2. Сахно, Т.В. Бактерицидные и антиоксидантные свойства проксанол-168 в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий рода *Desulfobacter* / Т.В. Сахно, В.М. Курашов, В.М. Емельянов, А.Р. Кутлахметова, Е.В. Гусева, В.К. Половняк, Р.И. Хайдарова // Научно-технический вестник Поволжья. - 2013. - № 2. - С.56-61.
3. Guseva, E. V. Complexation of Rhodium and Platinum with P-Functionalized Calix[4]resorcines / E. V. Guseva, T. M. Buslaeva, V. K. Polovnyak // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2015. –V.60. – N. 7. P. 823–831.
4. Guseva, E. V. Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid in the Presence of Supramolecular Rhodium(III) Complex with P-Functionalized Calix[4]resorcine / E.V. Guseva, A.V. Sokolova, A.M. Saifutdinov, A.A. Naumova, V.K. Polovnyak // Russian Journal of General Chemistry. - 2012. – V.82. – N.5. -P 827–834.
5. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений: в 2 частях / Г. Шарло. - М.: Химия, 1969.

Зарапина И.В., Осетров А.Ю., Ананьев А.А.
Кинетика реакции выделения водорода на железе в кислых водно-этиленгликолевых растворах

*Тамбовский государственный технический университет
(Россия, Тамбов)*

doi: 10.18411/lj-09-2019-45

idsp: ljjournal-09-2019-45

Аннотация

В параллельных экспериментах изучена кинетика реакции восстановления водорода на железе армко в этиленгликолевых растворах HCl, содержащих 0,1 – 20 мас. % воды и 0,5 – 10 мМ пиридина.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, ионы пиридиния, железо армко

Abstract

In parallel experiments, the kinetics of the reaction of hydrogen reduction on Armco iron in ethylene glycol solutions of HCl containing 0,1 - 20 wt. % water and 0,5 - 10 mm pyridine.

Keywords: hydrogen evolution reaction, pyridinium ions, armco iron.

Ранее [1-2], при исследовании кинетики реакции выделения водорода (РВВ) на железе в этиленгликолевых и водно-этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой обнаружен целый ряд особенностей. Объемная ($C_2H_4(OH)_2H^+ \rightarrow H_3O^+$) и поверхностная ($C_2H_4(OH)_{2,адс} \rightarrow H_2O_{адс}$) пересольватация, обусловленная введением воды в кислые этиленгликолевые растворы, существенно различно сказываются на кинетике и механизме РВВ на железе. Объемный процесс не оказывает заметного влияния. Смешанная поверхностная сольватация железа ($C_2H_4(OH)_{2,адс}$ и $H_2O_{адс}$) ведет к замене лимитирующей стадии разряда замедленной рекомбинацией. Последующее увеличение доли поверхности металла, занимаемой водой, или полная ее пересольватация вновь обуславливают переход к замедленному разряду.

С целью выяснения насколько общими являются наблюдаемые закономерности, в настоящей работе подобные явления на железе изучены в системе $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - H^+$ в присутствии пиридина как стимулятора наводороживания гетероциклической природы.

Закономерности адсорбции C_5H_5N в кислых средах на ртути и, в меньшей мере, на железе обобщены в обстоятельном обзоре [3]. Там же рассмотрено влияние C_5H_5N на кинетические параметры парциальных электродных реакций на Fe. Адсорбция пиридина на Hg происходит преимущественно на отрицательно заряженной поверхности в виде катионов пиридиния, образующихся в результате его протонирования:

Отношение $C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+}/C_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}$ порядка 10^4 , а адсорбция этих азотпроизводных вызвана преимущественно π - электронным взаимодействием. Этим $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ существенно отличается от ранее изученных стимуляторов наводороживания [1-2].

Исследования проведены в этиленгликолевых растворах с концентрацией воды до 0,1 (хроматографическая оценка или титрование реактивом К. Фишера, условно-безводные среды) и 20 мас.% воды (бидистиллят) с составом электролита $x \text{ M HCl} + (1 - x) \text{ M LiCl}$. Исходный растворитель насыщали сухим хлористым водородом с последующей оценкой $C_{\text{H}^+_{\text{solv}}}$ титрованием щелочью и введением сухого LiCl (осушка

при 100 – 105 °C) до постоянной ионной силы. Такой подход позволил оценить влияние различной сольватной формы ионов водорода – H_3O^+ и $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{H}^+$ (при высокой $C_{\text{спирта}}$ в объёме жидкой фазы) и сольватации поверхности металла, учитывая, в том числе, и входную сторону мембраны (Ст3), частицами $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2_{\text{адс}}$ или совместно в условиях коадсорбции $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2_{\text{адс}}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$. Кинетика РВВ ($C_{\text{HCl}} = 0,01 - 0,99 \text{ M}$) исследована на железе армо при комнатной температуре с использованием потенциостата П5827М в двух экспериментальных сериях (измерения относительно водного насыщенного хлоридсеребряного (н.х.с.) и равновесного водородного (р.в.э.) в том же растворе, что позволило устранить потенциал жидкостной границы (водородная атмосфера) электродов сравнения). Получены кинетические параметры РВВ при постоянном потенциале (E , н.х.с.) и перенапряжении (η , р.в.). Обратимость водородного электрода (свежеплатинированная платина) подтверждена выполнимостью уравнения Нернста. Наличие равновесия контролировали в течение всего эксперимента. Рабочий электрод, вставленный в оправку из эпоксидной смолы (отвердитель – полиэтиленполиамин), предварительно зачищали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали ацетоном и сушили. Измерения выполнялись в ячейке с разделёнными анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод – гладкая платина.

Перенос водорода через стальную (Ст3) вертикальную мембрану площадью 3,63 см² и толщиной 300 мкм изучали в двухкамерной ячейке типа ячейки Дебанатхана, выполненной из стекла Пирекс. В фоновые растворы вводили пиридин квалификации «х.ч.» в концентрации 0,5 – 10,0 мМ.

Поляризационные кривые железа, полученные в условно-безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита $x \text{ M HCl} + (1 - x) \text{ M LiCl}$, содержащих 0,5 (а), 5 (б) и 10 (в) мМ пиридина. x , моль/л: 1 – 0,99; 2 – 0,5; 3 – 0,1; 4 – 0,05 (водородная атмосфера, комнатная температура)

В условно-безводных растворах в присутствии 0,5-10 мМ пиридина скорость РВВ повышается с ростом C_{H^+} (рисунок 1), и, соответственно, снижается величина

перенапряжения водорода η_H . Сравнительно короткие тафелевы участки независимо от исследуемой концентрации ионов пиридиния $C_5H_5NH^+$ (основная форма азотсодержащих частиц) переходят в область предельного тока. Кинетические параметры процесса приведены в таблице 1.

Ранее [1-2] показано, что при протекании РВВ на железе в хлористоводородных этиленгликолевых растворах замедленной является реакция разряда. Данные таблицы 1, полученные в независимых экспериментах, подтверждают этот вывод.

Таблица 1

Кинетические параметры РВВ на железе в растворах системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl - C_5H_5N$ с составом электролита $x M HCl + (1-x) M LiCl$ в присутствии пиридина (водородная атмосфера, комнатная температура)

$C_{исх} H_2O$ мас. %	Спиридина, мМ	$-\frac{dE}{d \lg i_K}$	$\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{E, C_i}$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_K}$	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}$	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{\eta, C_i}$
0,1*	0	0,110	0,085	0,085	0,110	0,055	0,5
	0,5	0,110	0,115	1,0	0,110	0,055	0,5
	1,0	0,110	0,095	0,90	0,110	0,060	0,6
	3,0	0,100	0,090	0,95	0,100	0,050	0,5
	5,0	0,100	0,100	0,95	0,100	0,055	0,5
	10,0	0,100	0,095	0,90	0,100	0,060	0,5
20	0	0,065	0,040	0,6	0,065	0,000	0,00
	0,5	0,065	0,030	0,5	0,065	0,010	0,15
	1,0	0,070	0,045	0,7	0,070	0,025	0,20
	3,0	0,070	0,040	0,5	0,070	0,015	0,15
	5,0	0,065	0,030	0,45	0,065	0,000	0,00
	10,0	0,055	0,035	0,55	0,055	0,000	0,00

В условно-безводных средах, когда лимитирует стадия (1)

нельзя определить природу реакции (Тафеля, Гейровского), ответственной за удаление молекулярного водорода в газовую фазу. Введение пиридина в изученном интервале концентраций практически не изменяет кинетические параметры РВВ (таблица 1).

Следовательно, природа лимитирующей стадии разряда доноров протонов в присутствии C_5H_5N , а точнее катионной формы пиридина – ионов пиридиния, которые преимущественно присутствуют, по крайней мере, в объеме раствора [3], остается неизменной. Следовательно, степень заполнения поверхности железа $H_{адс}$, обозначаемая θ_H , не превышает 0,1. Таким образом, занято не более 0,1 доли активных центров, на которых возможна адсорбция атомов водорода. Следует отметить, что величина θ_H , в том числе и определяемая экспериментально, включает значительную долю неопределенности. Дело в том, что, согласно [4], $H_{адс}$ существует в двух формах: надповерхностной $H_{адс}^r$ (соответственно θ_H^r) и подповерхностной $H_{адс}^s$ (θ_H^s). $H_{адс}^i$ находятся в равновесии

$$\theta_H^r \leftrightarrow \theta_H^s, \quad (2)$$

сдвиг которого возможен как влево, так и вправо. При максимальной степени монослойного заполнения реализуется зависимость [6]:

$$\theta_H^r, \max + \theta_H^s, \max = 2. \quad (3)$$

Очевидно, что тогда при промежуточных θ_H имеем:

$$\theta_{H, \text{общ}} = \theta_H^r + \theta_H^s. \quad (4)$$

В таком случае, экспериментально найденная величина θ_H , определяемая, например, посредством анодного окисления $H_{адс}$ с оценкой протекшего электричества

по протяженности задержки на кривой заряжения, представляет собой $\theta_{H,общ}$, по (4), только если равновесие (2) в используемом методе нацело сдвинуто влево. В противном случае фиксируется только доля $\theta_{H,общ}$. Полноту фиксации $\theta_{H,общ}$ необходимо каждый раз экспериментально проверять, используя критерии, которые сегодня не сформулированы. Кроме того, следует учесть, что соадсорбция атомов водорода и частиц иной природы, способных адсорбироваться на тех же активных центрах, может сдвигать равновесие (2).

В присутствии пиридина параллельно с (1) возможна реакция

Наличие C_5H_5N приведет к снижению перенапряжения РВВ. Следует отметить, что в условно-безводных этиленгликолевых растворах поверхность электрода, в том числе и входной стороны мембраны, сольватирована $C_2H_4(OH)_{2,адс}$. Таким образом, в поверхностной и объемной сольватации (протона) участвуют частицы одной природы, в нашем случае молекулы этиленгликоля.

1. Управление кинетикой реакции выделения водорода на железе / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, Т.П. Дьячкова, О.В. Алехина, Е.Ю. Копылова, И.В. Зарапина // Практика противокоррозионной защиты. – 2017. – № 3 (85). – С. 17-27.
2. Зарапина, И.В. Твердофазная диффузия водорода через стальную мембрану из водно-этиленгликолевых растворов HCl в присутствии пиридина / И.В. Зарапина, А.Ю. Осетров // Инновационное развитие. – 2017. – № 10 (15). – С. 77-78.
3. Антропов Л.И., Погребова И.С. Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники / под ред. Колотыркина Я.М. – 1972. – Т. 2. – С. 27 - 112.
4. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. Грина М.М. – М.: Мир, 1972. – С. 3 - 103.