

## ВЛИЯНИЕ ГУАНИДИНА НА ВЫДЕЛЕНИЕ И ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА

В.И. Вигдорович<sup>1</sup>, Л.Е. Цыганкова<sup>2</sup>, Д.В. Балыбин<sup>2</sup>,  
Д.В. Крыльский<sup>3</sup>, В.А. Яковлева<sup>2</sup>

*Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ» (1); vits21@mail.ru;*

*кафедра аналитической и неорганической химии,*

*ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина» (2);*

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет» (3)*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** диффузия через мембрану; железный катод; реакция выделения водорода; этиленгликолевый раствор.

**Аннотация:** Изучено влияние концентрации гуанидина на скорость реакции выделения водорода (РВВ) на железе в этиленгликолевых и этиленгликоль-водных (50 масс. % H<sub>2</sub>O) растворах HCl с постоянной ионной силой. Доказано, что в этиленгликолевых средах гуанидин не изменяет скорость РВВ и природу замедленной стадии, но увеличивает поток диффузии водорода через стальную мембрану.

Показано, что в средах с бинарным растворителем, содержащим 50 масс. % этиленгликоля (остальное H<sub>2</sub>O), и тем же составом электролита скорость разряда ионов (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub><sup>+</sup> определяет первую стадию РВВ, вторая протекает как реакция Тафеля. Рост исходной концентрации гуанидина стимулирует РВВ и слабо изменяет поток диффузии водорода в металл.

---

### Введение

Ранее исследованы кинетика и механизм реакции выделения водорода (РВВ) в этиленгликолевых и этанольных растворах HCl [1–15]. Параллельно изучена диффузия водорода через стальную мембрану в тех же средах [1–15]. Обобщение результатов показало следующее.

1. Изменение природы растворителя позволяет менять характер замедленной стадии РВВ. Так, в чисто водных и этиленгликолевых (до 0,4 масс. % H<sub>2</sub>O) растворах хлористого водорода с постоянной ионной силой скорость РВВ лимитирует реакция разряда [1, 14]. Введение в HO—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—OH 5...10 масс. % H<sub>2</sub>O приводит к замедленной стадии рекомбинации. Тот же эффект наблюдается при замене этиленгликоля как растворителя на этанол [1, 8, 11].

2. Природа замедленной стадии РВВ не зависит от сольватной формы разряжающегося протона (HO—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

С переходом от водных сред (разряд H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) к этиленгликолевым (восстановление HO—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) замедленной остается стадия разряда. Однако с введением в этиленгликоль 10 масс. % H<sub>2</sub>O (разряжаются ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, но поверхность сольватирована преимущественно молекулами спирта) резко снижается относи-

тельная (по отношению к стадии разряда) скорость реакции Тафеля, и рекомбинация адсорбированного водорода лимитирует процесс в целом. Можно полагать, что одновременно резко увеличивается степень заполнения  $N_{\text{адс}}$  активных центров поверхности железа.

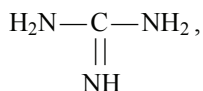
3. Введение одних стимуляторов наводороживания, например соединений As(V), ведет к замене замедленного разряда лимитирующей рекомбинации [3, 4], а наличие  $\text{CNS}^-$ -ионов подобного эффекта не вызывает [1].

4. Характер связи скорости диффузии водорода через стальную мембрану с концентрацией ионов водорода и природой стимулятора наводороживания ( $\text{CNS}^-$  [1], тиомочевина [7], As(V) [3, 4], пиридин [11, 14]) не зависит от природы замедленной стадии (разряда или рекомбинации).

5. Наблюдаемые закономерности отчасти удается интерпретировать посредством существования двух форм адсорбированного водорода [10, 14–19], приняв, что подповерхностная  $\text{H}^{\text{s}}$ -форма, по-видимому, ответственна за абсорбцию водорода металлом,  $\text{H}^{\text{f}}$ -форма – за сток водорода в газовую фазу [1–14].

6. Обе формы находятся в равновесии, определяемом статистической суммой состояний соответствующей системы [11, 15]. Управляя сдвигом равновесия, можно стимулировать или тормозить один из процессов: рекомбинацию с уходом  $\text{H}_2$  в газовую фазу или абсорбцию металлом.

В настоящей работе в рамках развиваемых представлений исследована кинетика РВВ на железе в условно безводных этиленгликолевых растворах HCl и содержащих 50 масс. %  $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии 0,5...10 мМ гуанидина с молекулярной формулой



являющегося одним из наиболее сильных однокислотных оснований с  $pK_a$  протонированной формы  $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+$  (катион гуанидиния) в воде по одним данным, равным в воде 13,6 [20], по другим – 11 [20]. Это позволяет рассмотреть влияние параллельно протекающих реакций разряда ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+$  в пределах их заданных концентраций.

### Методика эксперимента

Исследования проведены в условно безводных этиленгликолевых и содержащих 50 масс. %  $\text{H}_2\text{O}$  растворах с составом электролита  $x \text{ M HCl} + (1 - x) \text{ M LiCl}$ , полученных насыщением исходных растворителей сухим хлористым водородом, с последующим разбавлением получаемой системы до заданной кислотности и введением высушенного при  $(107 \pm 5)^\circ\text{C}$  хлорида лития. Кинетику РВВ исследовали на железе «Армко» в условиях потенциостатической поляризации (потенциостаты П5827м и IPC-Pro, водородная атмосфера, комнатная температура, потенциалы пересчитаны по стандартной водородной шкале). Электрохимические измерения проведены в двух экспериментальных сериях: в одной использован насыщенный водный хлоридсеребряный электрод сравнения, во второй – равновесный водородный электрод в том же рабочем растворе. Первый метод ведет к возникновению потенциала жидкостной границы  $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , второй обуславливает зависимость потенциала электрода сравнения от кислотности среды, но позволяет непосредственно оценивать величину перенапряжения водорода, определяющую скорость катодного процесса.

Рабочий электрод с видимой поверхностью  $1 \text{ см}^2$  армировали в оправу из оксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, зачищали наждачной бумагой разных номеров, обезжировали пастой оксида магния или ацетоном,

промывали бидистиллятом и сушили фильтровальной бумагой. Использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами, вспомогательный электрод – гладкая платина.

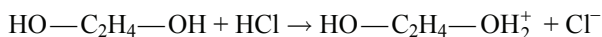
Диффузию водорода через стальную мембрану (Ст3) состава, масс. %: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,4; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2; площадью 3,63 см<sup>2</sup> и толщиной 300 мкм исследовали по методике [21] в двухкамерной ячейке с вертикальной мембраной типа ячейки Деванатхана [22], выполненной из стекла «Пирекс» в отсутствие принудительной аэрации при потенциале коррозии ее входной стороны. Продолжительность эксперимента 2 ч. Статистическая обработка экспериментальных данных проведена по методике малых выборок [23] при доверительной вероятности 0,95.

### Экспериментальные результаты

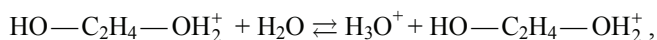
Предварительно отметим, что в используемом безводном этиленгликоле (не более 0,2 масс. % H<sub>2</sub>O) основным донором протонов является катион гликолия HO—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, а поверхность железа сольватирована практически нацело молекулами спирта. Как уже отмечалось выше, лимитирующей стадией РВВ на железе является разряд [1].

В присутствии 50 масс. % H<sub>2</sub>O основной донор протонов – ион H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, а поверхность стали, несмотря на наличие в бинарном растворителе 0,22 мольной доли спирта, также сольватирована молекулами воды. Замедленной стадией РВВ вновь является разряд [1].

**Некоторые физико-химические особенности растворов и состояние в них гуанидина.** Электропроводность этиленгликолевых растворов HCl определяется практически полной электролитической диссоциацией хлористого водорода по реакции [14]

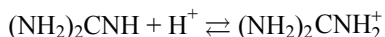


с аномальной подвижностью сольватированного протона [14]. Наличие 10 масс. % H<sub>2</sub>O увеличивает диэлектрическую проницаемость системы, облегчает электролитическую диссоциацию HCl и повышает электропроводность. Кроме того, это способствует полной пересольватации протона по реакции



равновесие которой уже с 10 масс. % H<sub>2</sub>O в смешанном растворителе нацело сдвинуто вправо [14]. В исследуемых условиях величина омического составляющего потенциала при наложении внешних токов плотностью менее 10 А/м<sup>2</sup> находится за пределами ошибки эксперимента.

С учетом высокого значения  $pK_a$  протонированной формы (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CNH в водной среде его взаимодействие по реакции



протекает практически полностью.

Ион (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub><sup>+</sup> – очень слабая кислота, способная, тем не менее, ионизироваться, хотя и в исчезающе малой степени. Поэтому, согласно [20], константа кислотности равна

$$K_a = [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}][\text{H}^+]/[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+],$$

откуда

$$1/K_a = [(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+]/[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}][\text{H}^+]$$

и при использовании  $pK_a$ , равного 11, имеем

$$[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+]/[(\text{NH}_2)_2\text{CNH}] = 10^{11} \cdot [\text{H}^+].$$

Таким образом, в присутствии  $C_{\text{H}^+}$  в пределах  $10^{-2} \dots 1,0$  моль/л отношение концентрации ионов гуанидиния к непротонированной форме составляет  $10^9 \dots 10^{11}$ . Следовательно, в исследуемых водных средах молекулярная форма гуанидина практически отсутствует, одновременно несколько понижается исходное содержание ионов гидроксония

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{равн}} = C_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{исх}} - C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+}.$$

Однако в условиях эксперимента

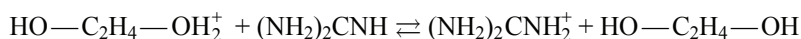
$$C_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{исх}} \gg C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}} \text{ и } C_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{равн}} \approx C_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{исх}}.$$

Вместе с тем, в присутствии гуанидина при соотношении

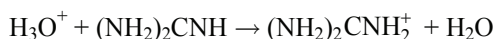
$$C_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{исх}} \leq C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}}$$

картина может существенно меняться, в связи с чем подобные среды в данной работе не рассматриваются.

Для этиленгликолевых растворов величина  $pK_a$  иона  $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+$  неизвестна. Можно лишь предполагать, что в силу большей кислотности  $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$  по сравнению с водой в спирте равновесие реакции

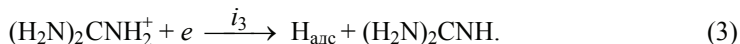
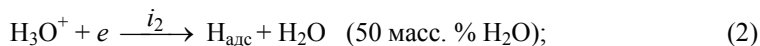
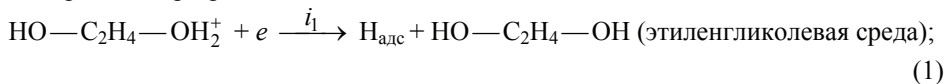


будет еще в большей мере сдвинуто вправо, чем в  $\text{H}_2\text{O}$ . Так как в исследуемом этиленгликоль-водном растворителе протон существует в форме  $\text{H}_3\text{O}^+$ , то в нем процесс протонирования гуанидина



ничем не отличается от протекающего в водной среде. Следовательно, можно считать, что и в этом случае гуанидин протонируется практически нацело.

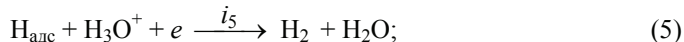
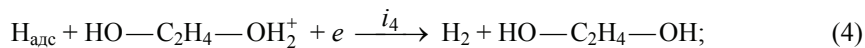
**Кинетика реакции выделения водорода.** Наличие различных форм способных разряжаться катионов может привести к протеканию нескольких катодных процессов разряда



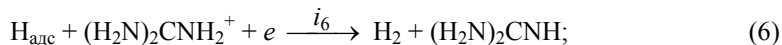
Реакции (1) и (3) могут параллельно протекать в спиртовой среде, (2) и (3) – в присутствии 50 масс. %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Последующее образование молекулярного водорода и сток его в газовую фазу возможны по реакциям:

– Гейровского



– ее аналога



– Тафеля



Реакции (1) – (6) являются электрохимическими потенциалазависимыми, стадия (7) не является таковой, так как представляет химический процесс, не связанный с переносом заряда ( $i_j$  – скорость соответствующей стадии в электрических единицах). В присутствии гуанидина в этиленгликолевых средах возможен целый ряд вариантов:

- 1)  $i_1 \gg i_3$ . Разрядом ионов  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH}_2^+$  можно пренебречь;
- 2)  $i_1 \ll i_3$ . Стадия (1) не играет существенной роли в РВВ;
- 3)  $i_1 \approx i_3$ . Параллельно с соизмеримыми скоростями протекают реакции разряда (1) и (3);
- 4)  $i_2 \gg i_3$ ;
- 5)  $i_2 \ll i_3$ ;
- 6)  $i_2 \approx i_3$ ;
- 7)  $i_4 \gg (i_6 \approx i_7)$  или  $i_5 \gg (i_6 \approx i_7)$ . Сток  $\text{H}_{\text{адс}}$  и выделение водорода в газовую фазу протекает посредством классической реакции Гейровского (4);
- 8)  $i_6 \gg (i_4 \approx i_7)$  или  $i_6 \gg (i_5 \approx i_7)$ . Основную роль играет реакция (6);
- 9)  $i_7 > (i_5 \approx i_6)$  или  $i_7 > (i_4 \approx i_6)$ . Сток  $\text{H}_2$  происходит за счет химической реакции рекомбинации (7); где 4) – 6) – в присутствии 50 масс. %  $\text{H}_2\text{O}$  и 7) – 9) – маршруты возможного стока  $\text{H}_{\text{адс}}$ .

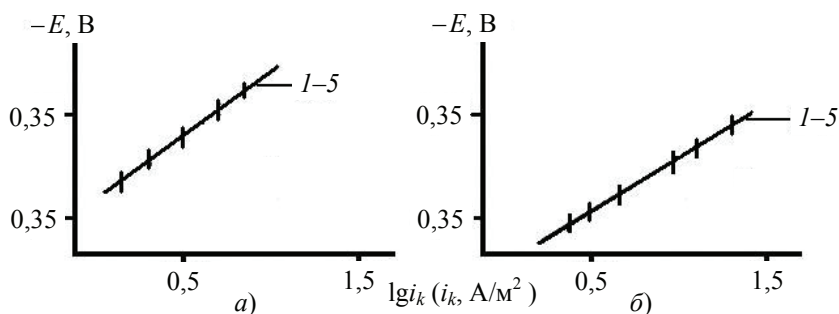
Учитывая, что возможен кинетический контроль процесса посредством замедленных в маршрутах (1) и (4); (2) и (5); (1) и (7); (2) и (7) первой или второй стадий, либо последовательные реакции протекают с соизмеримыми скоростями, должны наблюдаться различные кинетические параметры процесса выделения водорода в целом.

**Бинарный растворитель «вода – этиленгликоль».** В присутствии 50 масс. %  $\text{H}_2\text{O}$  отношение массовых долей  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$  в смешанном растворителе составляет 3,5. Следовательно, на каждые 7 молекул воды приходится 2 молекулы этиленгликоля. На поверхности железа, как отмечалось выше, ситуация иная. Здесь активные центры поверхности заняты практически исключительно молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

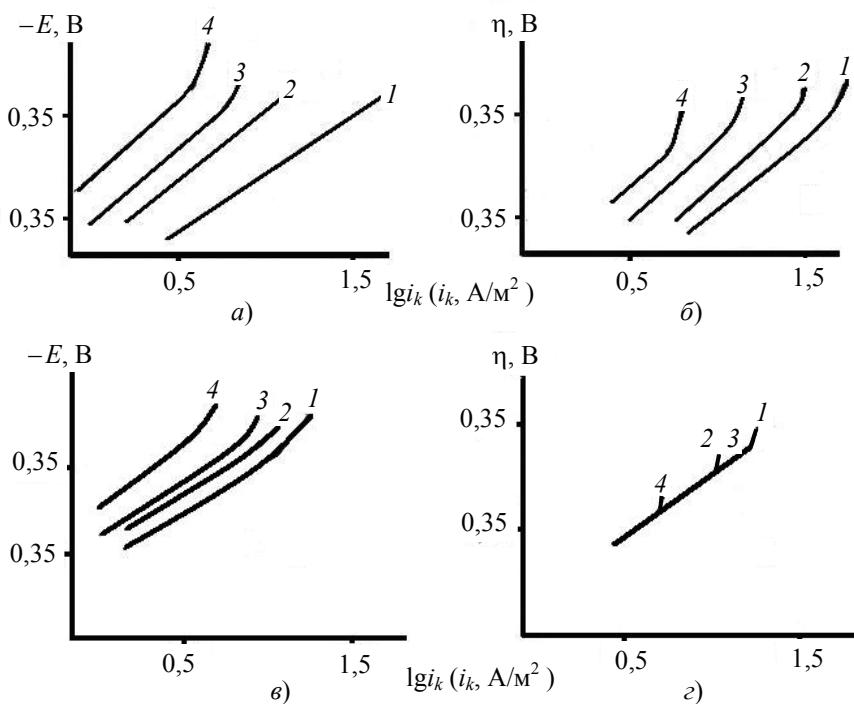
В этой среде введение до 10 мМ гуанидина не изменяет скорости РВВ при всех измеренных  $C_{\text{HCl}}$ . В качестве примера приведены данные, полученные в растворе с составом электролита 0,05 М  $\text{HCl}$  + 0,95 М  $\text{LiCl}$  и 0,99 М  $\text{HCl}$  + 0,01 М  $\text{LiCl}$ . Можно полагать (рис. 1), что, как и в чисто водной хлороводородной среде [24], величина  $i_2 \gg i_3$  и протеканием реакции (3) можно пренебречь. Это существенно упрощает интерпретацию экспериментальных данных.

В фоновых растворах (в отсутствии гуанидина) скорость РВВ на железе возрастает с увеличением  $C_{\text{H}^+}$  при постоянном потенциале (рис. 2, а) и перенапряжении водорода (рис. 2, б). Но величины  $(d \lg i_k / d \lg C_{\text{H}^+})_E$  и  $(d \lg i_k / d \lg C_{\text{H}^+})_\eta$  за-

метно различаются (табл. 1) ( $i_k$  – скорость РВВ в электрических единицах). В присутствии уже 0,5 мМ гуанидина картина существенно изменяется. При постоянном потенциале величина  $(d \lg i_k / d \lg C_{H^+})_E$  заметно снижена (рис. 2, в), а при постоянном перенапряжении скорость РВВ вообще не зависит от  $C_{H^+}$  (рис. 2, з).



**Рис. 1.** Влияние концентрации гуанидина  $C_{(NH_2)_2CNH}$  на скорость реакции выделения водорода на железе из этиленгликолевых растворов с 50 масс. %  $H_2O$  и составом электролита  $x$  М  $HCl$  +  $(1 - x)$  М  $LiCl$ , с  $x$ , равным 0,05 (а) и 0,99 (б), моль/л:  
1 – отсутствует; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 5,0; 5 – 10,0. Водородная атмосфера, комнатная температура

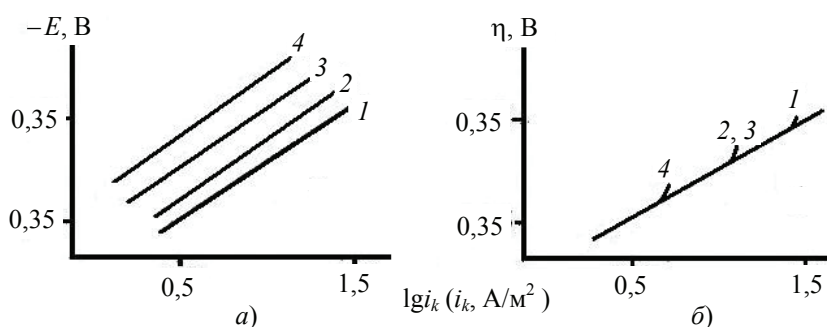


**Рис. 2.** Зависимость скорости РВВ на железе от потенциала электрода (а, в), перенапряжения водорода (б, з) и кислотности среды в этиленгликолевых растворах, содержащих 50 масс. %  $H_2O$  в отсутствии гуанидина (а, б) и при содержании его 0,5 мМ (в, з), с составом электролита  $x$  М  $HCl$  +  $(1 - x)$  М  $LiCl$ ,  $x$ , моль/л:  
1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05. Комнатная температура, водородная атмосфера

Таблица 1

**Кинетические параметры РВВ на железе в присутствии гуанидина  
в этиленгликолевых растворах, содержащих 50 масс. % H<sub>2</sub>O  
с составом электролита  $x$  М HCl + (1 -  $x$ ) М LiCl  
(водородная атмосфера, комнатная температура, неподвижный электрод)**

$C_{(NH_2)_2CNH_2}$ , ммоль/л	$-\frac{dE}{d \lg i_k}$ , В	$-\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$ , В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_k}$ , В	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}$ , В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$
0	0,125	0,100	0,8	0,125	0,070	0,50
0,5	0,100	0,050	0,5	0,100	0	0
1,0	0,115	0,060	0,5	0,115	0	0
5,0	0,120	0,055	0,5	0,120	0	0
10,0	0,120	0,065	0,5	0,120	0	0



**Рис. 3. Зависимость скорости РВВ на железе от потенциала электрода (а), перенапряжения водорода (б) и кислотности среды в этиленгликолевых растворах, содержащих 50 масс. % H<sub>2</sub>O и 10 мМ гуанидина с составом электролита  $x$  М HCl + (1 -  $x$ ) М LiCl,  $x$ , моль/л:**

1 - 0,99; 2 - 0,50; 3 - 0,10; 4 - 0,05. Комнатная температура, водородная атмосфера

Подобная картина имеет место при постоянстве всех изученных концентраций гуанидина (0,5; 1,0; 5,0; 10,0 мМ). В качестве примера на рис. 3 приведены результаты, полученные при максимальном изученном содержании (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub>, которые обобщены в табл. 1.

**Условно безводные этиленгликолевые растворы.** В условно безводных средах влияние гуанидина на кинетику РВВ заметно отличается от ситуации, наблюдаемой в сильно обводненных растворах. При добавлении 0,5 М (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub> практически не влияет на скорость выделения водорода (рис. 4). Однако дальнейший рост его концентраций заметно облегчает протекание РВВ как в слабокислых (рис. 4, а), так и в достаточно концентрированных (рис. 4, б) растворах HCl. В первом случае при  $E = -0,3$ В  $i_{10}/i_0$  составляет 1,94 раза, во втором - 1,86 раза (нижний индекс указывает концентрацию гуанидина в растворе). Величина  $d \lg i_k / d \lg C_{(NH_2)_2CNH_2}$  составляет  $0,40 \pm 0,05$ . Учитывая, что во всех изученных средах  $C_{H^+} \gg C_{(NH_2)_2CNH_2^+}$ , где  $C_{(NH_2)_2CNH_2^+}$  - концентрация иона (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub><sup>+</sup>, можно полагать о существовании неравенства  $i_3 \gg i_2$ .

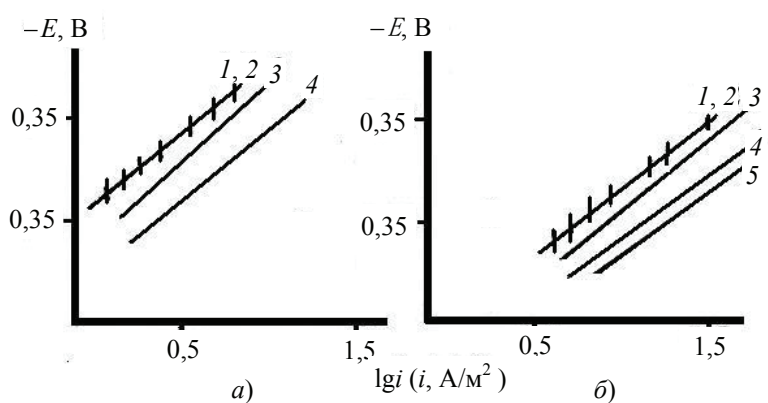


Рис. 4. Влияние концентрации гуанидина (0,5...10 мМ) на скорость реакции выделения водорода на железе из условно безводных этиленгликолевых растворов с составом электролита  $x$  М НСl +  $(1 - x)$  М LiCl, с  $x$ , равным 0,05 (а) и 0,99 (б).  $C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+}$ , ммоль/л:

1 – отсутствует; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 5,0; 5 – 10,0. Комнатная температура, водородная атмосфера

Так, например, в присутствии 10 мМ гуанидина в исходном 0,05 М растворе НСl при равновесии отношение  $C_{\text{H}^+}/C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+}$  равно 4, а в 0,99 М оно составляет 99. Близкая к константе величина  $i_{10}/i_0$  возможна в том случае, если остается практически постоянным отношение  $C_{\text{H}^+}/C_{(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+}$  в двойном электрическом слое. Видимо, такая картина и реализуется в исследуемых условиях.

Рассмотрим характер связи скорости РВВ с концентрацией  $C_{\text{H}^+}$  ( $\text{H}^+$  здесь тождественно  $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}_2^+$ ). В фоновых растворах при постоянном потенциале кинетика разряда ионов водорода характеризуется величиной  $d \lg i_k / d \lg C_{\text{H}^+}$ , равной 0,80 и понижается до 0,50 при постоянном перенапряжении (рис. 5). Кинетические константы  $d \lg E / d \lg C_{\text{H}^+}$ ,  $d \lg \eta / d \lg C_{\text{H}^+}$  равны соответственно 0,11 и 0,06 В.

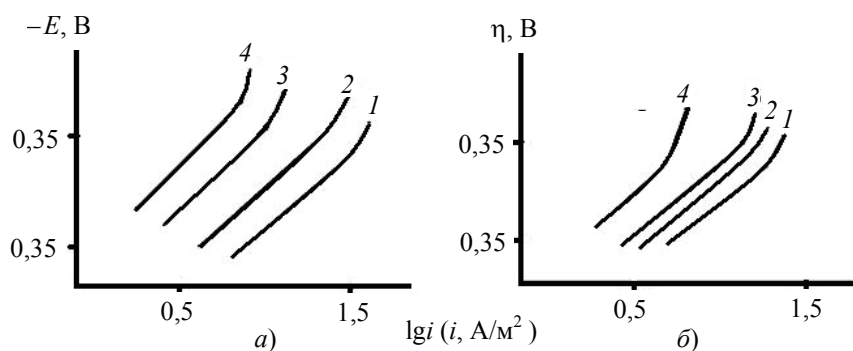


Рис. 5. Зависимость скорости РВВ на железе от потенциала электрода (а), перенапряжения водорода (б) и кислотности среды в условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита  $x$  М НСl +  $(1 - x)$  М LiCl,  $x$ , моль/л:

1 – 0,99; 2 – 0,50; 3 – 0,10; 4 – 0,05. Комнатная температура, водородная атмосфера



Таблица 2

**Кинетические параметры РВВ на железе в условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита  $x$  М НСl + (1 -  $x$ ) М LiCl (водородная атмосфера, комнатная температура, неподвижный электрод)**

$C_{(NH_2)_2CNH}$ , ммоль/л	$-\frac{dE}{d \lg i_k}$ , В	$-\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$ , В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_k}$ , В	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}$ , В	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$
0	0,135	0,110	0,80	0,135	0,060	0,50
0,5	0,120	0,095	0,90	0,120	0,055	0,45
1,0	0,125	0,080	0,80	0,125	0,065	0,50
5,0	0,125	0,075	0,70	0,125	0,045	0,40
10,0	0,120	0,100	0,80	0,120	0,040	0,40

В присутствии 0,5 мМ гуанидина, в противовес обводненным средам, качественная картина остается прежней. Величины  $(d \lg i_k / d \lg C_{H^+})_E$  и  $(d \lg i_k / d \lg C_{H^+})_\eta$  равны 0,9 и 0,45 соответственно,  $d \lg E / d \lg C_{H^+}$  и  $d \lg \eta_H / d \lg C_{H^+} - 0,095$  и 0,055 В.

Увеличение исходной концентрации  $(NH_2)_2CNH$  (или, что точнее,  $(NH_2)_2CNH_2^+$ ) в 20 раз практически не изменяет кинетических закономерностей РВВ.

Величины  $(d \lg i_k / d \lg C_{H^+})_E$  и  $(d \lg i_k / d \lg C_{H^+})_\eta$  остаются равными 0,7 и 0,4 соответственно, а  $d \lg E / d \lg C_{H^+}$  и  $d \lg \eta_H / d \lg C_{H^+} - 0,075$  и 0,045 В. Более подробно кинетические параметры РВВ в условно безводных этиленгликолевых средах приведены в табл. 2.

### Влияние гуанидина на диффузию водорода через стальную мембрану

**Обводненные этиленгликолевые растворы.** В растворах со смешанным растворителем (50 масс. %  $H_2O$ ) небольшие добавки  $(NH_2)_2CNH$  (до 1 мМ) ведут к заметному повышению потока диффузии водорода через мембрану (участок *AB*, рис. 6, *a*). С дальнейшим ростом исходной концентрации гуанидина зависимость  $i_H$  от  $C_{(NH_2)_2CNH}$  выражена очень слабо (участок *BC*). Одновременно при  $C_{(NH_2)_2CNH} = \text{const}$   $i_H$  растет с повышением кислотности раствора до 0,5 моль/л НСl, а затем падает при всех изученных концентрациях гуанидина. Иначе говоря, функция  $i_H = f(C_{H^+})$  проходит через максимум при 0,5 моль/л  $H_3O^+$  (см. рис. 6, *a*).

**В условно безводных этиленгликолевых растворах** картина качественно остается прежней (рис. 6, *б*). Лишь в 0,5 М растворе НСl величина  $i_H$  систематически возрастает с повышением  $C_{(NH_2)_2CNH}$ . Однако и в этом случае в координатах  $C_H$ ,  $C_{(NH_2)_2CNH}$  два участка легко различимы (см. рис. 6, *б*, кривая 3). Общим для обоих растворителей является наличие максимума на зависимости в координатах  $i_H$ ,  $C_{H^+}$ , причем вновь  $C_{H^+, \text{max}}$  наблюдается в присутствии 0,5 моль/л НСl.

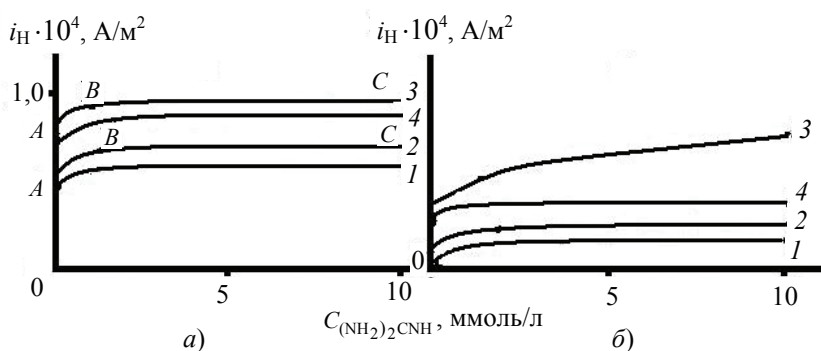


Рис. 6. Зависимость потока диффузии водорода через стальную (Ст3) мембрану при потенциале коррозии с входной стороны в этиленгликолевых растворах с 50 масс. %  $\text{H}_2\text{O}$  (а) и этиленгликолевых растворах  $\text{HCl}$  (б), моль/л:

1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,50; 4 – 0,99. Комнатная температура, воздушная атмосфера

### Обсуждение результатов

Согласно экспериментальным данным (см. табл. 1 и 2), как и следовало ожидать [1, 13, 14], в фоновых растворах изученных растворителей замедленными являются реакции разряда (1) и (2). Вновь подтвержден тот факт, что сольватная форма разряжающегося иона водорода не определяет природу лимитирующей стадии. Более того, и природа сольватирующей поверхность железа, то есть адсорбирующихся на ней, молекул растворителя в рассматриваемом случае также не является ответственной за характер замедленной реакции. В бинарных растворителях системы «вода – этиленгликоль» переход к замедленной стадии рекомбинации наблюдается в тех средах, в которых поверхность железа занята одновременно, то есть в рамках смешанной адсорбции, молекулами  $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Это, в первом приближении, можно интерпретировать следующим образом. Пусть на поверхности железа имеются две формы активных центров (АЦ). На одних РВВ протекает по механизму замедленного разряда, на других – лимитирует реакция рекомбинации. Если молекулы растворителя в процессе адсорбции занимают первую группу АЦ, процесс протекает с замедленной реакцией Тафеля. Такая картина имеет место, в частности, в этанольных растворах  $\text{HCl}$  [8, 13, 14]. В системе «вода – этиленгликоль» в растворах с одним растворителем (спирт или вода) его молекулы адсорбируются на АЦ железа, РВВ на которых протекает с замедленной рекомбинацией. Тогда на оставшихся свободных АЦ или освобождающихся в результате конкурентной адсорбции атомарного водорода протекает процесс с замедленным разрядом.

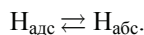
В случае бинарного растворителя системы «вода – этиленгликоль» взаимодействие разнородных молекул может привести к их преимущественной адсорбции на АЦ, определяющих протекание РВВ с замедленным разрядом. Когда они заняты, то протекают процессы с замедленной рекомбинацией, ибо они идут на оставшихся АЦ.

Возможна и иная причина изменения природы замедленной стадии в средах с бинарным растворителем. Протекание реакции (7) требует интенсивной латеральной диффузии, связанной с перескоками  $\text{H}_{\text{адс}}$  с одного АЦ на другой. Не исключено, что смешанная адсорбция снижает коэффициент подобной диффузии и стадия (7) существенно замедляется. Этот эффект может быть связан со следующим. Пусть молекулы определенного сорта, например спирта, занимают значительную часть АЦ поверхности с одним интервалом энергий адсорбции ( $\Delta G_{1, \text{адс}} - \Delta G_{2, \text{адс}}$ ), в част-

ности сравнительно высоких, а молекулы воды – с другим интервалом энергий ( $\Delta G_{3, \text{адс}} - \Delta G_{4, \text{адс}}$ ), существенно более низких. В этом случае заметно замедляется латеральная подвижность адсорбированных атомов водорода, и стадия (7) становится лимитирующей. Если же на АЦ поверхности адсорбируются молекулы только одного сорта (спирта или воды), то значительная часть АЦ остается доступной для поверхностной диффузии  $H_{\text{адс}}$ , и скорость реакции (7) возрастает. Тогда лимитирует РВВ стадия разряда.

Подобный подход позволяет объяснить и различия во влиянии ионов гуанидиния в системах с растворителем различной природы. Так, в средах, в которых на АЦ поверхности, определяющих протекание РВВ с замедленной рекомбинацией, адсорбируются молекулы растворителя, блокируя их, РВВ пойдет с замедленным разрядом. Если именно с последних центров в процессе конкурентной адсорбции ионы гуанидиния вытесняют молекулы растворителя, то природа лимитирующей стадии в присутствии  $(H_2N)_2CNH_2^+$  не изменится. Такая картина имеет место в условно безводных этиленгликолевых растворах. Если же катион гуанидиния адсорбируется на свободных АЦ, способствующих протеканию РВВ с замедленной рекомбинацией, то их адсорбция изменит природу замедленной стадии, и рост  $C_{(NH_2)_2CNH_2^+}$  приведет к ускорению РВВ, что экспериментально и наблюдается в условно безводных этиленгликолевых растворах.

Абсорбция водорода металлом возможна в связи с тем, что сток  $H_{\text{адс}}$ , помимо процессов (5) – (7), протекает по реакции



Экспериментальные данные показывают, что между  $i_H$  и концентрациями гуанидиний – иона и кислотностью среды нет прямой связи. В обводненных средах скорость РВВ не зависит от исходной концентрации гуанидина (см. рис. 1), а между  $i_H$  и  $C_{(NH_2)_2CNH}$  такая связь имеет место (см. рис. 6, а). В условно безводных этиленгликолевых средах величина  $d \lg i_k / d \lg C_{(NH_2)_2CNH}$  положительна и равна 0,4. В то же время зависимость  $i_H = f(C_{(NH_2)_2CNH})$  выражена существенно слабее. Скорость РВВ связана с  $C_{HCl}$  через порядок реакции при  $E = \text{const}$  в виде величины, близкой к 1,0 (замедленный разряд) или 0,5 (лимитирующая рекомбинация). Между тем функция  $i_H = f(C_{HCl})$  проходит через максимум.

Эти достаточно серьезные различия показывают, что между природой замедленной стадии РВВ и  $i_H$  нет однозначной связи. Следует полагать, что величина  $i_H$  обусловлена степенью заполнения адсорбционных центров подповерхностной формой адсорбированного водорода  $H^s$  [15–18], которую обозначим через  $\Theta_{H^s}$ .

Введение гуанидина не способно изменить последнюю величину, так как в силу стерического затруднения его молекула или ион гуанидиния не могут проникнуть в подповерхностный слой металла.

Резкое увеличение степени заполнения поверхности железа надповерхностной формой адсорбированного водорода  $\Theta_{H^r}$  следует связывать с заменой замедленного разряда на замедленную рекомбинацию [15, 18]. Рост  $\Theta_{H^r}$  вызовет увеличение  $\Theta_{H^s}$  и  $i_H$ .

Экспериментально связь между  $i_H$  и природой замедленной стадии не обнаружена. Однако формы  $H^r$  и  $H^s$  находятся в равновесии, которое можно выразить через соответствующие степени заполнения поверхности как



Смещение равновесия определяется статистической суммой состояний системы. Эта характеристика, видимо, меняется при введении гуанидина и изменении кислотности среды. Смещение последнего равновесия (8) вправо приводит к росту величины  $i_H$ . Его постоянство обуславливает неизменность величины  $i_H$  при изменении других факторов.

#### *Список литературы*

1. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах / В.И. Вигдорович [и др.] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 12. – С. 1437–1445.
2. Вигдорович, В.И. Влияние анодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Т.П. Дьячкова // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 719–724.
3. Вигдорович, В.И. Влияние гидроарсената натрия на кинетику восстановления ионов водорода на железе и диффузию водорода через стальную мембрану из водных и этиленгликолевых растворов HCl / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Е.Ю. Копылова // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 719–724.
4. Вигдорович, В.И. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих As (V) / В.И. Вигдорович, Е.Ю. Копылова // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 175–179.
5. Tsygankova, L.E. The connection between hydrogen diffusion through a steel membrane and mechanism of the hydrogen evolution reaction / L.E. Tsygankova, V.I. Vigdorovich, M.V. Vigdorovich // Surface and interface analysis. – 2004. – V. 36, № 8. – P. 1083–1088.
6. Вигдорович, В.И. Влияние анодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl, содержащих Na<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Е.Ю. Копылова // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 175–182.
7. Влияние тиомочевины на кинетику РВВ на железе на диффузию водорода через стальную мембрану из растворов системы C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O—HCl / В.И. Вигдорович [и др.] // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 10. – С. 1177–1183.
8. Вигдорович, В.И. Диффузия водорода через стальную мембрану из растворов системы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH—H<sub>2</sub>O—HCl: эффект катодной и анодной поляризации / В.И. Вигдорович, М.В. Матвеева // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 12. – С. 1480–1487.
9. Vigdorovich, M.V. Hydrogen diffusion through the steel membrane in conditions of its anodic polarization / M.V. Vigdorovich, V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova // J. Electroanal. Chem. – 2006. – V. 596, № 1. – P. 1–6.
10. Вигдорович, В.И. Различные формы адсорбированного водорода и их роль в РВВ и наводороживании металлической фазы в растворах электролитов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 12. – С. 3–10.
11. Вигдорович, В.И. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности среды на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии в спиртовых растворах HCl / В.И. Вигдорович [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 7. – С. 843–850.
12. Tsygankova, L.E. Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Iron and Hydrogen Diffusion through a Steel Membrane in Ethylene Glycol and Ethanol Solutions of Hydrochloric Acid / L.E. Tsygankova, V.I. Vigdorovich, M.V. Vigdorovich // Electroanalytical Chemistry Research Developments / Editor P.N. Jiang. – New York, 2006. – P. 135–182.

13. Tsygankova, L.E. Hydrogen diffusion through a steel membrane in the Waterethylene glycol solution containing pyridine in conditions of the cathodic polarization / L.E. Tsygankova, V.I. Vigdorovich, I.V. Zarapina // *J. Electroanal. Chem.* – 2009. – V. 636, № 1/2. – P. 24–29.
14. Вигдорович, В.И. Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых средах / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. – М. : Радиотехника. – 2009. – 328 с.
15. Хориути, Д. Хемосорбция водорода / Д. Хориути, Т. Тоя // *Поверхностные свойства твердых тел / под ред. М. Грина.* – М., 1972. – С. 11–103.
16. Гохштейн, А.Я. О поверхностном натяжении платинового электрода / А.Я. Гохштейн // *Электрохимия.* – 1970. – Т. 6, № 7. – С. 979–985.
17. Гохштейн, А.Я. Обмен между двумя видами адсорбированного водорода / А.Я. Гохштейн // *Электрохимия.* – 1971. – Т. 7, № 4. – С. 594.
18. Тоя, Т. Две формы водорода поверхности металла / Т. Тоя, Т. Ито, И. Иши // *Электрохимия.* – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 703–714.
19. Jerkiewicz, G. Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the cis phase / G. Jerkiewicz, A. Zoffaghari // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V. 143, № 4. – P. 1240–1246.
20. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М. : Химия, 1964. – 179 с.
21. Кардаш, Н.В. Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану / Н.В. Кардаш, В.В. Батраков // *Защита металлов.* – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 441–444.
22. Devanathan, M.A.V. The adsorption and diffusion of electrolyte hydrogen in palladium / M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski // *Proc. Roy. Soc.* – 1962. – V. 270 A, № 1340. – P. 90–102.
23. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского. – Л. : Химия. – 1972. – 424 с.
24. Вигдорович, В.И. Влияние гуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и диффузию его через стальную мембрану в кислых водных хлоридных растворах / В.И. Вигдорович [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2008. – Т. 8, № 5. – С. 745–752.

---

## Aminoethanamidine Effect on Hydrogen Release and Diffusion

V.I. Vigdorovich<sup>1</sup>, L.E. Tsygankova<sup>2</sup>, D.V. Balybin<sup>2</sup>,  
D.V. Krylsky<sup>3</sup>, V.A. Yakovleva<sup>2</sup>

*Department of Chemistry, TSTU (1); vits21@mail.ru;  
Department of Analytical and Non-Organic Chemistry,  
TSU named after G.R. Derzhavin (2);  
Voronezh State University (3)*

**Key words and phrases:** diffusion through membrane; ethylene-glycol solution; hydrogen release reaction; iron cathode.

**Abstract:** The paper studies the effect of the aminoethanamidine concentration on the velocity of hydrogen release reaction on iron in ethylene-glycol and ethylene-glycol-water solutions (50 % of water) in HCl solutions with permanent ion force. In ethylene-glycol environment aminoethanamidine doesn't change the velocity of hydrogen release reaction and the character of the slowed down stage but increases the flow of hydrogen diffusion through steel membrane.

In the media with binary solvent containing 50% of ethylene-glycol (the rest is water) and the same composition of electrolyte the velocity of  $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+$  ions charge determines the first stage of hydrogen release reaction, the second is Tafel reaction. The increase of the original concentration of aminoethanamide fuels the hydrogen release reaction and changes slightly the hydrogen diffusion flow into the metal.

---

### **Einfluß des Guanidines auf die Aussonderung und die Diffusion des Wasserstoffes**

**Zusammenfassung:** Es ist den Einfluß der Konzentration des Guanidines auf die Geschwindigkeit der Reaktion der Aussonderung des Wasserstoffes (RAW) auf dem Eisen in den Äthylenglykol- und Äthylenglykolwasserlösungen (50 Mass.% des Wassers) HCl mit der ständigen Ionenstärke erlernt. In den Äthylenglykolmedien verändert das Guanidin die Geschwindigkeit von RAW und die Natur des verlangsamten Stadiums nicht, aber es vergrößert den Strom der Diffusion des Wasserstoffes durch die Stahlmembran.

In den Medien mit dem Binärlösungsmittel, das 50 Mass.% des Ethylenglykoles (alles übrige Wasser) enthält, bestimmt die Geschwindigkeit der Ionenentladung  $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+$  das erste Stadium von RAW, das zweite Stadium verläuft als Tafel-Reaktion. Das Anwachsen der Ausgangskonzentration des Guanidines stimuliert die RAW und verändert schwach den Strom der Diffusion des Wasserstoffes ins Metall.

---

### **Influence de guanidine sur le dégagement et sur la diffusion de l'hydrogène**

**Résumé:** Est étudiée l'influence de la concentration de guanidine sur la vitesse de la réaction du dégagement de l'hydrogène (RDH) sur le fer dans les solutions RDH éthylène-glycol et éthylène-glycol-eau (50 mass.% d'eau) avec une force ionique constante. Dans les milieux éthylène-glycol le guanidine ne change pas de vitesse RDH ni de la nature du stade ralenti, mais augmente le flux de la diffusion de l'hydrogène à partir de la membrane d'acier.

Dans les milieux avec un dissolvant binaire contenant 50 mass.% d'eau d'éthylène-glycol (le reste – c'est de l'eau) et avec la même composition de l'électrolyte la vitesse de la décharge des ions  $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}_2^+$  définit le premier stade HCl, le deuxième stade se découle comme une réaction de Tafel L'augmentation de la concentration initiale du guanidine stimule RDH et change faiblement le flux de la diffusion de l'hydrogène dans un métal.

---

**Авторы:** *Вигдорович Владимир Ильич* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Цыганкова Людмила Евгеньевна* – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии, ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»; *Балыбин Дмитрий Викторович* – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии, ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»; *Крыльский Дмитрий Вильямович* – доктор химических наук, профессор кафедры «Технологии лекарственных средств», ГОУ ВПО «ВГУ»; *Яковлева Валентина Андреевна* – студентка ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина».

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

---