

тельны и для которых была установлена [1] симбатность $E_{1/2}$ и гипогликемического действия. В таком случае с увеличением вероятности восстановительной деструкции N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидов следует ожидать снижения их гипогликемического эффекта. В этом отношении $E_{1/2}$ как критерий электроноакцепторной способности соединений может рассматриваться в качестве предварительного показателя при оценке сахароснижающего действия в данном ряду соединений.

Таким образом, найденные полярографические характеристики N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидов позволили, с одной стороны, установить механизм их электрохимического восстановления, который включает 2-*e*-разрыв гетероцикла по связи C—S с адсорбцией образовавшегося продукта, а с другой — высказать предположение о роли стабильности 1,3,4-тиадиазольного кольца в проявлении гипогликемического эффекта в указанном ряду соединений.

1. *Исследование* полярографического восстановления биологически активных производных 5-метил-1,3,4-тиадиазолилсукцинаминовой кислоты в диметилформамиде / В. А. Шаповалов, В. И. Кабачный, П. А. Безуглый и др.— Журн. общ. химии, 1982, 52, № 2, с. 404—407.
2. *Органические растворители* / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 518 с.
3. *Кретов А. Е., Кульчицкая Н. Е., Мальнев А. Ф.* Изомерия N-арилмаленнимидов.— Журн. общ. химии, 1961, 31, № 1, с. 2588.
4. *Райцис А. В., Устинова А. О.* Ускоренное определение сахара в крови и спинномозговой жидкости толудиновым методом.— Лабораторное дело, 1965, № 1, с. 33—35.
5. *Торчинский Ю. М.* Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков.— М.: Наука, 1979.— 31 с.
6. *Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д.* Полярография в органической химии.— Л.: Химия, 1975.— 252 с.

Харьковский государственный
фармацевтический институт

Поступила 26.11.82

УДК 621.923.76.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФИНА ПРИ ТРАВЛЕНИИ СТАЛИ

И. Д. Вдовенко, Л. И. Вакуленко, Л. А. Яковлева, Л. И. Шеденко,
А. Н. Береславская, В. С. Яценко

При травлении фосфорсодержащих углеродистых сталей образуется газообразный токсичный продукт — фосфин (PH_3). Реакция образования его протекает по уравнению: $2\text{Fe}_3\text{P} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{PH}_3 + 6\text{H}_2$ [1]. Фосфор в сталях может находиться не только в виде фосфидов, но и в состоянии твердого раствора [2]. Восстанавливающийся при коррозионном процессе атомарный водород при низких температурах может вступать во взаимодействие с фосфором: $\text{P} + 3\text{H} \rightarrow \text{PH}_3$ [3]. Возможно, в процессе травления при выделении большого количества водорода и нагреве поверхности имеет место образование фосфина по нескольким механизмам одновременно. Предельно допустимая концентрация фосфина в атмосфере травильных цехов составляет 0,1 мг/м³. Несоблюдение технологического режима может привести к возрастанию содержания фосфина в воздухе над ванной до 25—30 мг/м³. Количество выделяющегося фосфина определяется количеством растворившегося металла, выделяющегося водорода и агрессивностью среды.

Применение ингибиторов позволяет регулировать скорость суммарного коррозионного процесса, а также количество выделяющегося водорода. В результате можно достичь уменьшения выделения фосфина. Цель данной работы — выяснить влияние органических ингибиторных

добавок бензилхиолиния хлористого и гексадецилтриметиламмония бромистого на скорость суммарного коррозионного процесса, катодный и анодный электрохимические процессы, количество выделяющегося фосфина при травлении фосфористой стали 08КП (С 0,05—0,11, Мп 0,25—0,5, Si ≤ 0,03, S 0,04, P 0,1, Cr 0,25 %) в растворах серной кислоты.

Концентрация добавки, ммоль/л	Бензилхиолиний хлористый		Гексадецилтриметиламмоний бромистый	
	$v_{кор}$, г/м ² ·ч	Выделение фосфина, мкг	$v_{кор}$, г/м ² ·ч	Выделение фосфина, мкг
При 25°				
0	10,52	0,219	10,52	0,219
11	2,83	0,115	0,87	0,150
22	1,87	0,078	0,61	0,122
43	0,56	0,038	0,44	0,088
86	0,36	0,015	0,43	0,085
При 80°				
0	705,85	0,219	705,85	0,219
22	115,48	0,054	27,51	0,094
86	26,22	0,039	5,67	0,092

Гравиметрические коррозионные исследования проводили с образцами, поверхность которых составляла 8 см². Среднюю скорость растворения металла определяли из трех параллельных опытов. Электрохимические измерения проводили при поляризации электрода с поверхностью 0,25 см² потенциодинамически при скорости наложения потенциала 0,3 В/мин. Исследования осуществляли при температуре 25 и 80°.

Для определения количества выделившегося фосфина использовали навеску порошка стали 08КП весом 1 г; опыт продолжался до полного ее растворения. Содержание фосфина в выделившихся газах определяли следующим образом. В плоскодонную колбу с 300 мл 5 н. раствора H₂SO₄ помещали 1 г порошка стали 08КП. Выделяющийся фосфин улавливали и окисляли до ортофосфорной кислоты в сосуде с поглотительной смесью, состоящей из 0,05 н. KMnO₄ и 0,1 н. H₂SO₄ в соотношении 1:1 [4]: $\text{PH}_3 + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$. Содержание PH₃ в растворе определяли фотоколориметрически по интенсивности синей окраски восстановленного фосфорномолибденовокислого аммония [5], образующегося по реакции: $\text{H}_3\text{PO}_4 + 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 21\text{HNO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{N}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{I} + 21\text{NH}_4\text{NO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обе азотсодержащие добавки эффективно снижают скорость растворения стали при низкой температуре (таблица). При повышении температуры до 80° наблюдается различие ингибирующего эффекта гексадецилтриметиламмония бромистого и бензилхиолиния хлористого. Гексадецилтриметиламмоний бромистый эффективнее ингибирует суммарный коррозионный процесс, чем бензилхиолиний хлористый.

В присутствии обеих добавок количество выделившегося фосфина ниже, чем в растворе, не содержащем добавок. При этом количество выделившегося фосфина при низких температурах и повышенных в присутствии добавки гетероциклического соединения бензилхиолиния хлористого ниже, чем соли четвертичного аммониевого основания гексадецилтриметиламмония бромистого. Таким образом, величина наибольшего ингибирования суммарного коррозионного процесса не соответствует максимальному снижению количества выделившегося фосфина.

Анодная поляризационная зависимость стали 08КП в растворах H_2SO_4 характеризуется областями: активной ($-0,510$ — $+0,350$ В), неустойчивого активно-пассивного состояния ($+0,350$ — $+0,760$ В) и соответствующей более устойчивому пассивному состоянию (рис 1, а, кривая 1). Введение обеих поверхностно-активных добавок в 5 н. раствор

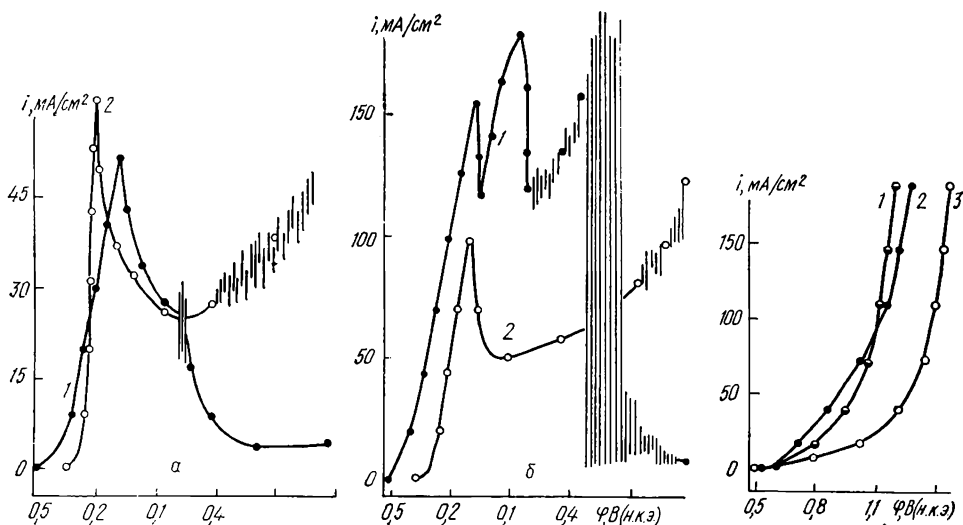


Рис. 1. Анодные поляризационные зависимости стали 08КП в 5 н. H_2SO_4 без добавки (1) и с добавкой 0,005 моль/л бензилхинолина хлористого (2) при температуре: а — 25; б — 80°.

Рис. 2. Катодные поляризационные зависимости стали 08КП в 5н. H_2SO_4 без добавки (1), в присутствии 0,005 моль/л бензилхинолина хлористого (2), в присутствии 0,005 моль/л гексадецилтриметиламмония бромистого (3).

H_2SO_4 приводит к смещению стационарного потенциала $\phi_{ст}$ в положительную область до $-0,460$ ÷ $-0,420$ В, что свидетельствует о преимущественном торможении анодного процесса растворения стали (рис. 1, а, кривая 2).

Исследуемые добавки оказывают влияние на ход как анодных, так и катодных поляризационных зависимостей. Анодный процесс в области потенциалов, близких к стационарному, значительно тормозится; при более положительных потенциалах в области активного состояния стали процесс растворения поверхностно-активными добавками активизируется. То же наблюдается и в области потенциалов, соответствующих пассивному состоянию. Это свидетельствует о конкуренции пассивирующих и активирующих агентов на поверхности стали между молекулами кислорода или воды и поверхностно-активными ионами.

При повышенных температурах (80°) и анодной поляризации сталь 08КП находится в более активном состоянии, чем при 25° (рис. 1, б). В области потенциалов активного состояния бензилхинолиний хлористый и гексадецилтриметиламмоний бромистый оказывают ингибирующее влияние; область неустойчивого активно-пассивного состояния, сопровождающаяся значительным осциллированием тока, в присутствии добавок отсутствует, в пассивной области ток значительно увеличивается.

Стимулирование процесса растворения стали 08КП в области активного состояния имеет место благодаря тому, что поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхности металла, препятствуют образованию промежуточных окисных соединений, ответственных за пассивное состояние стали, образующихся уже в активной области потенциалов [6].

В процессе катодной поляризации стали 08КП в растворе H_2SO_4 с введением бензилхинолина хлористого и гексадецилтриметиламмония бромистого перенапряжение выделения водорода повышается, причем

при одинаковом молярном содержании обеих добавок гексадецилтри-метиламмоний бромистый в большей мере, чем бензилхинолиний хлористый, увеличивает перенапряжение выделения водорода (рис. 2).

Максимальное увеличение перенапряжения выделения водорода при введении гексадецилтриметиламмония бромистого наблюдается при концентрации 0,005—0,01 моль/л. При дальнейшем увеличении содержания гексадецилтриметиламмония бромистого в растворе перенапряжение выделения водорода несколько снижается. Очевидно, это происходит в результате ассоциации частиц поверхностно-активного вещества при высоком содержании добавок в растворе.

Для бензилхинолиния хлористого обнаружена следующая зависимость перенапряжения выделения водорода от содержания добавки в растворе: при концентрации бензилхинолиния хлористого, равной 0,0025 моль/л, наблюдается максимум торможения катодного процесса; увеличение содержания бензилхинолиния хлористого до 0,005 моль/л снижает эффект торможения; при содержании бензилхинолиния хлористого, равном 0,01 моль/л, в области потенциалов, близких к $\varphi_{ст}$, катодный процесс стимулируется по отношению к скорости выделения водорода в растворе без добавок (рис. 2, кривая 2).

Ускорение катодного процесса выделения водорода добавкой бензилхинолиния хлористого обусловлено тем, что атомарный водород частично расходуется на гидрирование поверхностно-активного вещества и, таким образом, устраняет препятствия, связанные с рекомбинацией и молизацией водорода, в результате которой наблюдается снижение перенапряжения выделения водорода. Концентрационное влияние бензилхинолиния хлористого при катодной поляризации, очевидно, вызвано влиянием таких факторов, как электрохимическое восстановление добавки, мицеллообразование, переориентация адсорбированных частиц на поверхности электрода.

Таким образом, торможение катодного процесса выделения водорода и частичное расходование его на гидрирование бензилхинолиния хлористого приводит к уменьшению образования фосфина в результате взаимодействия фосфора с атомарным водородом.

1. Дымов А. М. Технический анализ: Контроль химического состава железных сплавов. Методы определения содержания элементов. — М.: Металлургия, 1964.—336 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: В 2-х т. — М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962.— Т. 2. 1487 с.
3. Некрасов Б. В. Основы общей химии: В 2-х т. — М.: Химия, 1973.— Т. 1. 656 с.
4. Jacobson C. A. Encyclopedia of chemical reactions: 8 V. Reinhold publishing corporation 330 West 42-nd Street. — New York 36, USA, 1953.—V. VI. 403 p.
5. Перегуд Е. А., Гернет Е. В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Изд. 3-е, испр. Рекомендуемые методы определения предельно допустимых концентраций вредных веществ в воздухе. — Л.: Химия, 1973.—440 с.
6. Бунэ Н. Я. К вопросу об электрохимическом и коррозионном поведении никеля в растворах серной и хлорной кислот. — Защита металлов, 1965, 1, № 2, с. 168—172.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 17.03.83