

КОРРОЗИЯ:

материалы, защита

12
2005

Издается с июля 2003 г.

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук

Главный редактор

академик РАН А. Ю. ЦИВАДЗЕ

Заместитель главного редактора

проф., д-р хим. наук
Ю. И. КУЗНЕЦОВ

Редакционная коллегия

АНДРЕЕВ Н. Н.
БАННЫХ О. А.
БУРЛОВ В. В.
ГОЛОВИН В. А.
ГОРЫНИН И. В.
ЗОЛОТОВ Ю. А.
КАБЛОВ Е. Н.
КУДРЯВЦЕВ В. Н.
ЛАХОТКИН Ю. В.
ЛЕОНТЬЕВ Л. И.
ЛЯКИШЕВ Н. П.
МАРШАКОВ А. И.
МИХАЙЛОВ А. А.
МОИСЕЕВА Л. С.
ОЛЕЙНИК С. В.
ПЕТРОВ Н. А.
ПЕТРОВСКИЙ Г. Т.
ПОЛУКАРОВ Ю. М.
ПРИТУЛА В. В.
РЫБИН В. В.
СЕРГИЕНКО В. И.
СТЕПАНОВА В. Ф.
ФРИДЛЯНДЕР И. Н.
ЧУЖКО Р. К.
ЩЕРБАКОВ А. И.

Ответственный секретарь

д-р хим. наук
Р. Ш. ВАРТАПЕТЯН

Адрес редакции: 107076, Москва,
Стромынский пер., 4/1
e-mail: admin@nait.ru
http://www.nait.ru
Тел./факс: (095) 268-36-12, 269-49-96

За достоверность информации и рекламы
ответственность несут авторы и рекламодатели.

Полное или частичное воспроизведение любых мате-
риалов, опубликованных в журнале "Коррозия: мате-
риалы, защита", допускается только с письменного
разрешения редакции.

© ООО «Наука и технологии», 2005

СОДЕРЖАНИЕ

- Стрекалов П. В., Маршаков А. И., Михайлов А. А.,
Панченко Ю. М. История развития коррозионных исследований
в Институте физической химии РАН. Ч. II. Коррозия металлов
и сплавов в природных средах 2
- Решетников С. М., Плетнев М. А., Ширококов И. Б. О природе
действия четвертичных солей аммония как ингибиторов
кислотной коррозии металлов 8
- Синебрюхов С. Л., Курявый В. Г., Гнеденков С. В., Егоркин В. С.
Морфология оксидных слоев на титане 16
- Мовчан Т. Г., Есипова Н. Е., Ерюкин П. В., Русанов А. И.,
Урьев Н. Б. Механохимический эффект знака деформации
в коррозии под напряжением 24
- Введенский А. В., Маршаков И. К. Электрохимия и коррозия
гомогенных бинарных сплавов. Ч. II. 30
- Качанов В. А., Данилов Ю. Б., Гвоздикова Е. К., Шепиль Т. Э.,
Хиль В. Н., Балак Т. А., Потапов В. Н. О коррозионном поведении
высоколегированных сплавов нового поколения в агрессивных
средах. Ч. 2. Производство диоксида титана 39

ИНФОРМАЦИЯ

- Замятина О. В., Самойлова О. В. Материалы пленарного заседания
ИСО/ТК 156 "Коррозия металлов и сплавов" 45
- Указатель статей, опубликованных в журнале "Коррозия:
материалы, защита" в 2005 г. 47

сложных коррозионных средах (В. М. Попова, Н. А. Соколов, Т. А. Соколова, Л. В. Гайсенко, Л. Б. Максаева, В. Э. Игнатенко, А. П. Назаров, Т. А. Юрасова, А. П. Лисовский и др.).

Представления о химическом сопряжении электродных реакций позволили по-новому взглянуть на роль интермедиата катодного выделения водорода (Н) в коррозии железа. Впервые были получены зависимости скорости растворения железа от степени заполнения его поверхности водородом и от величины подповерхностной концентрации водородных атомов в металле (А. И. Маршаков, А. А. Рыбкина, Т. А. Ненашева).

В начале 1990-х годов ИФХ РАН совместно с ВНИИГАЗом выступил инициатором разработки системы коррозионного мониторинга подземных трубопроводов. С учетом представлений о химическом сопряжении парциальных коррозионных реакций было показано, что контроль защищенности металлоконструкций по величине электродного потенциала в сложных коррозионных системах,

какими являются естественные грунты, явно недостаточен (Ю. Н. Михайловский, А. И. Маршаков, Н. А. Петров). Это стимулировало разработку сенсорных устройств для контроля общей и локальных видов коррозии. Было изучено влияние катодного потенциала и химического состава грунтового электролита на скорость внедрения водорода в металл, а также процессы зарождения и роста коррозионной трещины в трубных сталях под напряжением (А. И. Маршаков, В. Э. Игнатенко, М. А. Петрунин). Разработанные датчики коррозии и наводороживания трубной стали приняты в опытно-промышленную эксплуатацию в ряде газотранспортных предприятий ОАО "Газпром". В настоящее время разрабатываются полевые методы коррозионной диагностики магистральных трубопроводов и нахождения мест отслоения изоляционного покрытия с помощью спектроскопии электрохимического импеданса участка подземного трубопровода.

УДК 541.3:620.197.3

О природе действия четвертичных солей аммония как ингибиторов кислотной коррозии металлов

С. М. Решетников, М. А. Плетнев, И. Б. Ширококов

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Статья поступила в редакцию 12.07.2005 г.

В работе исследовано влияние симметричных солей тетраалкиламмония (ТАА) на кинетику катодного выделения водорода в кислых бромидных средах в широком интервале концентраций. На катодных ветвях поляризационных кривых обнаружены участки предельных токов недиффузионного происхождения, интервал существования которых зависит от длины углеводородных радикалов. Изучение влияния катионов ТАА на структуру воды методом молекулярной динамики показало, что причиной появления участков предельных токов на поляризационных кривых в случае катионов тетрабутил- и тетрапентиламмония является изменение транспортных свойств воды вследствие реорганизации системы водородных связей и образования клатратоподобных ассоциатов воды в ближайшем окружении органических катионов при их адсорбции на поверхности электрода.

Процесс восстановления ионов водорода — одна из наиболее интенсивно изучаемых электрохимических реакций [1–3]. Механизм защитного действия солей тетраалкиламмония рассматривается в большом количестве работ [1–5]. Как правило, защитное действие этих соединений проявляется при относительно низкой их концентрации, хотя из литературы известно, что даже после того, как достигается единичная

степень заполнения поверхности металла ионами тетраалкиламмония; степень торможения при дальнейшем увеличении концентрации органических катионов продолжает расти. Поэтому очевидно, что увеличение тормозящего действия органических катионов с ростом концентрации обусловлено не только ростом степени заполнения поверхности, но и иными эффектами.

Поэтому целью работы является исследование ингибирующего действия органических катионов тетраалкиламмония на процесс электровосстановления ионов гидроксония в концентрированных кислых бромидных растворах.

В качестве объектов исследования были выбраны: бромид калия (KBr) марки "о.с.ч.", бромид тетраэтиламмония ($[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$) марки "ч.", бромид тетрабутиламмония ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$) марки "ч.", бромид тетрапентиламмония ($[\text{Pent}_4\text{N}]\text{Br}$) марки "ч.", бромид триметилбензиламмония ($[\text{Me}_3\text{BzN}]\text{Br}$) марки "ч.". Соли тетраалкиламмония были перекристаллизованы из спирта и высушены при температуре, не превышающей 150 °С. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

В ходе работы были проведены следующие исследования: потенциодинамические, кондуктометрические и импедансные измерения, исследовано влияние катионов тетраалкиламмония на структуру воды методом молекулярной динамики.

Анализ поляризационных кривых железного электрода в кислых бромидных растворах в присутствии $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, $[(\text{Pent})_4\text{N}]\text{Br}$ позволяет отметить некоторые общие закономерности:

- симметричные соли тетраалкиламмония (TAA^+) тормозят катодный процесс, причем величина данного эффекта зависит от размера катиона TAA^+ ;
- скорость катодной реакции для всех соединений уменьшается с увеличением концентрации органического катиона;
- степень торможения катодной реакции катионами тетраалкиламмония уменьшается с ростом pH электролита;
- наблюдается появление участков предельных токов, интервал потенциалов существования которых зависит от концентрации кислоты, ингибитора и природы соли.

Чем больше концентрация кислоты, добавки и длина углеводородного радикала, тем больше интервал потенциалов существования предельного тока (рис. 1); чем больше углеводородный радикал, тем при меньшей концентрации ингибитора появляются участки предельных токов. Значение предельного тока в присутствии изученных солей практически не зависит от pH раствора.

Несмотря на сложность механизма ингибирования кислотной коррозии, в первом приближении его можно формально описать уравнением, включающим лишь два эффекта — двойной слойный и блокировочный:

$$\lg \gamma = k\Delta\Psi' + \lg \frac{1}{1-\theta}.$$

Приведенные в настоящей работе экспериментальные данные невозможно интерпретировать с позиций данного уравнения, так как из него не следует вывод о возможности возникновения предельных токов на поляризационных кривых.

В работах Б. Н. Афанасьева [2, 4–5], с учетом зависимости степени заполнения поверхности гидрофильного металла от pH раствора:

$$\Theta = \Theta_{\max}(1 - k \cdot \text{pH}),$$

где k — константа, кинетика электрохимических реакций в присутствии ПАВ описывается уравнением:

$$\frac{k_{\Theta}}{k_0} = (1 - \Theta)^{r_1} \exp(-s_1 \Theta), \quad (1)$$

где r_1, s_1 — константы, смысл которых поясняется ниже.

Константа r_1 в данном уравнении — это отношение площадей занимаемых на поверхности одной

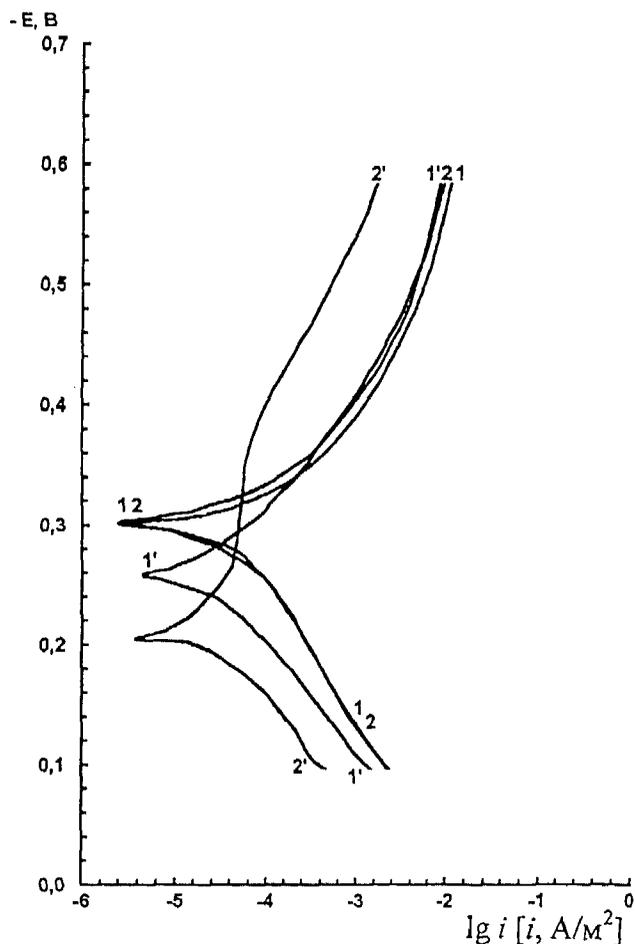


Рис. 1. Поляризационные кривые железного электрода в кислых бромидных растворах при pH 1,05 при различных концентрациях, М: $[\text{Me}_3(\text{Bz})\text{N}]\text{Br}$: 1 — 0; 2 — 0,01; $[(\text{Pent})_4\text{N}]\text{Br}$: 1' — 0; 2' — 0,01

частицей деполаризатора к площади, занимаемой одним ассоциатом воды, состоящем из n молекул:

$$r_1 = \frac{A_{\text{деп}}}{A_{(\text{H}_2\text{O})_n}}.$$

Б. Н. Афанасьевым было введено понятие о свободной энергии проникновения деполаризатора в поверхностный слой в присутствии органического ПАВ. Это величина s_1 в уравнении (1), которая характеризует изменение макросвойств поверхностного слоя при адсорбции ПАВ, в частности, диэлектрической проницаемости двойного электрического слоя (ДЭС) и расстояния от поверхности металла до центра разряжающего иона:

$$s_1 = \frac{N_A(z e)^2}{8\pi\epsilon^0 R T R_{\text{ион}}} \left(\frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_1}{\epsilon'_0 \epsilon'_1} \right) - \frac{N_A(z e)^2}{16\pi\epsilon^0 R T x_1} \left(\frac{d_1 - x_1}{\epsilon_1 d_1} - \frac{d_0 - x_1}{\epsilon_0 d_0} \right),$$

где d_0 и ϵ_0 — эффективная толщина и значение средней диэлектрической проницаемости поверх-

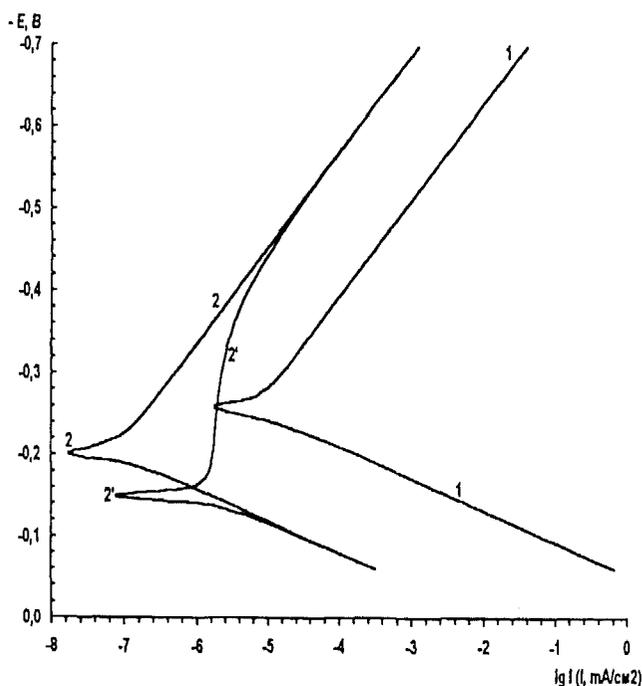


Рис. 2. Поляризационные кривые, рассчитанные по модели Б. Н. Афанасьева для pH 0,34 и степени заполнения: 1 — 0; 2 — 0,85 (по уравнениям (2), (3)); 2' — 0,85 (по уравнениям (4), (5))

ностного слоя при $\Theta = 0$; d_1 и ε_1 — те же параметры при $\Theta = 1 (d_1 - 2R_{инг})$; ze и $R_{ион}$ — заряд и радиус иона деполаризатора, причем $R_{ион} = R_Z + 2R_{H_2O}$; x_1 — расстояние от поверхности электрода до центра разряжающегося иона; $\bar{\varepsilon}_0$ и $\bar{\varepsilon}_1$ — средние значения диэлектрической проницаемости в области слоя от $x = d$ до $x = x_1$; ε'_0 и ε'_1 — значения диэлектрической проницаемости в плоскости от $x = d$ до $x = x_1$.

На основании вышесказанного были рассчитаны поляризационные кривые (рис. 2, кривые 2) в присутствии TAA^+ -ионов при pH 0,34 и различных степенях заполнения по уравнениям (здесь и далее приведены отдельно для катодного и анодного процессов):

$$j_k = k_k [H^+] (1 - \Theta)^{r_k} \exp(-s_1 \Theta) \exp(-\alpha FE/RT); \quad (2)$$

$$j_a = k_a [H^+]^{-1} (1 - \Theta)^{r_a} \exp(-s_1 \Theta) \times \exp((1 + \alpha) FE/RT). \quad (3)$$

Значения констант для расчета: $k_k = 10^{-7} \text{ A/m}^2$; $k_a = 10 \text{ A/m}^2$; $s_1 = 3,4$ (иона тетрабутиламмония); $r_k = 0,30$; $r_a = 2,5$; $\alpha = 0,64$ (экспериментальное значение при pH 0,34). Потенциал изменяли в интервале от 0 до $-0,7 \text{ В}$.

Сравнивая их с соответствующими экспериментальными кривыми (см. рис. 1), можно отме-

тить, что рост степени заполнения до единицы практически не приводит к образованию участков предельных токов, как это наблюдается на экспериментальных кривых.

По данным различных авторов, при адсорбции катионов тетрабутиламмония единичная степень заполнения достигается в интервале концентраций $10^{-4} \dots 10^{-3} \text{ М}$, тогда как степень торможения растет и при более высоких концентрациях. Следовательно, имеются дополнительные причины, приводящие к увеличению ингибирующих свойств катионов тетраалкиламмония.

Анализ уравнений (2), (3) показывает, что при $\Theta \rightarrow 1 j_\Theta \rightarrow 0$. В действительности же на поверхности металла, полностью покрытой ингибитором, скорость реакции имеет некоторую конечную величину $j_\Theta = 1$. Поэтому имеет смысл ввести в указанные уравнения член, учитывающий скорость разряда деполаризатора на покрытой ингибитором поверхности:

$$j_k = k_k [H^+] (1 - \Theta)^{r_k} \exp(-s_1 \Theta) \exp(-\alpha FE/RT) + j_{\Theta=1} \Theta; \quad (4)$$

$$j_a = k_a [H^+]^{-1} (1 - \Theta)^{r_a} \exp(-s_1 \Theta) \times \exp((1 + \alpha) FE/RT) + j_{\Theta=1} \Theta. \quad (5)$$

Это позволяет приблизить вид расчетных поляризационных кривых к экспериментальным (кривые 2' на рис. 2).

Введение в кинетические уравнения величины предельного тока использовалось и ранее. Как показано в [6—8], лимитирующей стадией катодной реакции при $\Theta \approx 1$ является образование поры в адсорбционном слое. При этом скорость электрохимической реакции не зависит от потенциала и на поляризационных кривых наблюдается участок не зависящего от потенциала предельного тока ("эффект Лошкарева"). При разряде ионов водорода, подходящих к поверхности электрода по эстафетному механизму, предельный ток может быть обусловлен структурированием растворителя в адсорбционном слое или диффузионными затруднениями. Уравнения (4), (5) выполняются независимо от природы явления, приводящего к возникновению предельного тока. Поэтому необходимо выявить природу появления предельных токов, наблюдаемых в данной работе.

Если принять, что в приэлектродном слое имеет место локальное увеличение концентрации органических катионов, то здесь, как и в объеме концентрированного раствора, происходит изменение структуры воды, что может влиять на скорость электровосстановления ионов водорода. В связи с этим были сняты кривые дифференциальной емкости железного электрода при адсорбции $[Bu_4N]Br$ и $[(Pent)_4N]Br$ соответственно при различной концентрации бромоводородной кислоты.

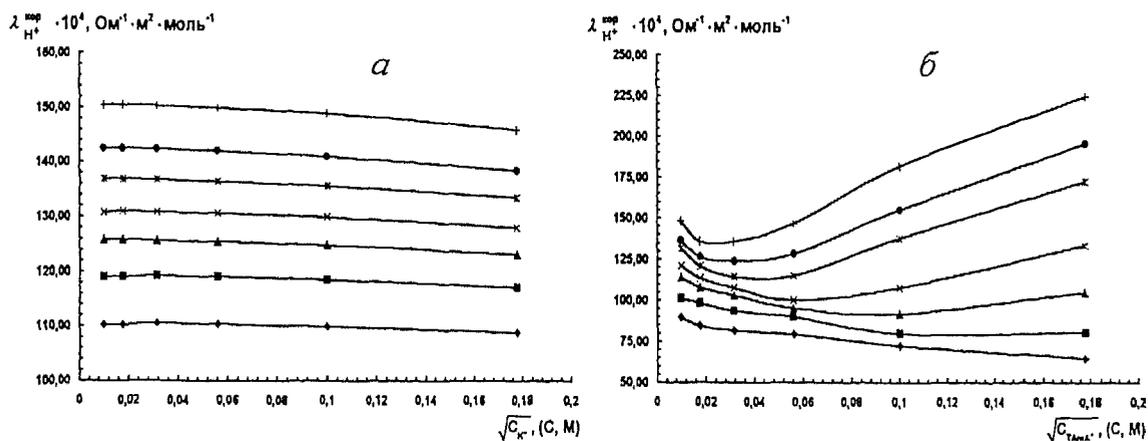


Рис. 3. Эквивалентная корригированная "протонная" электропроводность 2 М НВг при различных температурах, К:
 ◆ — 283; ■ — 293; ▲ — 303; ✕ — 313К; * — 323; ● — 333; + — 343;
 а — в присутствии КВг; б — в присутствии $[(\text{Pent})_4\text{N}]\text{Br}$

Из представленных экспериментальных данных следует, что при постоянной концентрации НВг измеряемая емкость ДЭС при увеличении концентрации ТАА⁺ закономерно уменьшается до концентрации 10^{-4} ($[(\text{Pent})_4\text{N}]\text{Br}$)... 10^{-3} ($[\text{Br}_4\text{N}]\text{Br}$) М. В дальнейшем наблюдается более значительное уменьшение емкости.

Из литературы известно, что при концентрациях $[\text{Br}_4\text{N}]\text{Br}$ больших, чем 10^{-4} М, наблюдается максимальная степень заполнения поверхности электрода. Резкое уменьшение емкости ДЭС при концентрациях ингибитора в растворе больших, чем 10^{-3} моль/л для $[\text{Br}_4\text{N}]\text{Br}$ и 10^{-4} моль/л для $[(\text{Pent})_4\text{N}]\text{Br}$, мы объясняем тем, что после достижения максимальной степени заполнения происходит изменение структуры адсорбционного слоя. В координатах изотермы Темкина наблюдается перегиб при концентрации 10^{-3} моль/л для $[\text{Br}_4\text{N}]\text{Br}$ и 10^{-4} моль/л для $[(\text{Pent})_4\text{N}]\text{Br}$, что может быть обусловлено возникновением двумерного конденсированного адсорбционного слоя.

Катионы тетраалкиламмония, обладая большим числом гидратации, структурируют окружающие эти катионы молекулы воды. При высоких концентрациях органических катионов вся вода оказывается вовлеченной в гидратные оболочки, создавая тем самым эффект "кристалличности". Этот эффект должен сильнее проявляться вблизи поверхности электрода, где концентрация ионов ТАА⁺, вследствие электростатической адсорбции по слою бромид-ионов выше, чем в объеме раствора.

Таким образом, при обсуждении механизма защитного действия данного класса соединений, помимо адсорбционных эффектов, необходимо учитывать изменение структуры воды и системы водородных связей в приэлектродном слое при

адсорбции катионов ТАА⁺, что может влиять на скорость электровосстановления ионов водорода, особенно при высоких концентрациях ингибитора.

Измерение электропроводности является структурочувствительным методом, что позволяет оценить транспортные свойства системы. В связи с этим было изучено влияние солей ТАА на электропроводность растворов бромоводородной кислоты. Так как основной вклад в электропроводность кислых растворов вносит аномально высокая подвижность протонов, то целесообразно ввести понятие удельной "протонной" электропроводности бромоводородной кислоты, представляющей собой разницу удельных электропроводностей системы "кислота + солевая добавка" и удельной электропроводности солевой добавки.

Введение в раствор бромоводородной кислоты солей тетраалкиламмония приводит к увеличению вязкости, что сказывается на электропроводности системы. В связи с этим был проведен перерасчет измеренной величины электропроводности на соответствующее значение величины "корригированной" электропроводности. В ходе эксперимента была изучена электропроводность раствора КВг в качестве электролита сравнения, так как радиус катиона K^+ сопоставим с радиусом первых представителей ряда катионов тетраалкиламмония, но имеет другую природу.

С ростом длины углеводородного радикала степень влияния катионов тетраалкиламмония на электропроводность растворов бромоводородной кислоты повышается, особенно для $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$. По этой причине влияние катиона тетрапентиламмония было изучено детально.

Кривые эквивалентной "протонной" электропроводности растворов бромоводородной кислоты в присутствии КВг имеют линейную форму (рис. 3,а) и тенденцию к понижению проводимости с ростом концентрации КВг. Для систем кислоты — $[(\text{Pent})_4\text{N}]\text{Br}$ характер зависимости дру-

гой (см. рис. 3,б). При низких концентрациях в интервале 0,001...0,003 М $[(\text{Pent})_4\text{N}]\text{Br}$ и температуре выше 293 К наблюдается постепенное уменьшение электропроводности, а далее с ростом концентрации червертичной соли электропроводность системы возрастает. При температуре ниже 293 К не наблюдается одинаковой зависимости электропроводности от концентрации. Наблюдаемая точка перегиба с повышением температуры смещается в область меньших концентраций $[(\text{Pent})_4\text{N}]\text{Br}$.

Таким образом, влияние солей бромидов тетрапентиламмония и бромидов калия на величину электропроводности растворов бромоводородной кислоты неодинаково и процессы, происходящие в растворах с органическим и неорганическим катионом, имеют различную природу.

Полученные экспериментальные данные можно объяснить, исходя из объединенной структурной модели воды с динамичным ажурным льдоподобным каркасом, пустоты которого могут заполняться как простые (единичные) молекулы воды, так и их ассоциаты. Так как процесс передачи протона в воде может осуществляться как по эстафетному, так и по туннельному механизму, а они осуществляются в водном растворе параллельно, то на электропроводность изучаемых систем будет влиять изменение соотношения этих механизмов, которые зависят как от посторонних ионов, так и от температуры.

Введение в воду заряженных частиц (ионов) должно изменять внутреннее состояние воды, определяемое электростатическим полем молекул воды. Это приводит к возникновению ориентирующих сил среди молекул воды по отношению к ионам. Так, вводимый в раствор ион калия K^+ , имея малый радиус и располагаясь в пустотах льдоподобного каркаса воды, способен образовывать прочную и плотную гидратную оболочку вследствие высокой плотности заряда на нем. В состав гидратной оболочки может входить как "свободная" вода, находящаяся в пустотах каркаса, так и молекулы, образующие каркас, тем самым частично деформируя его. Вследствие образования вокруг иона K^+ такой оболочки происходит нарушение ажурной структуры воды, в результате будут появляться структурные дефекты в системе водородных связей, что наблюдается в уменьшении "протонной" электропроводности при добавлении KBr .

Появление в водном растворе кислоты ионов $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$ приводит к совершенно другой картине. Исходя из размера катиона, который превышает размеры пустот в структуре воды, катион $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$ разрушает их, тем самым изменяя исходную систему водородных связей в своем окружении. С другой стороны, поскольку длина углеводородных радикалов достаточно велика, они,

пронизывая объем раствора, создают "надструктуру", определяющую роль в формировании которой играет система углеводородных радикалов. В пустотах между радикалами располагаются как отдельные молекулы воды, так и небольшие ассоциаты. Это, в свою очередь, приводит к снижению числа протонов, перемещающихся по туннельному механизму, и, следовательно, снижению эквивалентной электропроводности при концентрации менее 0,001...0,003 М.

Дальнейшее увеличение концентрации $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$ приводит к изменению характера влияния этих катионов на механизм переноса H^+ . В силу малой плотности заряда катиона $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$ ион — дипольное взаимодействие оказывается недостаточным для создания прочной и плотной гидратной оболочки. Высокая концентрация катионов $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$ приводит к "обобществлению" их гидратных оболочек. Тем самым, такая вода становится менее "подвижной" и приобретает "новую" структуру, которая будет являться более эффективным переносчиком протона, что приводит к росту электропроводности при концентрации катионов $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$ более 0,001...0,003 М. О существенных процессах в изменении структуры воды под влиянием данного иона говорит характер изменения величины кажущейся энергии активации переноса протона от концентрации ионов $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$ (рис. 4).

Таким образом, при концентрации $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$ менее 0,001 М поведение кислых бромидных растворов аналогично поведению данных систем в присутствии ионов калия во всем интервале концентраций. То есть ион K^+ не создает при такой же концентрации упорядоченной структуры, хотя это, видимо, достижимо теоретически при очень больших концентрациях ионов K^+ , что практически не реализуемо.

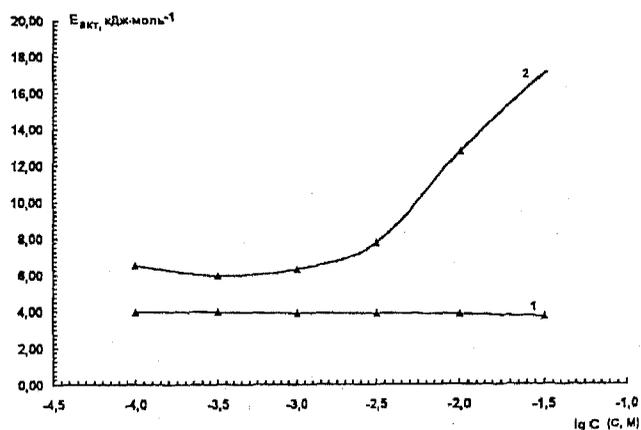


Рис. 4. Зависимость кажущейся энергии активации переноса протона: 1 — от концентрации K^+ ; 2 — от концентрации $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$

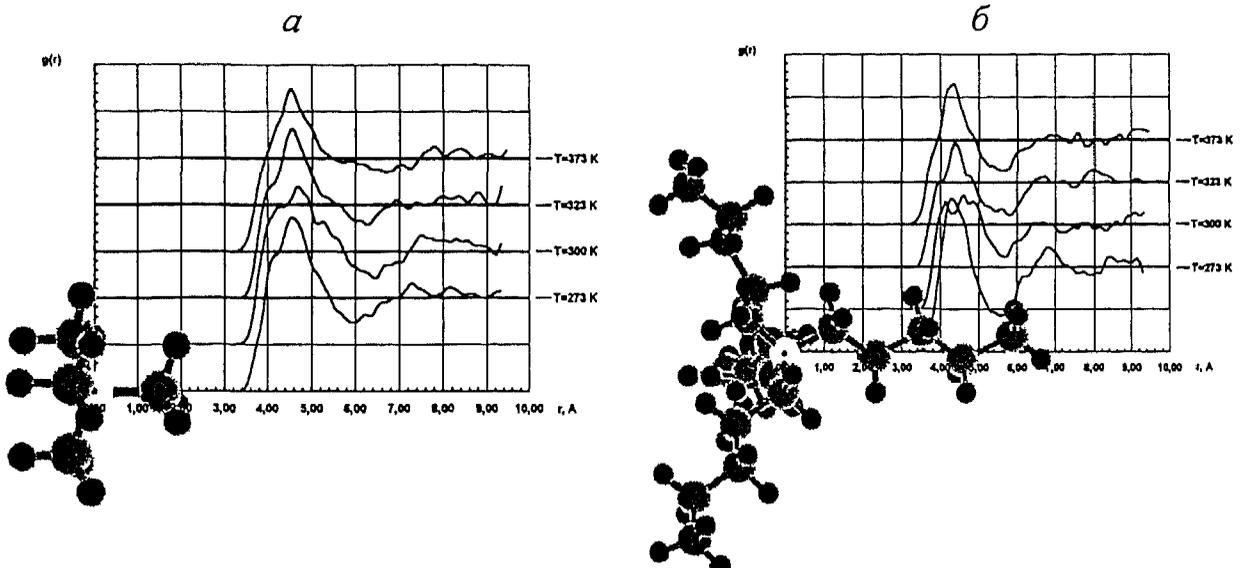


Рис. 5. Функции радиального распределения локальной плотности молекул воды относительно иона для систем, содержащих ионы TAA^+ , при различной температуре в сопоставлении с размерами данных ионов (линии на графиках проведены при значении $g(r) = 1$): а — $[Me_4N]^+$; б — $[(Pent)_4N]^+$

Очевидно, что действие ионов на структуру воды складывается из двух эффектов — стабилизации и разрушения. Стабилизация состоит в том, что попадая в пустоты ажурной структуры, молекулы растворенного вещества затрудняют трансляционное движение молекул воды, т. е. укрепляют исходную систему водородных связей. Разрушение структуры воды обусловлено несоответствием формы и размеров посторонних молекул пустотам структуры воды, а также различием взаимодействий молекул воды между собой и с молекулами растворенного вещества.

Вызывает интерес рассмотреть процесс взаимодействия катионов TAA^+ с молекулами воды на микроуровне. С этой целью на первом этапе работы были рассчитаны геометрические конфигурации ионов TAA^+ и статистическими методами квантовой химии (метод молекулярной динамики (МД)) был изучен процесс гидратации первых пяти представителей ряда симметричных катионов тетраалкиламмония.

Современные представления о структуре воды связаны с двухструктурной моделью [9, 10], согласно которой одна из структур обладает ажурным льдоподобным каркасом с тетраэдрически направленными водородными связями, а другая может рассматриваться, с одной стороны, в виде локальных областей, содержащих мономерные молекулы, а с другой, — соответствовать пустотам. МД-расчет подтверждает эти положения. Анализ размеров пустот показал, что их радиусы в среднем составляют 3,5...4,4 Å (что соизмеримо с размерами катионов первых представителей симметричных катионов тетраалкиламмония), что позволило перейти к изучению поведения данных

ионов в смеси с большим ансамблем (около 1000) молекул воды.

Молекулярно-динамический эксперимент был проведен для систем, содержащих в среднем 1000 молекул воды в кубической ячейке ($10 \times 10 \times 10$ молекул воды). Плотность раствора принималась равной единице. Размеры ячейки были пропорциональны плотности воды при соответствующей температуре. На системы накладывались периодические граничные условия. Изучаемый ион помещался в центр ячейки путем вырезания полости диаметром, соизмеримым с диаметром иона. Дополнительно был изучен процесс гидратации для ионов триметилгексиламмония $[Me_3(Hex)N]^+$ и K^+ .

Общее число молекул воды, входящих в первую и вторую координационную сферу, закономерно увеличивается с ростом длины углеводородного радикала, особенно это характерно для второй координационной сферы. В то же время следует отметить, что число молекул воды в первой координационной сфере увеличивается с ростом размера углеводородного радикала незначительно и не зависит от температуры (кроме $[Bu_4N]^+$ и $[(Pent)_4N]^+$), что, видимо, связано с гидрофобным характером метильных групп, препятствующим значительному проникновению одиночных молекул воды к центру катиона (рис. 5).

Из расчета величин коэффициентов самодиффузии молекул воды в первой и второй координационных сферах следует, что с ростом длины углеводородного радикала наблюдается стабилизация положения молекул, входящих в состав координационных сфер, что проявляется в появлении более четких вторых и следующих максимумов на функциях радиального распределения (осо-

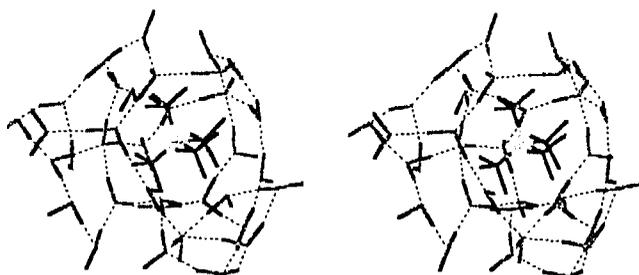


Рис. 6. Каркас из 35 молекул воды вокруг иона тетраметиламмония (стереопара)

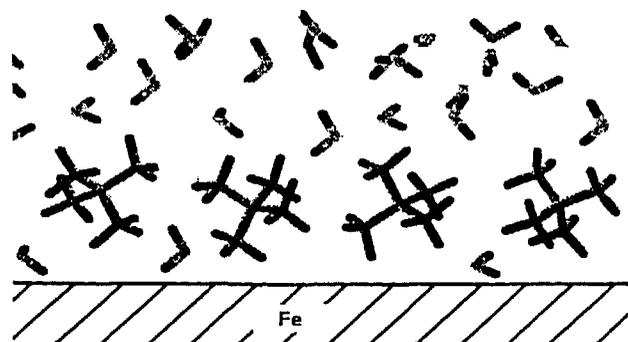


Рис. 7. Модель адсорбционного слоя на железном электроде по слою бромид-ионов для катионов $[Me_4N]^+$

бенно для катионов тетрабутил- и тетрапентиламмония). Для аналогичных систем в отсутствие катионов тетраэтиламмония данная величина значительно выше, т. е. наблюдается замедление трансляционного движения молекул воды.

Сопоставление вида функций радиального распределения локальной плотности молекул воды относительно иона, а также рассчитанных по ним характеристик для систем, содержащих ионы TAA^+ и K^+ , показывает принципиальное различие в том воздействии, которое оказывают на ближайшее окружение из молекул воды органические и неорганические катионы. В частности, катион K^+ оказывает влияние на молекулы воды в своем непосредственном окружении.

Обобщая вышесказанное, можно считать, что ионы $[Me_4N]^+$ и $[Et_4N]^+$, имея радиус, соизмеримый с радиусом существующих полостей в структуре воды, внедряются в указанные полости или создают аналогичные новые, что не оказывает существенного влияния на исходную систему водородных связей, приводя лишь к растяжению сетки исходных водородных связей (рис. 6).

Совершенно другая картина наблюдается в случае ионов $[Bu_4N]^+$ и $[(Pent)_4N]^+$. Размер этих ионов существенно больше размеров существующих пустот. В итоге длинные углеводородные радикалы пронизывают объем воды, что разрушает исходную систему водородных связей и образует пространственную сетку, удерживающую в своем ок-

ружении большое количество молекул воды. Таким образом создается новая структура, где структурообразующим фактором выступают разветвленные цепи углеводородных радикалов. В пространстве между этими радикалами располагаются как отдельные молекулы воды, так и небольшие ассоциаты из нескольких молекул H_2O . Молекулы воды в этом случае становятся менее "подвижными" и приобретают "новую" структуру и новую систему водородных связей по всему объему системы. Особенно это характерно для катионов с большим углеводородным радикалом ($[(Pent)_4N]^+$).

Высказанное позволяет объяснить образование участков предельных токов на поляризационных кривых, рассмотренных ранее. Катионы тетраметил- и тетраэтиламмония в виду своей гидрофобности и небольшого радиуса фактически представляют собой сферу с нанесенным на ее поверхность положительным зарядом, куда не могут проникнуть отдельные молекулы воды. Следовательно, при адсорбции данных катионов на железном электроде по слою бромид-ионов не образуется участков структурированной воды (рис. 7). Это обусловлено радиусом катионов и межионным расстоянием. Одиночные молекулы воды в данном случае при максимальной степени заполнения при тетрагональном или гексагональном расположении ионов на поверхности электрода могут располагаться лишь в пространстве между узлами данных двумерных решеток (см. рис. 7). Вблизи поверхности электрода не образуется объемных зон структурированной воды (толщина слоя 4...6 Å).

С другой стороны, адсорбция катионов тетраметил- и тетраэтиламмония на поверхности электрода приводит к образованию в плотной части ДЭС положительно заряженной плоскости, а так как разряжающийся протон представляет собой положительно заряженную систему, то это вызывает отталкивательное кулоновское взаимодействие и увеличение энергии активации процесса разряда протона, что приводит к изменению Ψ_1 -потенциала. Этим можно объяснить наличие слабовыраженных участков предельных токов на поляризационных кривых для систем, содержащих ионы тетраэтиламмония.

Катионы тетрабутил- и тетрапентиламмония имеют на концах углеводородных радикалов заряды, значительно меньшие и близкие к зарядам на нейтральных молекулах четвертичных предельных углеводородов. Молекулы воды находятся в пространстве между углеводородными радикалами. При адсорбции данных катионов на железном электроде по слою бромид-ионов наиболее плотная упаковка их на поверхности соответствует такому расположению катионов, что их гидрофобные углеводородные радикалы располагаются перпендикулярно поверхности электрода, что способствует замедлению трансляционного движения

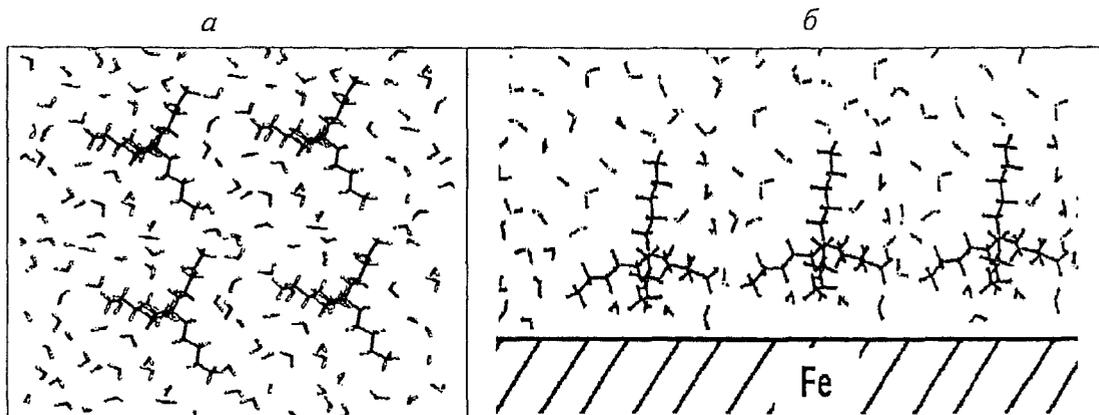


Рис. 8. Модель адсорбционного слоя на железном электроде по слою бромид-ионов для катионов $[(\text{Pent})_4\text{N}]^+$
 а — вид сверху; б — вид сбоку

молекул воды и удержанию их вблизи поверхности электрода (рис. 8). Так как межмолекулярное расстояние вследствие их большого радиуса и разветвленного строения велико, то при их адсорбции между ними наблюдается пространство, заполненное молекулами воды. Ширина данного участка составляет величину порядка 10 диаметров молекул воды, а глубина порядка 12...14 Å для тетрабутил- и тетрапентиламмония.

Это позволяет молекулам воды, удерживаемым углеводородными радикалами, образовывать систему водородных связей в адсорбционном слое. Транспорт протона осуществляется по системе формирующихся в ней водородных связей, что приводит к изменению механизма передачи протона при транспорте его из объема раствора к поверхности электрода и возникновению участков предельных токов на поляризационных кривых (см. рис. 1). Относительно небольшие заряды на концевых группах углеводородных радикалов не должны препятствовать возникновению двухмерного конденсированного слоя.

В присутствии триметилбензиламмония на поляризационных кривых отмечено отсутствие предельных токов. Для объяснения данного явления был произведен расчет системы, состоящей из катиона $[\text{Me}_3(\text{Hex})\text{N}]^+$. Сравнительный анализ с поведением катиона тетраметиламмония (см. рис. 5, б) показывает, что данный катион также образует полость в структуре воды, но значительно большего размера, что связано с его компактным строением. Отсутствие на функции радиального распределения ярко выраженного первого максимума свидетельствует, что данный катион не оказывает существенного влияния на распределение молекул воды в своем ближайшем окружении, т. е. по своим свойствам он близок к катионам тетраметил- и тетраэтиламмония, которые, как было показано, также не способствуют появлению предельных токов.

В то же время в присутствии катионов тетрабутил- и тетрапентиламмония, имеющих большие углеводородные радикалы, подобно гексилному

радикалу, на поляризационных кривых выделяются ярко выраженные участки предельных токов. На наш взгляд, отсутствие предельных токов в случае катиона $[\text{Me}_3(\text{Bz})\text{N}]^+$ вызвано стерическими факторами (наличие бензольной группы) и слабым влиянием их на ближайшие молекулы воды, вследствие чего они не способны образовывать плотного адсорбционного слоя, способного влиять на структуру воды.

Следовательно, фактором, способствующим появлению предельных токов, является не только размер углеводородного радикала, но и его строение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. С. 144.
2. Афанасьев Б. Н., Скобочкина Ю. Н., Сердюкова Г. Г. О возможности прогнозирования действия поверхностно-активных веществ на примере влияния тетраалкиламмониевых солей на скорость электровосстановления катионов // В сб. Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии. Ижевск: Изд-во Удмуртского ун-та, 1990. С. 20—27.
3. Майрановский С. Г. Свойства растворов тетразамещенных солей аммония. Их влияние на электродные процессы // В сб. науч. тр. Электросинтез и биоэлектрохимия. 1975. С. 252—281.
4. Афанасьев Б. Н., Черепкова И. А. Влияние ионов поверхностно-активных веществ на кинетику электрохимического восстановления ионов и нейтральных молекул. Одновременно заряженные ионы деполаризатора и адсорбата // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 2. С. 170—174.
5. Афанасьев Б. Н., Скобочкина Ю. Н., Сердюкова Г. Г. Моделирование зависимостей, характеризующих ингибирование реакций восстановления иона Zn^{2+} на ртутном электроде при добавлении к раствору солей тетраалкиламмониевых ионов // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 10. С. 1365—1368.
6. Данилов Ф. И., Лошкарёв М. А. Влияние природы и степени заполнения электрохимически неактивного органического адсорбата на кинетику электродных процессов. 1. О зависимости кинетических параметров от степени заполнения // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 10. С. 1536—1543.
7. Лошкарёв М. А., Лошкарёв Ю. М., Кудина И. П. О некоторых закономерностях влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 5. С. 715—720.
8. Вигасин А. А. Структура и свойства ассоциатов воды // ЖСХ. 1983. Т. 24. № 1. С. 116—141.
9. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 144—146.
10. Симкин Б. Я., Шейхет И. И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 251 с.