

УДК 541.138

АДСОРБЦИОННЫЕ И ИНГИБИТОРНЫЕ СВОЙСТВА ГЕПТИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

© 2010 Н. В. Амируллоева, И. Г. Ткач, Р. Г. Старов, В. Б. Образцов*

Исследована адсорбция гептилсульфоната натрия на ртутном и цинковом электродах, которая описывалась изотермой Фрумкина. Отрицательное значение аттракционной постоянной свидетельствовало об отталкивании между одноименно заряженными частицами адсорбата в поверхностном слое. Обнаружено, что гептилсульфонат натрия проявляет ингибиторные свойства в широком диапазоне степеней заполнения. Более высокие значения относительной константы скорости разряда при фиксированном заполнении электрода органическими анионами по сравнению с моделью блокировки связаны с электростатическими эффектами в плоскости локализации активированного комплекса.

Ключевые слова: гептилсульфонат натрия, адсорбция, константа адсорбционного равновесия, ингибиторные свойства, константа скорости.

В работах [1,2] описан новый подход к разработке ингибирующих композиций, основанный на формировании в объеме раствора полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Такого рода ассоциация катионоактивных олигомеров с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами, осуществляющаяся за счет гидрофобных и электростатических взаимодействий, сопровождалась резким увеличением адсорбционной способности макрочастиц на различных границах раздела фаз. Адсорбционный «эффект синергизма» связан с уменьшением гидрофильно-липофильного баланса ассоциата по сравнению с базовым олигомером и ростом его взаимодействия с поверхностью электрода и растворителем. Следует отметить, что константа образования ПЭК, сформированного из катионоактивного олигомера и бутилсульфоната натрия, была на несколько порядков больше, чем в случае низкомолекулярной неионогенной составляющей ассоциата [2]. Очевидно, использование в качестве компонента ПЭК более поверхностно-активного аниона (например, гептилсульфоната натрия $C_7H_{15}SO_3Na$) может привести к более существенному росту адсорбционной активности ассоциата. Оценка поверхностно-активных и ингибиторных свойств ПЭК, полученных на основе $C_7H_{15}SO_3Na$, требует исчерпывающих сведений об адсорбции и ингибиторных свойствах последнего на различных границах раздела фаз. В задачу настоящей работы входило исследование адсорбции $C_7H_{15}SO_3Na$ на ртутном, цинковом электродах, на границе раздела фаз раствор/воздух, а также оценка влияния адсорбции этого соединения на кинетику разряда ионов цинка.

Методика эксперимента

Зависимости реактивной составляющей импеданса от потенциала ртутного электрода получали методом фазочувствительного детектирования с использованием полярографа ПУ-1. Адсорбция органического аниона на границе раствор/воздух исследовалась методом максимального давления пузырька. Информация о кинетике разряда ионов цинка и адсорбции $C_7H_{15}SO_3Na$ на обновляемом срезом непосредственно в растворе цинковом электроде [3] получена с использованием кулоностатического метода [4]. Гептилсульфонат натрия квалификации х.ч. использовался без дальнейшей очистки. Сульфат натрия марки х.ч. дважды перекристаллизовывался из бидистиллированной воды с последующей сушкой и прокаливанием при $400\text{ }^{\circ}C$. Растворы готовились на тридистиллированной воде. В качестве фонового электролита использовался раствор $0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Температура в ячейке поддерживалась 298 K с помощью ультратермостата. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод.

* Украинский государственный химико-технологический университет, пр.Гагарина, 8, 49005 г. Днепропетровск

Экспериментальная часть

Представленные на рис.1 данные свидетельствуют о том, что при введении в раствор $C_7H_{15}SO_3Na$ происходит снижение емкости двойного электрического слоя ртутного капающего электрода вблизи потенциала нулевого заряда.

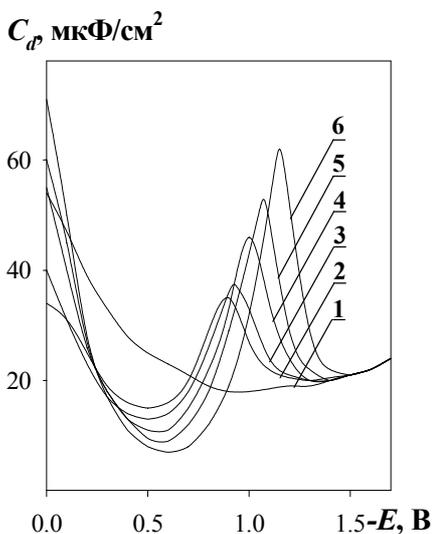


Рис. 1. Зависимость емкости двойного электрического слоя от потенциала ртутного электрода при адсорбции гептилсульфоната натрия. Концентрация, М: 1 - 0; 2 - 0.005; 3 - 0.01; 4 - 0.025; 5 - 0.05; 6 - 0.1

На основании полученных данных при потенциале максимальной адсорбции ($E = -0.6$ В) определена величина предельной адсорбционной емкости (табл.1) и по модели двух параллельных конденсаторов рассчитаны степени заполнения электрода органическим адсорбатом (θ).

Таблица 1. Параметры адсорбции гептилсульфоната натрия на различных границах раздела фаз

Граница	C_d мкФ/см ²	a	В л/моль	$-\Delta\bar{G}_0^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$ кДж/моль
Ртуть/р-р	5.7	-0.45	156.0	22.5	2.2
Цинк/р-р	8.9	-0.48	33.4	18.6	3.7
Воздух/р-р	—	—	211.0	22.8	—

Показано, что адсорбции $C_7H_{15}SO_3Na$ на ртути адекватно описывается изотермой Фрумкина (рис.2). Анализ представленных в табл.1 данных свидетельствует о значительном росте значения константы адсорбционного равновесия при адсорбции $C_7H_{15}SO_3Na$ на ртути по сравнению с бутилсульфонатом натрия [5]. Это связано с увеличением длины углеводородной цепи и усилением выталкивания растворителем органического аниона на границу раздела фаз. Кроме того, величина аттракционной постоянной оказалась менее отрицательной, чем в случае бутилсульфоната, что свидетельствует о снижении отталкивания между органическими анионами в поверхностном слое.

С использованием измеренных кулоностатическим методом емкостей двойного электрического слоя при равновесном потенциале (-0.98 В) рассчитаны степени заполнения цинкового электрода анионами гептилсульфоната. Полученная изотерма адсорбции линейна в координатах изотермы Фрумкина (рис.2). По сравнению с ртутным электродом при адсорбции органического аниона на цинковом электроде наблюдалось резкое уменьшение константы адсорбционного равновесия, связанное с повышенной гидрофильностью цинка (табл.1). По этой же причине возросло значение предельной адсорбционной емкости электрода при переходе от ртути к цинку. Отрицательное значение аттракционной постоянной свидетельствовало об отталкивании заряженных частиц органического адсорбата в поверхностном слое.

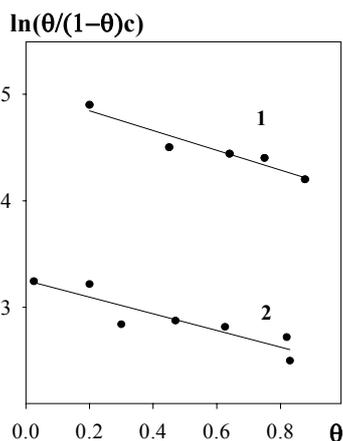


Рис. 2. Изотермы адсорбции гептилсульфоната натрия на ртутном (1) и цинковом (2) электродах.

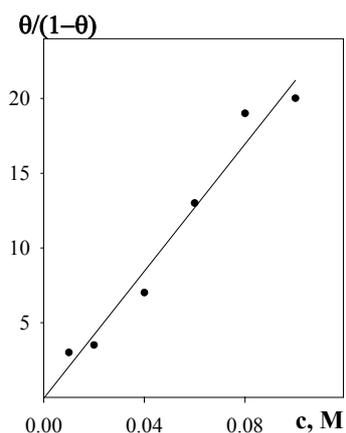


Рис. 3. Изотерма адсорбции гептилсульфоната натрия на границе раствор/воздух

Для оценки природы адсорбционных сил на различных металлических электродах целесообразно воспользоваться предложенным в [6] подходом, в рамках которого свободная энергия адсорбции ($\Delta\bar{G}_0^0$) складывается из энергии взаимодействия адсорбата и растворителя с металлом ($\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$, $\Delta\bar{G}_{P/Me}^0$) и свободной энергии адсорбции ПАВ на границе раствор/воздух ($\Delta\bar{G}_{A/B}^0$):

$$\Delta\bar{G}_0^0 = \Delta\bar{G}_{A/Me}^0 + \Delta\bar{G}_{A/P}^0 - \Delta\bar{G}_{P/Me}^0 \approx \Delta\bar{G}_{A/Me}^0 + \Delta\bar{G}_{A/B}^0 - \Delta\bar{G}_{P/Me}^0 \quad (1)$$

Для расчета величины $\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$ по уравнению (1) необходимо предварительно определить значение свободной энергии Гиббса при адсорбции гептилсульфоната натрия на границе раствор/воздух. Методом максимального давления пузырька получена зависимость поверхностного натяжения на границе раствор/воздух от концентрации анионов гептилсульфоната. По мере роста концентрации органического аниона поверхностное натяжение снижалось. Оказалось, что адсорбция анионов гептилсульфоната на границе раствор/воздух адекватно описывалась изотермой Ленгмюра (рис.3). Анализ представленных в табл. 1 данных показывает, что константа адсорбционного равновесия при адсорбции анионов гептилсульфоната на границе раствор/воздух имела максимальное значение в ряду исследованных границ раздела фаз. С использованием определенного значения $\Delta\bar{G}_{A/B}^0$, а также с учетом величин $\Delta\bar{G}_{P/Me}^0$, равных на ртутном и цинковом электроде -2.5 и -7.9 кДж/моль, соответственно [7], рассчитана энергия взаимодействия адсорбата с металлическими электродами. Представленные в табл. 1 результаты расчета $\Delta\bar{G}_{A/Me}^0$ показывают, что при адсорбции гептилсульфоната на Hg и Zn взаимодействие адсорбат-электрод незначительно и вносит минимальный вклад в свободную энергию Гиббса. Основную роль при адсорбции гептилсульфонатного аниона играет взаимодействие углеводородного радикала с растворителем, который за счет эффекта «гидрофобной гидратации» выталкивает добавку на границу раздела фаз.

Ингибирующее действие добавки оценивалось по значениям относительной константы скорости (γ), равной $\gamma = k_c/k$ (где k_c , k – константы скорости процесса $Zn(II)/Zn$ при концентрации органической добавки в растворе равной c и $c = 0$ соответственно). Анализ полученных данных показывает (рис.4), что при увеличении концентрации гептилсульфонатного аниона растет торможение разряда ионов цинка. Сравнение значений γ в условиях фиксированных значений степеней заполнения поверхности цинкового электрода органическим адсорбатом (рис.4) показало существенное отклонение от известной модели «блокировки»: $\gamma = 1 - \theta$. Наблюдаемый эффект связан с наличием активационной составляющей ингибирующего действия, которая из-за отрицательного заряда органического адсорбата может снижать общий энергетический барьер при разряде катионов металла.

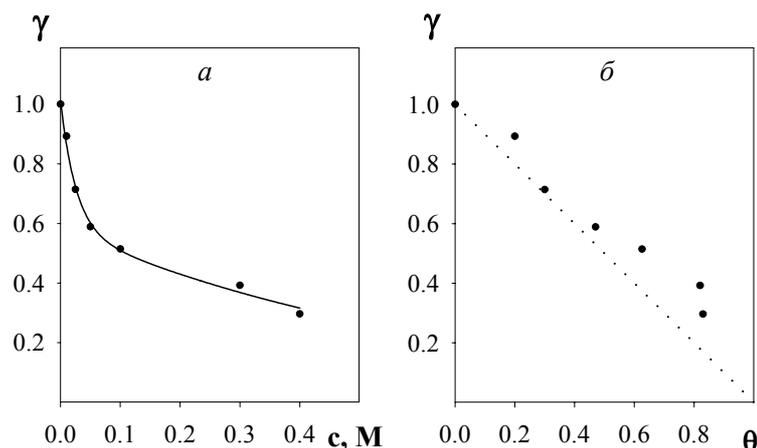


Рис. 4. Зависимость относительной константы скорости процесса $Zn(II)/Zn$ от концентрации гептилсульфоната натрия (а) и степени заполнения цинкового электрода (б). Пунктир – «блокировка»

Авторы [8] для похожих объектов зафиксировали увеличение скорости процесса при небольших θ , которое связывали с превалированием эффекта электростатического взаимодействия противоположных зарядов адсорбированных алкилсульфатов и реагирующих ионов кадмия. В общем случае ход γ, θ зависимости определяется соотношением величин активационного и стерического факторов ингибирующего действия [6]. Таким образом, обнаруженное отклонение от модели «блокировки» при разряде ионов цинка в присутствии органических анионов связано с электростатическим взаимодействием между ионами реагента и органическим адсорбатом, а также изменением потенциала в плоскости активированного комплекса.

Литература

1. Данилов Ф., Образцов В., Амируллоева Н., Данилов С., Балиоз А., Полиэлектrolитные комплексы – новый подход к разработке ингибиторов коррозии // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2008. – №7. – С.501 – 506.
2. Данилов Ф.И., Образцов В.Б., Амируллоева Н.В. Адсорбция и ингибиторные свойства ассоциатов на основе водорастворимых полимеров // *Электрохимия*. – 2010. – т.46. – №10. – С.1 – 8.
3. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. Твердый электрод с обновляемой путём среза поверхностью // *Электрохимия*. – 1985. – Т.21, №1. – С.66 – 70.
4. Образцов В.Б., Капитонов А.Г. Парфенов Ю.А., Данилов Ф.И. Автоматизированная система для кулоностатических измерений // *Электрохимия*. – 1991. – Т.27, №10. – С.1378 – 1380.
5. Амируллоева Н.В., Пивонос В.В., Образцов В.Б. Адсорбция бутилсульфоната натрия на ртути // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2008. – № 2. – С.166 – 168.
6. *Электродные процессы в растворах органических соединений* / Под ред. Дамаскина Б.Б. – М.:Изд-во Моск.ун-та, 1985. – 312 с.
7. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. О возможности оценки свободной энергии адсорбции органических веществ на границах раздела воздух/раствор и металл/раствор // *Электрохимия*. 1994. Т.30. С.1357.
8. Лошкарёв М.А., Данилов Ф.И., Боль Г.Е., Сечин Л.Г. Влияние природы и степени заполнения органического адсорбата на кинетику электродных процессов. IV Электровосстановление ионов кадмия в присутствии органических анионов // *Электрохимия*. – 1977. – Т.13, №4. – С.593 – 596.

Поступила в редакцию 13 августа 2010 г.

Н. В. Аміруллоєва, І. Г. Ткач, Р. Г. Старов, В. Б. Образцов. Адсорбційні та інгібіторні властивості гептилсульфоната натрія на різних електродах

Досліджено адсорбцію гептилсульфоната натрія на ртутному і цинковому електродах, яка на досліджуваних поверхнях описується ізотермою Фрумкіна. Негативне значення атракційної постійної свідчило про відштовхування між однойменно зарядженими частинками адсорбату в поверхневому шарі. Виявлено, що гептилсульфонат натрію проявляє інгібіторні властивості в широкому діапазоні ступенів заповнення. Зниження інгібіторної дії при розряді іонів цинку в порівнянні з моделлю блокування пов'язане з електростатичною взаємодією в площині локалізації активованого комплексу.

Ключові слова: гептилсульфонат натрія, адсорбція, константа адсорбційної рівноваги, інгібіторні властивості, константа швидкості.

N. V. Amirulloeva, I. G. Tkach, R. G. Starov, V. B. Obratsov. Adsorption and inhibitor properties of heptilsulfonate sodium on different electrodes.

The studied adsorption of sodium heptilsulfonate on the mercury and zinc electrode is described by Frumkin's isotherm. The negative value of attraction constant indicates the repulsion between like-charged particles of the adsorbate in the surface layer. It was found that sodium heptilsulfonate shows inhibitory properties in a wide range of degrees of filling. Reduced inhibitory action at the discharge of zinc ions compared with the "blocking" model connected to the electrostatic interaction in the plane of localization of the activated complex.

Keywords: sodium heptilsulfonate, adsorption, adsorption equilibrium constant, inhibitory properties, the rate constant.