

Я. Я. Эзау

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ
ВЕЩЕСТВ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ЕМКОСТИ ЖЕЛЕЗНОГО
ЭЛЕКТРОДА В ИНДИФФЕРЕНТНОМ РАСТВОРЕ

Известно [1--4], что в растворах H_2SO_4 поверхностно-активные анионы (SCN^- , J^- , HS^-), хемосорбируясь поверхностью железа, вызывают перестройку двойного электрического слоя и снижение его емкости. Естественно предположить, что подобное же действие на железо будут оказывать SCN^- ионы в растворах HNO_3 [5].

Так как даже в 1 н HNO_3 скорость коррозии железа довольно высока ($1100 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$), измерение емкости двойного электрического слоя непосредственно в растворе HNO_3 затруднено. Поэтому мы воспользовались электрической схемой и методикой измерения емкости, описанной в работе [6].

Все измерения проводились на частоте 1 кГц при амплитуде переменного напряжения 5 мВ в термостатированной ячейке (рис. 1). Емкость измерялась в 0,05 н растворе K_2SO_4 , через который для удаления кислорода в течение 1 ч (до и во время опыта) пропускался очищенный азот. Емкость, измеренная на электроде покрытого адсорбционной пленкой ингибитора, с изменением частоты в интервале 0,2--1 кГц практически не изменялась.

Исследуемый электрод вытачивался из железного прутка в виде стержня (диаметр 0,8--1 и длина 8--10 мм) с коническим основанием. Поверхность электрода измерялась с помощью микрометра и измерительного микроскопа. Для закрепления электрода в стеклянной трубке готовился клей на основе эпоксидной смолы (см. рис. 1).

Перед опытом образец обрабатывался последовательно несколькими номерами наждачной бумаги, полировался и при катодной поляризации током $2 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$ в течение 10 с травился в 1 н HNO_3 для удаления оксидной пленки. Затем он промывался дистиллированной водой и опускался в ячейку с 0,05 н раствором K_2SO_4 для измерения емкости. Емкость другого образца измерялась после соответствующей обработки и последующего травления в течение 10 мин в 1 н растворе HNO_3 , содержащем исследуемую добавку. Кроме того, измерение емкости производилось после катодной поляризации электрода при заданном значении потенциала в течение 10 мин в 1 н растворе HNO_3 с добавкой серусодержащих веществ.

По средним значениям емкости, полученным не менее чем от трех повторных измерений, строились кривые "емкость-- время" и "изменения емкости (ΔC) -- электродный потенциал". Последние получались измерением емкости электрода в 0,05 н растворе K_2SO_4 после предварительного травления его в 1 н растворе HNO_3 , содержащем смесь 0,5 ммоль/л KSCN и 1 ммоль/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в условиях саморастворения и

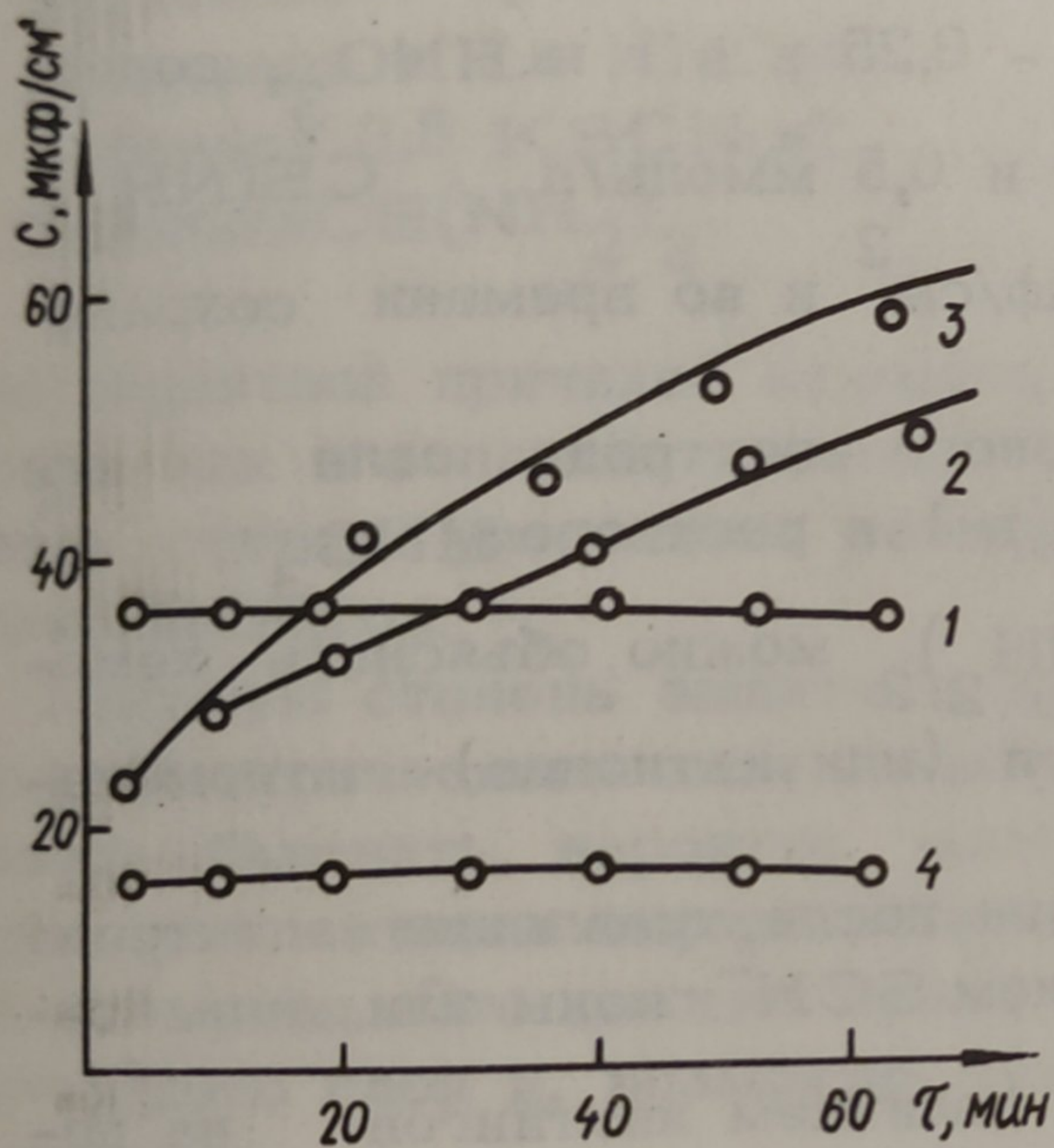
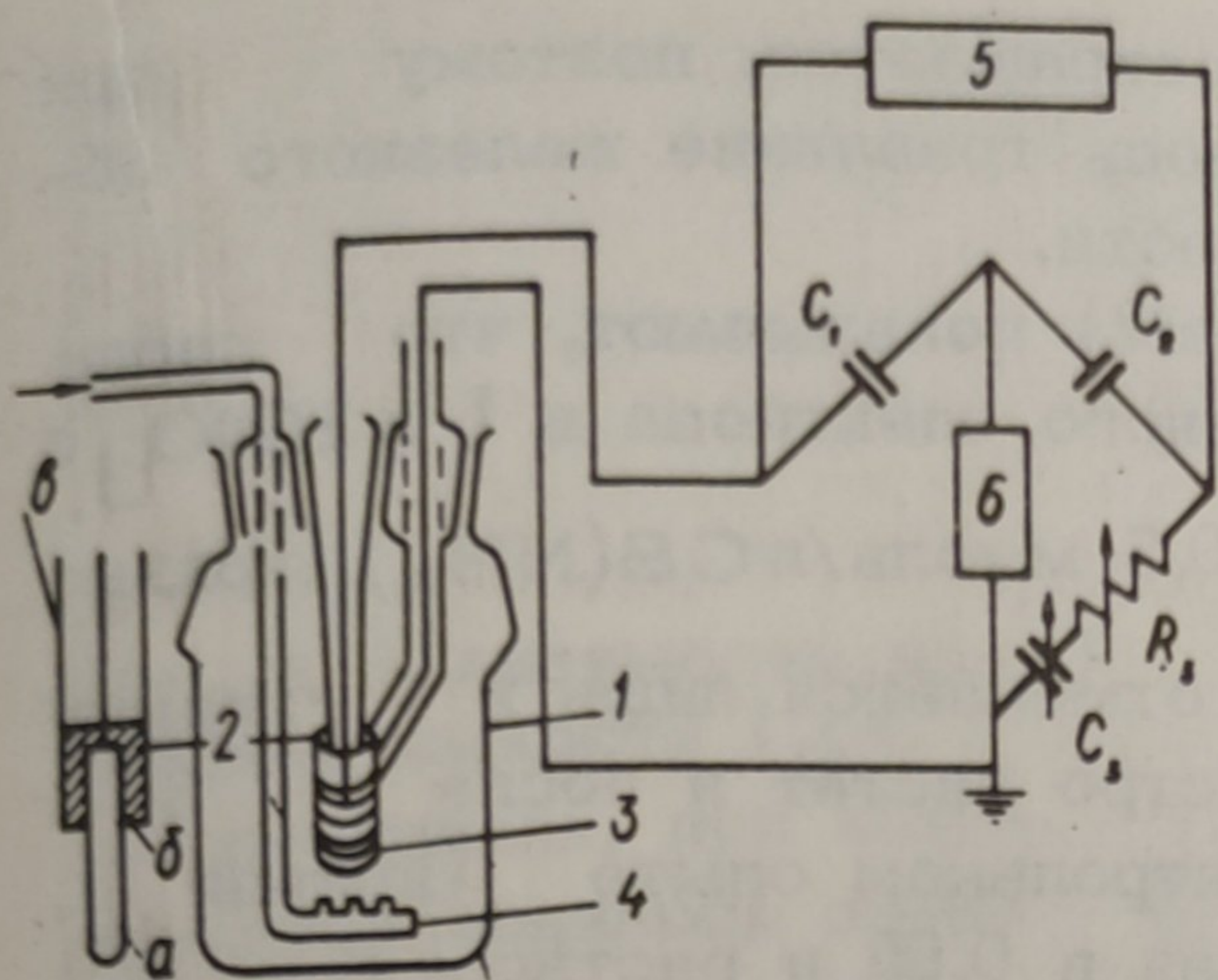


Рис. 1. Схема моста и ячейки для измерения емкости. C_1 и C_2 — конденсаторы постоянной емкости типа ОМБГ; магазин емкости на 100 мкф; R_3 — переменное безындуктивное сопротивление: 1 — сосуд для измерения емкости; 2 — исследуемый электрод; 3 — цилиндр из платиновой сетки; 4 — трубка для пропускания азота; 5 — 3Г-10; 6 — осциллографический измеритель нуля, включающий в себя резонансный усилитель на частоте 1000 гц.

Рис. 2. Изменение емкости железного электрода во времени до (1) и после травления при $\varphi = -0,25$ в 1н HNO_3 с добавкой: 1 — $1\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (2); $0,5 \text{KSCN}$ (3) и $1\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 0,5 \text{ммоль/л KSCN}$ (4).

при различных значениях потенциала, поддерживаемого с помощью потенциостатической установки при катодной поляризации электрода. Изменение емкости равно разности емкостями железного электрода в 0,05 н растворе K_2SO_4 в том же растворе, но после травления его в растворе HNO_3 , содержащем указанную выше смесь веществ. По изменению емкости (ΔC) можно, видимо, судить о степени насыщения поверхности металла адсорбированными анионами, подобно тому как в работе [6] по данной величине определялась степень покрытия металла пассивирующей окисной пленкой.

Коррозия железа в 1 н растворе HNO_3 с добавкой 0,5 ммоль/л KSCN и 1 ммоль/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ при плотности катодного тока, равной $5 \cdot 10^{-4}$ или $1 \cdot 10^{-3}$ а/см² (что соответствует

$\varphi = -0,25$ в), практически прекращается, поэтому при указанных условиях и производилось травление железного образца перед измерением его емкости.

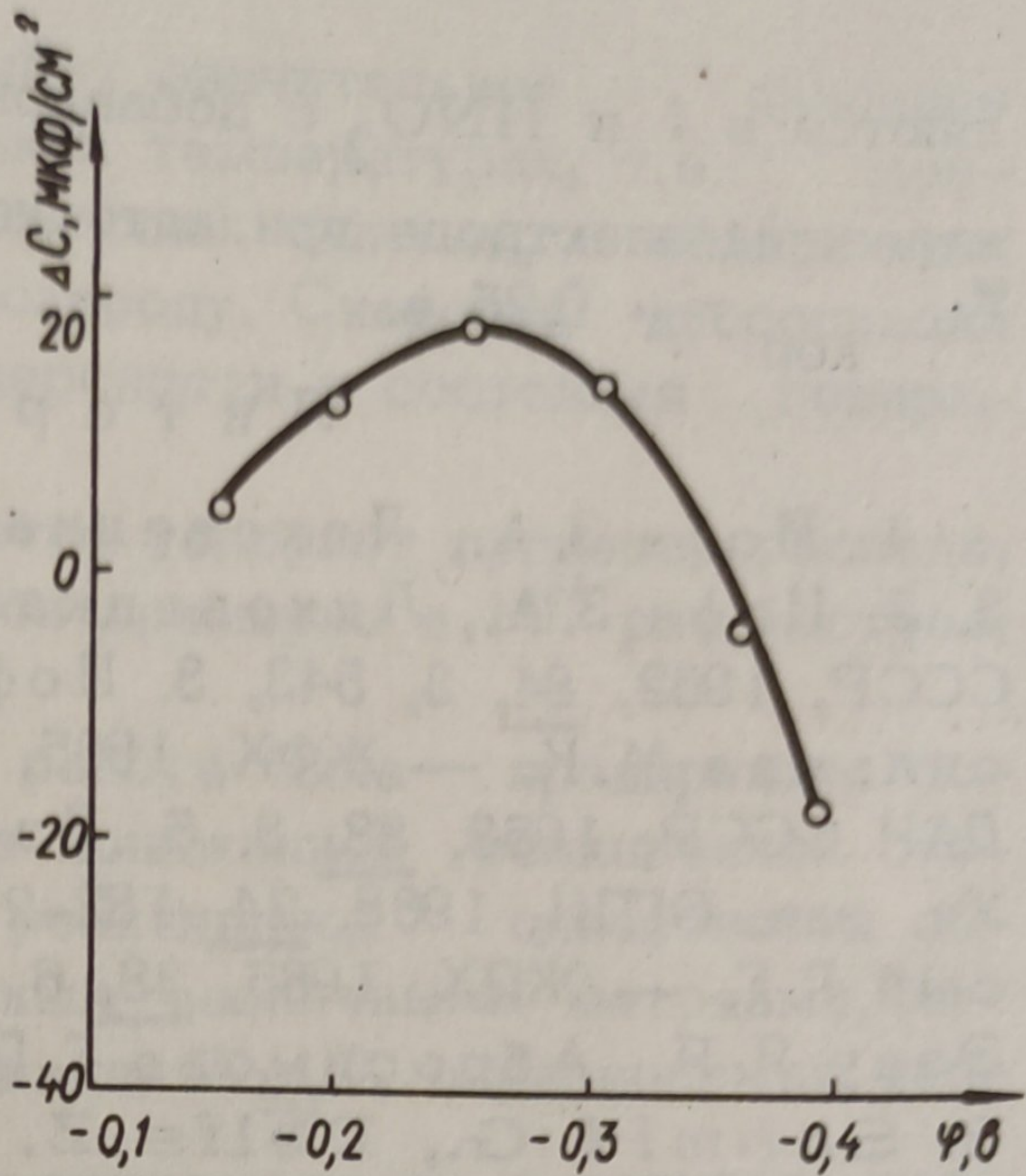
Результаты эксперимента (рис.2) показывают, что после десятиминутного травления железного электрода в 1 н HNO_3 с добавкой 1 ммоль/л KSCN или 0,5 ммоль/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (кривые 2 и 3) низкое значение емкости отмечается лишь в первые 5—10 мин. В дальнейшем она быстро растет и после 30-й минуты превышает емкость в контрольном опыте (кривая 1). Емкость же электрода, измеренная в 0,05 н растворе K_2SO_4 , после его травления при $\varphi = -0,25$ в в 1 н HNO_3 , содержащей смесь 1 ммоль/л KSCN и 0,5 ммоль/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (кривая 4), составляет 14—16 мкф/см² и во времени сохраняется постоянной.

Факт снижения емкости железного электрода после его травления при $\varphi = -0,25$ в в 1 н растворе HNO_3 с добавкой смеси KSCN и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ можно объяснить хемосорбцией роданид-ионов и молекул (или катионов) тиомочевина.

Увеличение емкости во времени после травления электрода в 1 н растворе HNO_3 , содержащем SCN^- -ионы или тиомочевину, обусловлено, по-видимому, наличием питтингов на поверхности металла, заполненных в начальный момент продуктами коррозии. Микрофотографии шлифов железа, полученные после его травления в указанном растворе, подтверждают такое предположение. После же травления железа в 1 н растворе HNO_3 , содержащем смесь KSCN и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ при $\varphi = -0,25$ в на микрофотографии шлифа питтинги не обнаруживаются.

Наблюдаемый на кривой " $\Delta C - \varphi$ " максимум (рис.3) отвечает изменению емкости железного электрода после его травления при $\varphi = -0,25$ в в 1 н HNO_3 , содержащей смесь SCN^- -ионов и тиомочевина. При травлении железного электрода в условиях саморастворения ($\varphi = -0,15$ в) $\Delta C = 0$, что однако не означает отсутствия адсорбционного слоя на поверхности металла, так как в данном растворе имеет место значительное снижение скорости коррозии. Поэтому бо-

Рис. 3. Зависимость изменения емкости (ΔC) от потенциала, при котором производилось предварительное травление электрода в 1 н HNO_3 с добавкой 0,5 KSCN и 1 ммоль/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.



более вероятной причиной относительно высокого значения емкости, как и в случае кривых 2 и 3 (рис. 2) следует, по-видимому, считать увеличение реальной поверхности образца за счет питтингов.

Высокую степень защиты и низкое значение емкости двойного электрического слоя железа в указанных выше условиях можно объяснить, вероятно, максимальным заполнением поверхности металла адсорбированными анионами и молекулами тиомочевины. Это должно вызвать перестройку двойного электрического слоя и, возможно, появление отрицательного ψ_1^- потенциала.

В этих условиях процесс восстановления HNO_3 [7--9] вследствие уменьшения концентрации NO_3^- ионов в приэлектродном слое будет затруднен. Следовательно, в катодном процессе будет преобладающей реакция разрядки ионов OH_3^+ .

Этот факт подтверждается исследованием диффузии водорода через железную пластинку в растворах HNO_3 , содержащих SCN^- ионы, тиомочевину или их смесь [7].

Как известно, максимальное заполнение поверхности металла анионами происходит при $\psi_{g=0}$. Если принять для железа

$\psi_{g=0} = -0,37$ в [10] и учесть, что специфическая адсорбция анионов смещает указанный потенциал в положительную

сторону, то можно предположить, что подобные условия появ-

ляются в 1 н HNO_3 с добавкой смеси KSCN и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ на железном электроде при катодной поляризации по достижении $\varphi_{\text{кор}} = - 0,25$ в.

Л и т е р а т у р а

1. Иофа З.А., Ляховецкая Э.И. — ДАН СССР, 1952, 86, 3.
2. Иофа З.А., Ляховецкая Э.И., Шарифов К. — ДАН СССР, 1952, 84, 3, 543.
3. Иофа З.А., Хо-Нгок-Ба, Васильева М.К. — ЖФХ, 1965, 39, 9; 4. Лосев В.В. — ДАН СССР, 1953, 88, 3.
5. Эзау Я.Я., Парфенов Г.С. — Уч. зап. ОГПИ, 1968, 24, 182-236.
6. Кузуб В.С., Косый Г.Г. — ЖПХ, 1965, 38, 6, 1404.
7. Парфенов Г.С., Эзау Я.Я., Абросимова Г.П. — ФХММ, 1968, 4, 3, 352.
8. Schmid G., Delfs Z. Elektrochem, 63, 9 -- 10, 1183--1188, 1192--1196.
9. Schmid G., Krichel G. — Ber. Bunsengesellschaft, 1964, 68, 7, 677-688.
10. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., 1965.