

2. Шарамайгис Р. Р., Матулис Ю. Ю. Кинетика ионизации железа в серноокислых растворах меди.— Тр. АН ЛитССР. Б, 1967, 48, № 1, с. 11—21.
3. Ротинян А. Л., Хейфец В. Л. Теоретические основы контактного вытеснения металлов.— Л., 1979.— 45 с. (Препринт / Ленингр. технол. ин-т).
4. Турин Б. А., Озола Э. А. Исследование контактного выделения меди на железных электродах в пирофосфатных электролитах.— Защита металлов, 1966, 2, № 4, с. 559—563.
5. Морозенко Э. С., Антонов С. П., Горыдынский А. В. Кинетические закономерности контактного обмена меди и железа в серноокислых электролитах.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 6, с. 563—565.
6. Антонов С. П., Морозенко Э. С., Резник Г. В. Пористость осадков в системах контактного обмена.— Там же, 1981, 47, № 11, с. 1209—1211.
7. Резник Г. В. Стационарность в системах контактного обмена.— Там же, 1982, 48, № 3, с. 282—286.
8. Процессы контактного обмена и коррозии на неоднородной поверхности / С. П. Антонов, А. В. Горыдынский, В. Г. Двали, Г. В. Резник.— Там же, 1983, 49, № 12, с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 11.04.83

УДК 541.135.8—183:547

ВЛИЯНИЕ pH НА АДсорбЦИОННЫЕ И ИНгиБИТОРНЫЕ СВОЙСТВА ШЕСТИЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ (ХИНОЛИН)

М. А. Лошкарев, Л. В. Рысакова

Способность шестичленных азотсодержащих гетероциклов, например хинолина, протонироваться приводит к зависимости их электрохимических, адсорбционных и ингибиторных свойств от pH среды. Проведенные ранее исследования относились к крайнему случаю: относительно высокой кислотности раствора [1]. Представляло интерес выяснить, как постепенное изменение pH отражается на адсорбции гетероцикла и его влиянии в этой связи на разряд ионов металлов.

Адсорбционное поведение хинолина с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М изучали в диапазоне pH 0,8—5,34. На рис. 1 приведены кривые дифференциальной емкости хинолина при различных значениях pH раствора. На положительно заряженной поверхности адсорбция и хинолина, и его протонированной формы — катиона хинолина обусловлена π -электронным взаимодействием частиц гетероцикла со ртутью. Кривая хинолина проходит почти параллельно кривой фона, и это подтверждает вывод авторов работы [2], что при $q > 0$ адсорбционный слой пиридина, а в нашем случае — хинолина, является продолжением электрода вглубь раствора. При потенциале $-0,75$ В наступает резкий спад емкости в диапазоне pH 0,8—4,02. Подщелачивание раствора расширяет провал емкости в сторону увеличения отрицательного заряда. Глубина спада также растет. Так, наименьшее значение емкости при pH 0,8 составляет 10,2, при pH 4,02—5,5 мкФ/см². С ростом pH потенциал восстановления добавки и водородная волна сдвигаются в область отрицательных значений. Резкое усиление адсорбционной способности поверхностно-активного вещества при уменьшении кислотности среды прежде всего связано с изменением соотношения ионной и молекулярной форм адсорбата. В данном случае повышение pH, приводящее к уменьшению доли протонированной формы, должно увеличивать аттракционное взаимодействие и, следовательно, склонность к образованию конденсированного двумерного слоя.

Отношение количеств протонированного (BH^+) к непротонированному (B) хинолину в зависимости от pH среды можно рассчитать, исходя из константы основности pK_B , которая для хинолина равна 11,06 [3]. Для реакции $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$ $K_a = [H^+][B]/[BH^+] = 10^{-4,94}$.

Ниже показана зависимость соотношения $[BH^+]/[B]$ от pH среды при концентрации добавки $1 \cdot 10^{-3}$ М.

pH	0,48	0,8	2,19	2,98	4,02	5,34	6,3
$\frac{[BH^+]}{[B]}$	23000	14000	560	91	8,3	0,4	0,044

Из приведенных данных видно, что в кислой среде α , β -бензопириндин присутствует практически в протонированном, а при $pH > 5$ — в непротонированном виде, вследствие чего меняется форма кривой емкости. При pH 5,43 на *CE*-зависимости вблизи $E_{T,н.з.} = -0,45$ В возникает

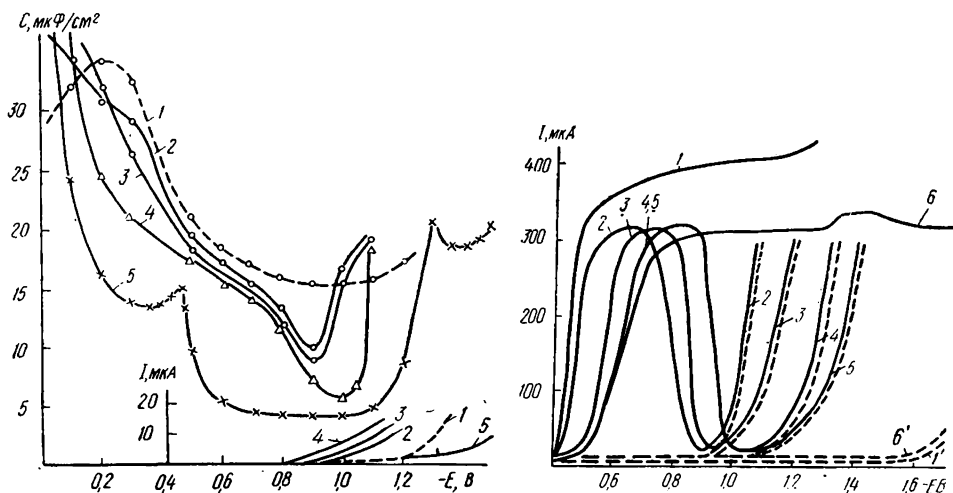


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости из 1 н. H_2SO_4 (1) в присутствии хинолина при различном pH среды: 2 — 0,8; 3 — 2,19; 4 — 4,02; 5 — 5,34.

Рис. 2. Зависимость катодного выделения кадмия из электролита 0,05 н. $CdSO_4 + 1$ н. H_2SO_4 (1) в присутствии хинолина от pH среды: 2 — 0,8; 3 — 2,19; 4 — 2,98; 5 — 4,02; 6 — 5,43. Пунктир — соответствующие кривые фона.

пик, являющийся следствием переориентации. Возникновение максимума и последующее резкое падение емкости свидетельствуют о перестройке адсорбционного слоя. Изменение ориентации частиц адсорбата на поверхности ртутной капли приводит к увеличению аттракционного взаимодействия. При дальнейшем смещении потенциала в отрицательную сторону емкость падает до $4,2$ мкФ/см². Ширина провала емкости в 1 н. $NaSO_4$ по сравнению с 1 н. H_2SO_4 увеличивается более чем в 5 раз. Адсорбционная активность хинолина проявляется сильнее в нейтральных средах во всей области адсорбции. Как в кислых, так и нейтральных растворах описанный ход *CE*-кривых, имеющих спады емкости, характерен при образовании двумерных конденсированных слоев на поверхности электрода [4—8, 9]. Однако в кислых электролитах область провала емкости связана с образованием смешанного слоя хинолина, катионов хинолина и продуктов его восстановления.

Наилучшими условиями для образования конденсированного слоя, с точки зрения pH, должен быть такой состав адсорбционной пленки, когда практически отсутствует протонированная форма, то есть при $pH > 5$. Именно поэтому на кривой 5 рис. 1 наблюдается наибольшая область провала и понижения емкости внутри этого спада. Переход к слабокислым растворам сопровождается уменьшением размеров и глубины «ямки». Последнее легко объясняется, если принять во внимание, что с уменьшением pH возрастает доля протонированной формы, понижается аттракционное взаимодействие и одновременно усиливается каталитическое выделение водорода. Таким образом серия кривых 2—5 (см. рис. 1) иллюстрирует постепенный переход от обычного адсорбционного к типичному конденсированному слою. При высоких значениях pH (5—6) продукты электровосстановления добавки отсутст-

вуют в области ее адсорбции, так как разряд хинолина начинается после достижения отрицательного пика его десорбции.

При исследовании влияния рН на ингибирование хинолином разряда ионов кадмия (рис. 2) установлена зависимость потенциала спада тока от концентрации ионов водорода в растворе (0,001 М α , β -бензопиридина и 0,05 н. CdSO_4). С уменьшением кислотности среды обнаружено симбатное изменение ширины и расположения провала тока на полярограммах кадмия с хинолином и спадов емкости на С, Е-зависимостях хинолина. По мере увеличения рН провал тока расширяется, а потенциал спада тока смещается в отрицательную сторону. Однако на кривых емкости потенциал спада емкости не меняется.

Это кажущееся несоответствие объясняется тем, что потенциал спада на кривых емкости связан с резкой перестройкой в двойном слое протонированных молекул хинолина. $E_{\text{спад}}$ на полярограммах кадмия зависит от потенциала восстановления добавки. Поскольку $E_{\text{восст}}$ хинолина есть функция рН, спад тока на вольт-амперных кривых разряда ионов кадмия происходит, если на электроде появляются первые продукты восстановления α , β -бензопиридина, способные димеризоваться и образовывать комбинированную пленку с исходной добавкой. Поэтому в области рН, где существуют катионы хинолина, наблюдается N-образная форма полярограмм разряда ионов кадмия, так и других металлов. С уменьшением кислотности среды растет доля образовавшихся димерных продуктов дигидрохинолина, что способствует расширению области провала на кинетических кривых. При рН 4,02 вторичный эффект торможения максимален. Первичное ингибирование также усиливается. С увеличением рН до 5,43 достигается наибольший сдвиг потенциала полувольты кадмия ($-\Delta E = 0,178 \text{ В}$). В то же время вторичное торможение при данной концентрации добавки практически внезапно исчезает. Этот эффект объясняется сближением потенциалов восстановления и десорбции хинолина и его димерных продуктов. В результате последнего на электроде не достигается необходимая для образования дополнительного потенциального барьера плотность адсорбционной пленки. Поэтому при разряде Cd^{2+} из нейтральных растворов эффект вторичного торможения слабо выражен. С уменьшением кислотности среды волны восстановления хинолина и каталитического выделения водорода сдвигаются в область отрицательных значений, что способствует расширению провала тока на полярограммах. Возникающее некоторое повышение тока при $-1,4 \div -1,7 \text{ В}$, видимо, связано с появлением максимума III рода в области потенциала десорбции хинолина.

1. Рысакова Л. В., Ефремова М. Г., Кагдина Л. И. Влияние некоторых азотсодержащих гетероциклических соединений на катодное выделение металлов.— *Вопр. химии и хим. технологии*, 1980, вып. 59, с. 38—41.
2. К вопросу об адсорбции пиридина на поверхности ртутного электрода / Б. Б. Дамаскин, А. А. Сурвила, С. Я. Васина, А. И. Федорова.— *Электрохимия*, 1967, 3, вып. 7, с. 825—830.
3. *Справочник химика*: В 6-ти т./ Под ред. Б. П. Никольского.— М., Л.: Химия, 1964.— Т. 3, с. 105.
4. Михайлик Ю. В., Дамаскин Б. Б. Двумерная конденсация при адсорбции на ртутном электроде катионов трифенилэтилфосфония и тетрафенилфосфония.— *Электрохимия*, 1979, 15, вып. 4, с. 566—570.
5. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л. Форма кривых дифференциальной емкости при двумерной конденсации органических веществ.— Там же, 1966, 2, вып. 8, с. 981—984.
6. Об адсорбции камфоры на ртутном электроде / С. Л. Дяткина, Б. Б. Дамаскин, Н. Ф. Федорович, Е. В. Стенина, В. А. Юсупова.— Там же, 1973, 9, вып. 9, с. 1283.
7. Куряков Ю. Н., Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л. Строение двойного электрического слоя в присутствии веществ, образующих конденсированные адсорбционные слои.— Там же, 1977, 13, вып. 11, с. 1744—1748.
8. Полярографические максимумы III рода и двумерная конденсация органических веществ в адсорбционном слое / Е. В. Стенина, Н. В. Федорович, И. В. Осипов, В. А. Юсупова.— Там же, 1979, 15, вып. 3, с. 374—378.
9. Нестеренко Н. Ф., Лошкарев М. А., Додор А. В. О двумерной конденсации веществ в случае их адсорбции на электроде.— Там же, 14, вып. 4, с. 605—608.