_2$  в эквивалентной схеме говорит о протекании в системе замедленной гетерогенной стадии. Из значения величины  $C_1$  оценены поверхностные концентрации образовавшегося адсорбированного

Аналогичные данные были получены кулоностатическим методом [4], при этом коэффициент переноса заряда  $\alpha$  имеет значение 0.52, а константа скорости реакции  $k_s$  равна  $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . В присутствии сильно адсорбирующихся ПАВ подобные результаты, насколько нам известно, отсутствуют.

Спектральные характеристики импеданса в координатах  $-\text{Im} Z - \text{Re} Z$ , измеренные при равновесном потенциале для границы раздела (I) при постоянной концентрации ИД и переменной концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , представлены на рис.1а. Аналогичные характеристики были получены также при постоянной концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и переменной концентрации ИД. Сопротивление раствора  $R_s$  определяли путём экстраполяции этих зависимостей на круговую частоту  $\omega \rightarrow \infty$ . Для определения ёмкости ДЭС производили пересчет активной и реактивной составляющих импеданса последовательной схемы замещения на аналогичные компоненты адмитанса  $Y = \text{Re} Y + j \text{Im} Y^*$  ( $R_p$  и  $C_p + C_d$ ) для параллельной схемы замещения [5].

Из зависимостей активной и реактивной составляющих адмитанса в координатах Коул — Коул —  $\text{Im} Y / \omega - \text{Re} Y / \omega$  (рис.1б) находили значения  $C_d$  при  $\omega \rightarrow \infty$ .

комплекса, а из максимума  $-\text{Im} Z'_\phi - \omega^{-1/2}$  кривых найдены константы скорости гетерогенной стадии в зависимости от концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и ИД. Порядки гетерогенной стадии по ионам  $\text{Cd}^{2+}$  и по ИД рассчитывали по уравнению:

$$\left( \frac{\partial \lg \text{Re} Z'_\phi}{\partial \lg C_k} \right)_{c_j \neq k} = \left[ \frac{\partial \lg (-\text{Im} Z'_\phi)}{\partial \lg C_k} \right]_{c_j \neq k} = -p_k, \quad (2)$$

где  $C_k$  – концентрация ионов кадмия (или ИД) при фиксированных концентрациях остальных компонентов. Отношение этих порядков равно  $-1/2$ .

Проверку применимости теории замедленной гетерогенной реакции [6] в рассматриваемом нами случае производили, сравнивая экспериментальные  $\text{Re} Z'_\phi - \omega^{-1/2}$ ;  $-\text{Im} Z'_\phi - \omega^{-1/2}$  зависимости, и эти же зависимости, рассчитанные по уравнениям:

$$\text{Re} Z_\phi^* = \frac{RT}{n^2 F^2 c} \cdot \frac{k}{k^2 + \omega^2}; \quad (3)$$

$$-\text{Im} Z_\phi^* = \frac{RT}{n^2 F^2 c} \cdot \frac{\omega}{k^2 + \omega^2}. \quad (4)$$

где  $\text{Re} Z'_\phi$  и  $-\text{Im} Z'_\phi$  активная и реактивная компоненты гетерогенного импеданса, а  $k$  – константа скорости гетерогенной стадии. На рис.2 а представлены экспериментальные  $\text{Re} Z'_\phi - \omega^{-1/2}$ ;  $-\text{Im} Z'_\phi - \omega^{-1/2}$  и теоретически рассчитанные  $\text{Re} Z_\phi^* - \omega^{-1/2}$ ;  $-\text{Im} Z_\phi^* - \omega^{-1/2}$  зависимости при  $c = 1.72 \cdot 10^{-12} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $k = 7.4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ . Как видно из рис.2а, между экспериментом и теорией наблюдается достаточно хорошее соответствие в области средних и низких частот. Таким образом, из полученных данных следует, что импеданс системы (I) задан уравнением:

$$Z(\omega) = (R_3 + (j\omega C_d + (R_1 + Z_{W_1} + (j\omega C_1 + (R_2 + Z_{W_2})^{-1})^{-1})^{-1})^{-1}), \quad (5)$$

где  $Z_{W_1}$  и  $Z_{W_2}$  – диффузионные импедансы Варбурга, которое описывает экспериментальные данные с точностью 3-6%, при  $Z_{W_2} = 0$ . Эквивалентная схема, соответствующая этому уравнению, представлена на рис.2б, а её параметры в исследованном диапазоне концентраций представлены в таблице 1. Для системы (II) характер импедансных спектров аналогичен изображенному на рис.1.

Анализ экспериментальных результатов (рис.3) в соответствии с представлениями Гершера [7] о внедрении адсорбированных частиц в ДЭС и теорией Лоренца о частичном переносе заряда на отдельных стадиях [8,9] позволяет определить степень внедрения частиц в ДЭС  $\gamma$  (рис.3а, 3б):

$$2\gamma = \partial \lg C_1 / \partial \lg c_{\text{Cd}^{2+}}^0 = 0.046, \quad (6)$$

рассчитать (рис.2с) кажущийся:

$$\partial \lg j_o / \partial \lg c_{\text{Me}^{2+}}^0 = (1 - \alpha^*) = 0.18, \quad (7)$$

и истинный:

$$\alpha = (\alpha^* - 2\gamma) / (1 - 2\gamma) = 0.81, \quad (8)$$

коэффициенты переноса заряда, а также рассчитать парциальные плотности токов обмена (рис.3е) и стандартные плотности токов обмена (рис.3ж) –  $8.91 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  и, используя уравнение [1,10]:

$$\lg \frac{j_o}{j_o^*} = \lg \frac{nFk_s}{j_o^*} c_o^{*(1-\alpha)} + (1-\alpha) \lg \frac{c_o}{c_o^*}, \quad (9)$$

стандартную константу скорости реакции  $k_s$ , равную  $9.24 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ .

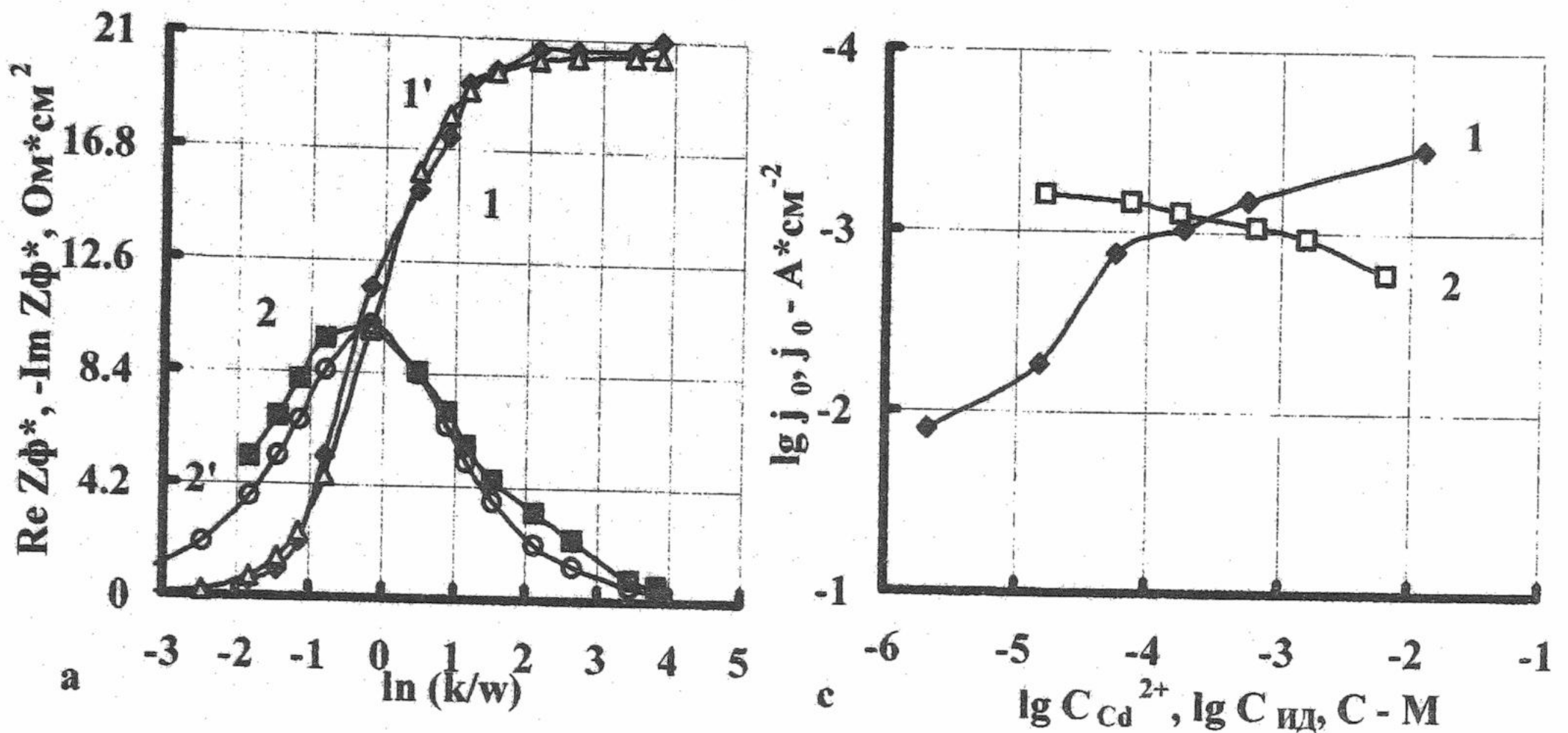


Рис.2. Экспериментальные  $\text{Re } Z_\phi'$  -  $\omega^{-1/2}$ ;  $-\text{Im } Z_\phi' - \omega^{-1/2}$  (1, 2) и расчетные  $\text{Re } Z_\phi^* - \omega^{-1/2}$ ;  $-\text{Im } Z_\phi^* - \omega^{-1/2}$  (1', 2') зависимости (а) для системы (I) при  $C_{\text{Cd}^{2+}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  и  $C_{\text{ИД}} = 1.82 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $k = 7.4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ ; (б) — эквивалентная схема замещения межфазной границы (I) и (с) — зависимости логарифмов плотностей токов обмена от логарифмов концентраций ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и ИД для системы (I).

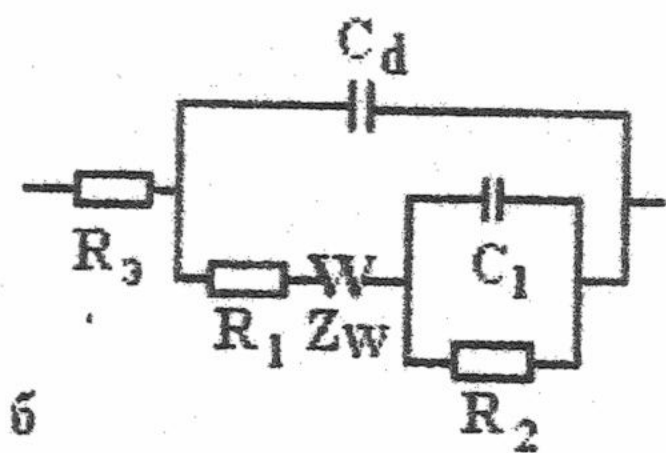


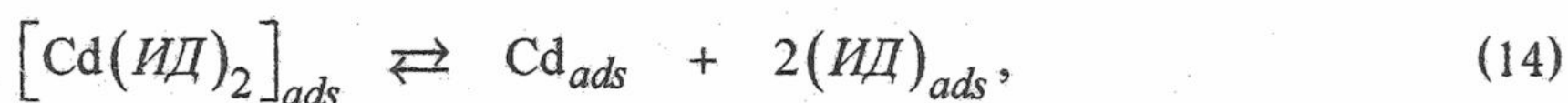
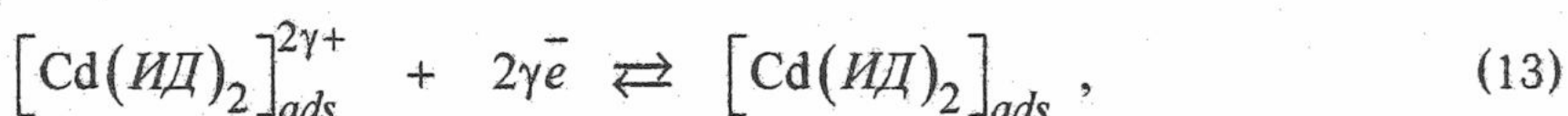
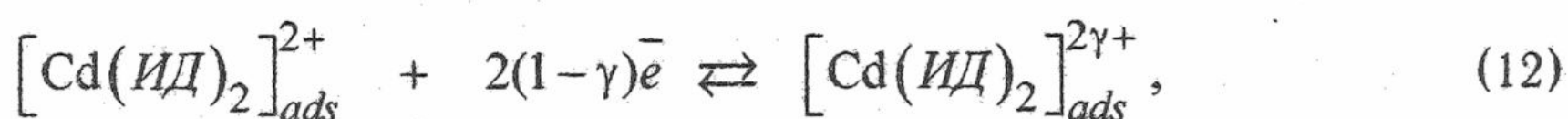
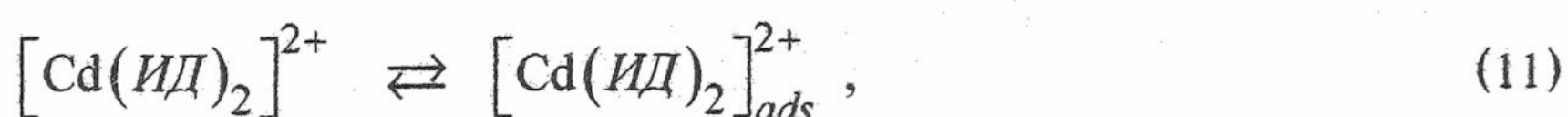
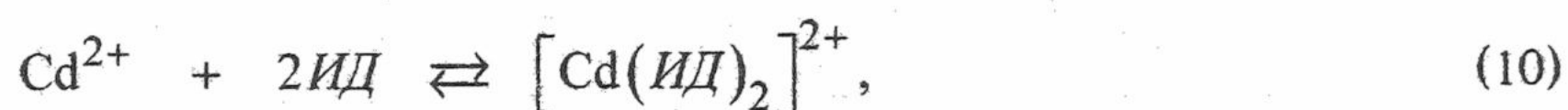
Таблица 1. Параметры межфазной границы раздела  $\text{Cd}/\text{NaClO}_4 - 5 \cdot 10^{-1} \text{ М}$ ;  $\text{HClO}_4 - 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ;  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 - x \text{ М}$ ; ИД —  $y \text{ М}$  в зависимости от объемных концентраций  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  и ИД.

$C, \text{ М}$	$R_3, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_d, \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$	$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_1, \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$	$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$A, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$	$\bar{c} \cdot 10^{12}, \text{ М} \cdot \text{см}^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}, \text{ с}^{-1}$
$C_{\text{ИД}}$	$C_{\text{Cd}^{2+}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$							
0	2.61	30	2.2	—	—	—	—	—
$2.1 \cdot 10^{-6}$	2.61	30	1.96	—	—	—	—	—
$1.5 \cdot 10^{-5}$	2.61	30	2.2	61.6	2.4	57.2	8.37	12.9
$5.6 \cdot 10^{-5}$	2.61	11.6	6.7	14.4	12.3	37.5	1.95	10.8
$1.82 \cdot 10^{-4}$	2.61	9.7	6.8	12.3	19.6	22.0	1.97	6.72
$5.6 \cdot 10^{-4}$	2.61	7.3	7.8	10.9	30.0	30.2	1.37	6.30
$1.26 \cdot 10^{-2}$	2.61	6.7	11.2	7.4	60.8	22.5	0.765	5.57

Таблица 1. Продолжение

$C, M$	$R_3, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_d, \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$	$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	$C_1, \text{ мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$	$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	$A, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{1/2}$	$\bar{c}\cdot 10^{12}, \text{ М}\cdot\text{см}^{-2}$	$K\cdot 10^{-3}, \text{ с}^{-1}$
$C_{Cd^{2+}}$	$C_{ид} = 5.0\cdot 10^{-4} M$							
$1.6\cdot 10^{-5}$	2.58	8.5	20.4	16.5	19.6	22.5	2.03	6.50
$7.2\cdot 10^{-5}$	2.58	7.9	17.0	16.9	19.6	25.0	1.96	6.72
$1.73\cdot 10^{-4}$	2.58	6.8	11.6	16.6	20.4	35.0	1.82	6.94
$6.6\cdot 10^{-4}$	2.58	6.55	8.8	17.3	18.8	37.5	1.72	7.97
$1.6\cdot 10^{-3}$	2.58	6.40	8.2	18.8	14.8	37.5	2.04	8.57
$6.4\cdot 10^{-3}$	2.58	6.20	5.8	20.0	8.6	55.1	2.77	10.8

Обобщение полученных экспериментальных данных приводит к следующему реакционному механизму электродного процесса разряд – ионизация ионов  $Cd^{2+}$  в присутствии сильно адсорбирующегося нейтрального ПАВ:



Из реакционной схемы (10) – (16) следует, что на поверхности кадмиевого электрода, в его адсорбционном слое, существует несколько форм адсорбированных заряженных и нейтральных частиц, находящихся в динамическом равновесии между собой. Образующийся на стадии (12) слабо заряженный адсорбированный комплекс  $[Cd(ИД)_2]_{ads}^{2\gamma+}$ , медленно разряжаясь по стадии (13), образует на поверхности кадмиевого электрода нейтральную адсорбированную молекулу  $[Cd(ИД)_2]_{ads}$ . Последняя неустойчива и под действием электростатического поля ДЭС распадается по (14) на адатомы кадмия и адсорбированные молекулы ИД. Избыточное количество адатомов кадмия выводится из реакции через стадию кристаллизации (16). Несмотря на высокое химическое сродство ИД к кадмию (большая степень заполнения поверхности кадмиевого электрода ИД) избыточное количество адсорбированных молекул ИД выводится из зоны реакции путем их десорбции (вытеснения) с поверхности электрода в раствор по стадии (15).

Лимитирующей является стадия (13). Для этой стадии (рис.3ж, прямые 2, 3) стандартная плотность тока обмена наиболее мала и равна  $8.91\cdot 10^{-3} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ . Двухэлектронная стадия (12) имеет стандартную плотность тока обмена  $6.3\cdot 10^{-2} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$  и стандартную константу скорости реакции  $3.26\cdot 10^{-7} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$ . Для межфазной границы  $Cd/xM Cd^{2+}$  значение этой константы равно  $2.8\cdot 10^{-7} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$  и характеризует двухэлектронный пере-

нос заряда по реакции  $\text{Cd} - 2e \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$  [4]. Как видно эти две константы совпадают с точностью до 15%. Для измерений, проведенных в разных экспериментальных условиях, такое совпадение констант является весьма показательным. Увеличение в исследуемой системе (I) концентрации ИД приводит к смене лимитирующей стадии (12) на стадию

(13), что отчетливо следует из парциальных  $\lg \left( \frac{j_{oj}}{j_{oj}^*} \right) - \lg \left( \frac{C_o}{C_o^*} \right)$  зависимостей рис.3ж.

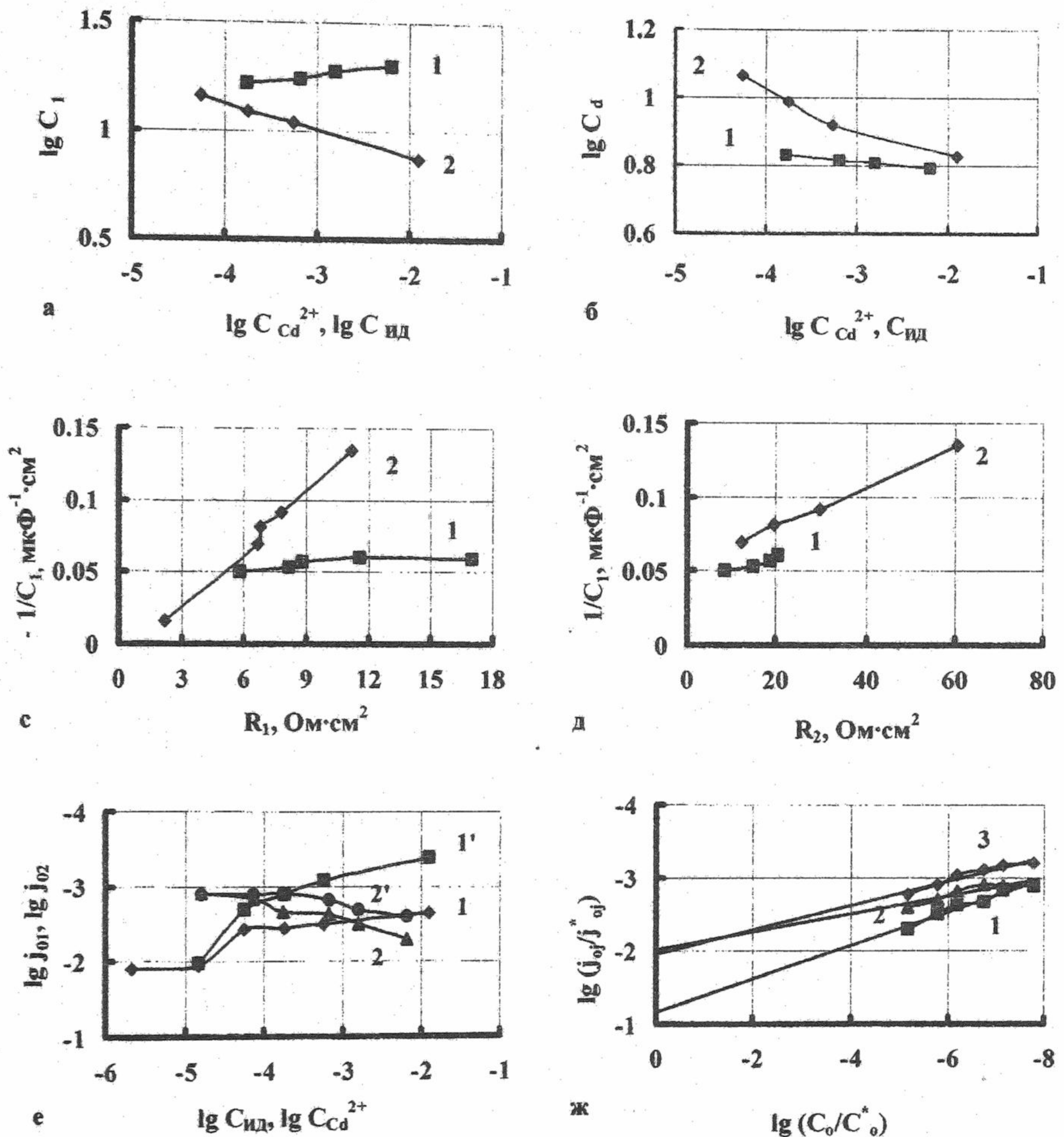


Рис. 3. Графики зависимости  $\lg C_1$  (а),  $\lg C_d$  (б) от  $\lg C_{\text{ИД}}$  при  $C_{\text{Cd}^{2+}} = 1.6 \cdot 10^{-3}$  М (кривые 1) и от  $\lg C_{\text{Cd}^{2+}}$  при  $C_{\text{ИД}} = 5.0 \cdot 10^{-4}$  М (кривые 2) для системы (I). Зависимости обратной емкости гетерогенной стадии от сопротивления стадии разряд-ионизация (в) и от сопротивления гетерогенной стадии (д) при увеличении концентрации ИД (кривые 1) и при увеличении концентрации  $\text{Cd}^{2+}$  (кривые 2) в системе (I). Влияние концентрации ИД и ионов  $\text{Cd}^{2+}$  (е) для системы (I) на плотности токов обмена стадии (12) (кривые 1, 1') и (13) (кривые 2, 2'), (ж) — парциальные

$\lg \left( \frac{j_{oj}}{j_{oj}^*} \right) - \lg \left( \frac{C_o}{C_o^*} \right)$  зависимости для расчета стандартных констант скоростей реакций в системе (I).

Следовательно, метод импедансной спектроскопии позволяет выявлять не только замедленность одной из параллельных стадий [11], но и определять, какая из последовательных стадий электрохимической реакции заторможена [12,13]. Из полученной эквивалентной схемы замещения и её параметров следует, что в области низких частот лимитирующими являются гетерогенная стадия и диффузия, а при высоких частотах – перенос заряда ( $R_1$ ) через границу раздела  $Cd/Cd^{2+}$ . Стадию (13) можно рассматривать как последующую гетерогенную стадию, так как коэффициент  $\gamma$  при электроде равен 0.046. Сопротивление  $R_1$ , также как и  $R_2$ , растёт при увеличении концентрации ИД в растворе. Основной вклад в торможение растворения кадмия вносит стадия (13), связанная с сопротивлением  $R_2$ , и диффузия ионов  $[Cd(ИД)_2]^{2+}$  к кадмиевому электроду. Равновесная химическая стадия (10) определяет порядок реакции по ИД.

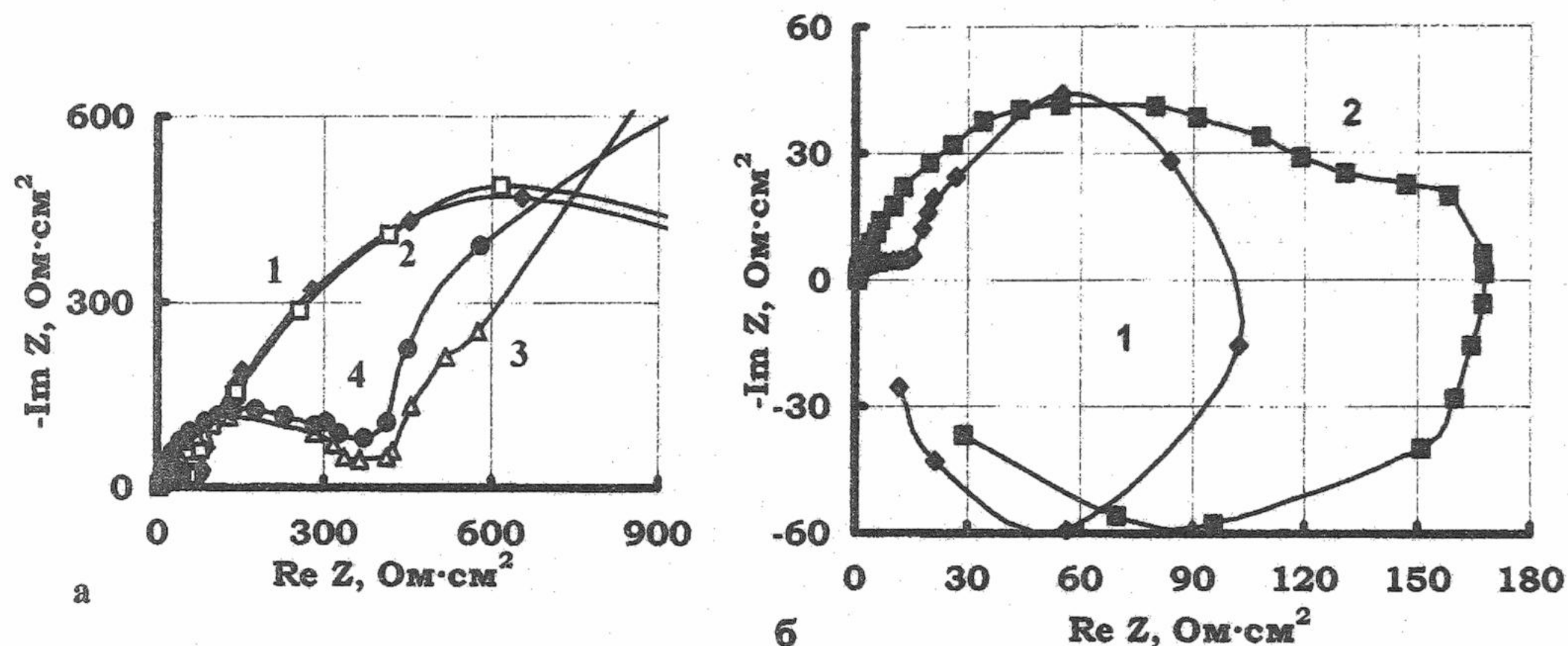


Рис. 4. Импедансные спектры для системы (III) при введении в систему ИД: 1 – 0; 2 –  $3.6 \cdot 10^{-5}$ ; 3 –  $7.2 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $1.4 \cdot 10^{-3}$  М при гальваностатическом контроле – (а), 1 – 0; 2 –  $7.2 \cdot 10^{-4}$  М при потенциостатическом контроле – (б).

Из рис.1а следует, что при частотах ниже 80 Гц существует вторая емкостная петля. Как показывает анализ полученных данных (таблица), эта петля обусловлена тем, что емкость ДЭС шунтирована конечным диффузионным импедансом Варбурга [14]:

$$Z_W = (1 - j) \frac{A}{\omega^{1/2}} \cdot th[\delta \cdot \sqrt{(j\omega / D)}] \quad (17)$$

где  $\delta$  – длина диффузионного слоя ДЭС. Из дополнительных измерений импеданса, выполненных нами в системе (III) в частотном диапазоне  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^5$  Гц [15], следует, что предельная величина реальной составляющей импеданса  $Re Z_{\omega \rightarrow 0}$  сильно зависит от концентрации ингибитора как в стационарных гальваностатических (рис.4а), так и в потенциостатических условиях (рис.4б). Импедансные спектры при гальваностатическом контроле расположены в I квадранте комплексной плоскости  $-Im Z - Re Z$  и также как для системы (I) состоят из двух емкостных петель. Введение в исследуемую систему ИД приводит к росту сопротивления переноса заряда  $R_1$  и поляризационного сопротивления  $Re Z_{\omega \rightarrow 0}$ , а следовательно, и к интенсивному торможению скорости растворения кадмия. В случае потенциостатического контроля спектры импеданса усложняются и расположены в I и IV квадранте  $-Im Z - Re Z$  плоскости. Они состоят из двух емкостных и одной инфранизкочастотной индуктивной петель и характеризуются как минимум тремя временами релаксации. Второй емкостной полукруг и индуктивная петля указывают на наличие в системе медленных адсорбционно-десорбционных стадий и наличия в системе мономолекулярных слоев адионов кадмия или его гидратированных форм. И в этом случае введение ИД в систему приводит к росту сопротивления переноса заряда  $R_1$  и поляризации

онного сопротивления  $\text{Re}Z_{\omega \rightarrow 0}$ . В случае гальваностатического контроля в стационарных условиях низко- и инфранизкочастотный электродный импеданс, обусловленный процессами медленной адсорбции, замаскирован и недоступен прямому измерению. Следовательно, в стационарных условиях полное уравнение для импеданса системы (I) можно записать как:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_1 + (1-j) \frac{A}{\omega^{1/2}} \cdot \text{th}[\delta \sqrt{(j\omega/D)}] + ((R_2)^{-1} + j\omega C_1)^{-1}} + j\omega C_d. \quad (18)$$

Из полученных данных также следует, что в области высоких частот в импедансных спектрах содержится емкость, меняющаяся от 4 до 11 мкФ·см<sup>-2</sup> с ростом объемной концентрации ИД (рис. 3с, 3д). Скорее всего, эта емкость обусловлена процессами электрокристаллизации  $\text{Cd}_{ads}$  или импедансом поверхностной диффузии ионов  $[\text{Cd}(\text{ИД})_2]_{ads}^{2\gamma+}$ .

Анализ этой ситуации будет выполнен позже.

Защитное действие ингибитора  $z$  (ЗДИ) определяли, исходя из соотношения [16]:

$$z = \frac{R_i - R_{\min}}{R_i} \quad (19)$$

При  $c_{\text{ИД}} = 1 \cdot 10^{-2}$  М оно составило 93%. С нашей точки зрения формула (19), также как и уравнение (20)

$$z = \frac{i_0 - i}{i}, \quad (20)$$

в целом правильно характеризующие подавление растворения металлов и сплавов и дающие возможность расчета  $z$  и сравнения по этой характеристике различных ингибиторов и их влияние на торможение электродных процессов, не отражают ту причину, которая вызывает изменение ЗДИ. Исходя из полученных данных (рис. 2с) нам представляется возможным объяснить физический смысл  $z$  следующим образом.

Из работы Графова и Укше [17] следует, что для электрохимических реакций, протекающих через адсорбированное состояние, суммарное число электронов ( $n$ ) равно:

$$n = n_1 + n_2 \quad (21)$$

где  $n_1$  — заряд, переносимый при адсорбции окисленной формы;  $n_2$  — заряд, переносимый при адсорбции восстановленной формы. При разряде ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в отсутствие ПАВ  $n_1$  близко к 2, и на поверхности электрода существует адатом кадмия. В присутствии ингибиторов типа ИД перенос заряда на стадии образования поверхностного комплекса  $[\text{Cd}(\text{ИД})_2]_{ads}^{2+}$  не происходит. В результате этого  $n_1$  равно 0, а  $n_2$  стремится к 2. Поэтому фарадеевский импеданс в первом случае описывается уравнением [17]:

$$Z_\phi = R_{11} + \frac{A_{11}}{\sqrt{j\omega}} + \frac{1}{j\omega C_{11} + [pR_{11} + rA_{11}/\sqrt{j\omega}]^{-1}}, \quad (22)$$

во втором случае уравнением:

$$Z_\phi = R_{22} + \frac{A_{22}}{\sqrt{j\omega}} + \frac{1}{j\omega C_{22} + [R_{11}\xi^2 + A_{22}\xi^2/\sqrt{j\omega}]^{-1}}, \quad (23)$$

где  $R_{11}$ ,  $R_{22}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $A_{11}$ ,  $A_{22}$ ,  $\xi$  — соответственно сопротивления, адсорбционные емкости, коэффициенты Варбурга для переноса заряда при адсорбции окисленной или восстановленной форм и функция, связанная с коэффициентами  $l$  и  $1-l$  характеризующими относительную долю заряда переносимую на адсорбционных стадиях. На основании рассмотренных выше экспериментальных данных можно констатировать, что увеличение концентрации ингибитора ИД в системе (I), (III) приводит к перераспределению заряда

между адсорбционными стадиями. Чем больше это перераспределение по сравнению с исходным, тем более точно уравнения (5), (18) и (23) описывают экспериментальные данные и тем выше степень защитного действия ингибитора.

#### Литература

1. Строчкова Е.М., Рыбалка К.В. Электрохимия. 1975. Т.11. Вып.12. С.1866-1869.
2. Панин В.А., Лейкис Д.И. Электрохимия. 1972. Т.8. Вып.2. С.280-281.
3. Lorenz W. Z. Elektrochem. 1954. Bd.58. S.912.
4. Черненко В.И., Литовченко К.И., Удовенко Ю.Э., Крапивный Н.Г. Электрохимия. 1974. Т.10. Вып.4. С.567-571.
5. Дамаскин Б.Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. Изд-во Московского университета, 1965. 203 с.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
7. Herischer H. Z. Electrochem. 1958. Bd.62. S.256.
8. Lorenz W. Z. phys. Chem. 1962. Bd.219. S.421-423.
9. Salie G., Lorenz W. Electrochim. Acta. 1975. V.20. № 4. P.309-318.
10. Крапивный Н.Г., Афанасьев Г.Ф., Черненко В.И. Электрохимия. 1977. Т.13. Вып.3. С.315-320.
11. Тягай В.А. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. М.: Наука. 1972. С.234-246.
12. Панов Э.В., Молодид Г.В. Украинский химический журнал. 1980. Т.46. №4. С.352-355.
13. Панов Э.В., Молодид Г.В., Делимарский Ю.К. Электрохимия. 1980. Т.16. №8. С.1193-1198.
14. Harrison J.A., Small C.E. Electrochim. Acta. 1980. V.25. № 4. S.447-452.
15. Джелали В.В., Ханин А.М., Ладыгин В.Н. Электрохимия. 1988. Т.18. С.987-990.
16. Джелали В.В., Ханин А.М. Защита металлов. 1982. №4. С.665-667.
17. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические процессы в переменном токе. Успехи химии. 1975. Т.44. Вып.11. С.1979-1986.

*Поступила в редакцию 8 ноября 2000 г.*

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). V.V.Djelaly, V.I.Larin. Kinetics and mechanism of cadmium discharge-ionization in perchlorate solutions in the presence of adsorbing organic compounds.

The mechanism of cadmium discharge-ionization was studied by the method of impedance spectroscopy in the following systems, containing highly sorbated surface-active compounds (SAC): I – Cd/NaClO<sub>4</sub>; HClO<sub>4</sub>; Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 3-iminooxymethylene-1,2,4-dithiazolylium-5 and II – Cd(NaClO<sub>4</sub>); HClO<sub>4</sub>; Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; tetraethylammonium iodide. An equivalent substitution scheme was revealed for system I, its parameters were calculated and multy-stage mechanism of electorode processes, which proceeds with partial charge transfer on definite stadii, was found. The rate constants for the rapid two-electron stage of Cd<sup>2+</sup> discharge in the absence of SAC and for the delayed stage in the adsorbed layer in the presence of SAC were determined. The clarification for decelering of electrode stadii, which proceed in the presence of SAC via two adsorbed stages, was proposed. It accounts for the partial charge transfer and its redistribution between the adsorption stadii of oxidized and reduced forms.