

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИМИДИНА

Д. В. Балыбин, О. В. Алёхина, П. Н. Бернацкий

*Кафедра химии, pasha-bern@yandex.ru; ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», Тамбов, Россия*

**Ключевые слова:** диффузия; железо; кинетика; лимитирующая стадия; пиримидин; разряд; рекомбинация; электрохимия.

**Аннотация:** Исследовано влияние концентрации пиримидина (0,0005...0,01 М) на кинетику реакции выделения водорода на железе в условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита  $x$  М HCl +  $(1 - x)$  М LiCl (где  $x = 0,99; 0,5; 0,1; 0,05$ , Ммоль/л). Дана количественная оценка концентрации ионов пиримидина и молекулярной формы пиримидина в зависимости от кислотности среды.

В результате проведения электрохимических измерений показано, что введение в условно безводные этиленгликолевые растворы (с ионной силой раствора, равной 1) различных концентраций пиримидина происходит изменение природы лимитирующей стадии. В фоновых условно безводных этиленгликолевых растворах лимитирующей стадией является реакция разряда, кинетические параметры которой удовлетворительно согласуются с теорией Фольмера. При наличии в растворах пиримидина в рассматриваемом интервале концентраций происходит смена стадии замедленного разряда на стадию замедленной химической рекомбинации. Причиной наблюдаемых экспериментальных результатов являются в первую очередь кислотно-основные взаимодействия молекул пиридина и растворителя, обусловленные, прежде всего, особенностями строения молекулы этой добавки и отношением количеств частиц протонированной и молекулярной форм пиримидина в условно безводных этиленгликолевых растворах.

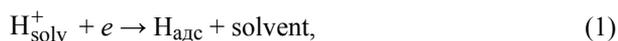
---

### Введение

Центральное место в электрохимии занимает реакция выделения водорода (**РВВ**) [1]. На основе данного процесса построено большинство теорий, с помощью которых описываются более сложные взаимодействия, состоящие как из последовательных, так и параллельных стадий [2].

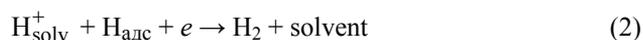
Научный интерес к РВВ вызван множеством причин [3, 4]. В первую очередь актуальностью вопроса ингибирования процесса коррозии металлов с водородной деполяризацией [5, 6], а также рядом фундаментальных проблем водородной энергетики [7].

Реакция разряда сольватированных ионов водорода (реакция Фольмера (**Ф**)) протекает согласно уравнению



где solvent – молекула растворителя.

Далее удаление адсорбированного атомарного водорода  $H_{\text{адс}}$  протекает по реакции электрохимической десорбции (реакция Гейровского)



либо по реакции химической рекомбинации (реакция Тафеля (Т))



В данном случае возможна реализация механизма разряда – рекомбинации или разряда – электрохимической десорбции.

Центральным вопросом является наиболее медленная стадия реакции выделения водорода независимо от реализации того или иного механизма [1, 2], например, в ряде случаев кинетический контроль всего процесса – это кинетика лимитирующей стадии. В совокупности работ по влиянию гуанидина и его производных на кинетику и механизм реакции выделения водорода рассматривался ряд важных вопросов по настоящей тематике [8 – 16], которые были решены частично либо отмечался дискуссионный характер конкретной проблемы. В соответствии с этим возникает интерес к изучению влияния добавки с определенным строением на природу замедленной стадии и кинетику РВВ в целом.

Цель работы – изучить влияние пиримидина на кинетику РВВ в водных и условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита  $x$  М HCl +  $(1 - x)$  М LiCl с постоянной ионной силой, равной 1. Такие условия эксперимента оправдываются возможностью введения в систему поверхностно неактивного иона  $Li^+$ , когда концентрация  $Cl^+$  остается постоянной, поскольку  $a = fC$ , где  $a$ ,  $C$  – активность и концентрация ионов соответственно;  $f$  – коэффициент активности.

### Методика эксперимента

Исследования проведены на стали Ст3 в условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита  $x$  М HCl +  $(1 - x)$  М LiCl, где  $x = 0,99; 0,5; 0,1; 0,05$ . Исходный растворитель насыщали хлористым водородом, получаемым взаимодействием NaCl с раствором  $H_2SO_4$  и последующим разведением до заданной кислотности. Хлористый литий квалификации «х. ч.» предварительно сушили при  $107 \pm 5$  °С и затем растворяли в рабочем растворе в требуемом количестве. Кинетику РВВ исследовали при комнатной температуре в условиях потенциодинамической поляризации (скорость развертки 0,66 мВ/с, потенциостат Solartron 1255), водородной атмосферы; потенциалы пересчитывали по стандартной водородной шкале. Электрохимические измерения проводились в двух экспериментальных сериях: в одной использован насыщенный водный хлорсеребряный электрод сравнения, в другой – равновесный водородный электрод в том же рабочем растворе (что позволяло непосредственно оценивать связь кинетики процесса с перенапряжением водорода).

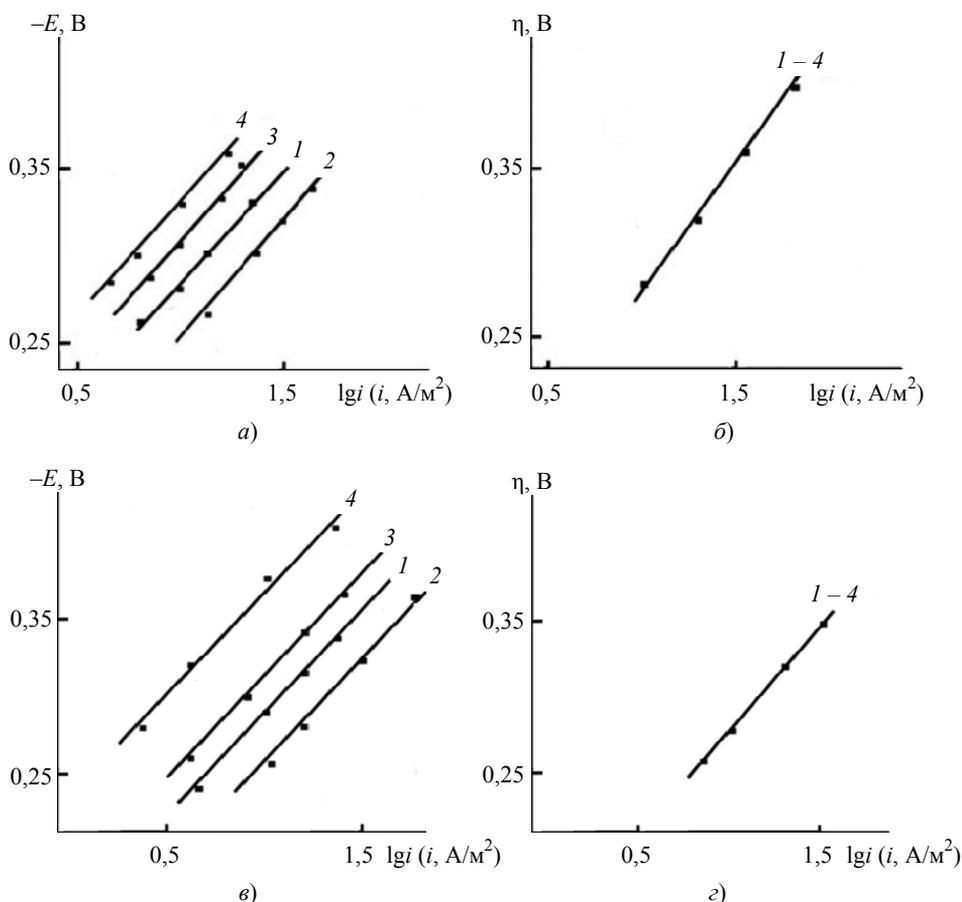
Рабочий электрод армировали в оправу из эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином, с видимой поверхностью  $0,5 \text{ см}^2$ , полировали наждачной бумагой разных номеров, обезжировали ацетоном, промывали рабочим растворителем и сушили фильтровальной бумагой. Применяли трехэлектродную электрохимическую ячейку из стекла «Пирекс» с разделенными шлифом анодным и катодным пространствами, в качестве вспомогательного электрода использовали гладкую платину.

## Экспериментальные результаты

1. *Этиленгликолевые растворы.* Ранее проведены аналогичные испытания с пиридином, гуанидином и его производными [11, 12, 16]. Согласно этим данным, в фоновых условно безводных этиленгликолевых растворах лимитирующей стадией является реакция разряда, поскольку ее кинетические параметры удовлетворительно согласуются с теорией Фольмера [8].

При введении в фоновые растворы 0,0005 М пиримидина (рис. 1, а, б) происходит смена замедленного разряда на замедленную химическую рекомбинацию (табл. 1), которой, прежде всего, отвечают параметры перенапряжения  $\eta_{H^+}$  при потенциале  $E = \text{const}$  и  $\eta = \text{const} - 0,5$  и 0, соответственно. Несколько повышенное значение тафелевского наклона  $b_k = 0,150$  В, вероятно, связано с проявлением вторичных факторов, например, влиянием поверхностно активных анионов  $Cl^-$  в системе.

Увеличение концентрации пиримидина в 2 раза (рис. 1, в, з) не приводит к смене природы лимитирующей стадии, которой остается реакция Тафеля, при этом  $b_k$  вновь оказывается несколько выше, чем для фоновых и содержащих 0,0005 М пиримидина растворов, и составляет 0,140 В (см. табл. 1).



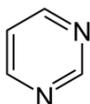
**Рис. 1.** Зависимости скорости РВВ на железе от потенциала электрода (а, в), перенапряжения водорода (б, з) в кислых хлоридных условно безводных этиленгликолевых растворах, содержащих 0,0005 М Р<sub>м</sub> (а, б) и 0,001 М Р<sub>м</sub> (в, з) с составом электролита  $x$  М НСl + (1 -  $x$ ) М LiCl, где  $x$ , моль/л: 1 - 0,99; 2 - 0,50; 3 - 0,10; 4 - 0,05

**Кинетические параметры РВВ на железе в присутствии пириимидина  
в условно безводных этиленгликолевых растворах**

$C_{\text{пириимидина}},$ мМ	$-\frac{dE}{d \lg i_k}, B$	$\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}, B$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_k}, B$	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}, B$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$	Лимити- рующая стадия
0	0,130	0,120	1,0	0,130	0,060	0,50	Ф
0,5	0,150	0,060	0,50	0,150	0	0,50	Т
1,0	0,140	0,080	0,70				
5,0	0,150	0,080	0,50				
10,0	0,150	0,070	0,50				

В случае зависимости перенапряжения  $\eta$  от логарифма плотности тока  $\lg i$  в присутствии различных концентраций пириимидина все графики сходятся в одну прямую (см. рис. 1, б, в).

2. *Водные растворы.* Пириимидин  $P_m$  является слабым (константа основности  $K_b = 2,0 \cdot 10^{-13}$ ) органическим двухкислотным основанием со структурной формулой



Данное соединение является интересным случаем для рассмотрения влияния на кинетику РВВ, поскольку, как показывает следующий расчет:

$$P_m + H_2O \leftrightarrow P_mH^+ + OH^-;$$

$$K_b = \frac{[P_mH^+][OH^-]}{[P_m][H_2O]}; \quad K_b = \frac{[P_mH^+][OH^-]}{[P_m]}; \quad K_W = [H^+][OH^-];$$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}; \quad K_b = \frac{[P_mH^+]K_W}{[P_m][H^+]},$$

где  $K_W$  – ионное произведение воды.

Откуда

$$\frac{[P_mH^+]}{[P_m]} = \frac{K_b [H^+]}{K_W} = \frac{2,0 \cdot 10^{-13} [H^+]}{10^{-14}} = 20 [H^+]$$

при концентрации ионов водорода

$$[H^+] = 1 \text{ моль/л} \Rightarrow \frac{[P_mH^+]}{[P_m]} = 20,$$

а в случае

$$[H^+] = 0,05 \text{ моль/л} \Rightarrow \frac{[P_mH^+]}{[P_m]} = 1.$$

Таким образом, при максимальной кислотности отношение количества частиц протонированной формы к количеству частиц молекулярной формы равно 20, что существенным образом отличается от случая с производными гуанидина, где это отношение равно приблизительно  $10^9 - 10^{11}$ . В случае минимальной кислотности (0,05 М НСl) это отношение равно 1, то есть количество частиц молекулярной и ионной форм совпадает, что в значительной мере может сказываться на адсорбционной способности пиримидина, и, следовательно, влиять на природу лимитирующей стадии.

В таблице 2 показана доля частиц пиримидина в молекулярной и протонированной формах, а также их отношение в каждом конкретном случае. Следует отметить, что добавка с таким соотношением молекулярной и ионной форм рассматривается впервые. Ранее исследовались лишь вещества с вполне однозначной формой существования в водных и водно-этиленгликолевых растворах. Это, с одной стороны усложняет интерпретацию экспериментальных данных, а с другой – позволяет оценивать дополнительных фактор, влияющий на кинетику и природу замедленной стадии реакции выделения водорода.

В водных фоновых растворах лимитирующей является стадия разряда, что следует из кинетических параметров РВВ (табл. 3). При введении в систему минимального количества добавки кинетические параметры существенно не изменяются по отношению к фоновым растворам, замедленной остается стадия разряда, увеличение содержания пиримидина до 0,001 М приводит к параметрам, характерным для замедленной латеральной диффузии.

Таблица 2

**Влияние рН на долю числа частиц пиримидиния (протонированной формы молекулы пиримидина) и пиримидина**

рН	$[H^+]$	$\rho_{P_m}$	$\rho_{P_m} H^+$	$S = \frac{[P_m H^+]}{[P_m]}$
1,3	0,05	0,5	0,5	1
1	0,1	0,33	0,67	2
0,3	0,5	0,09	0,91	10
$\approx 0$	0,99 ( $\approx 1$ )	$\approx 0,05$	0,95	20

Таблица 3

**Влияние концентрации пиримидина на кинетические параметры РВВ на железе в водных растворах с составом электролита  $x$  М НСl + (1 –  $x$ ) М LiCl**

$C_{\text{пиримидина}}, \text{ М}$	$-\frac{dE}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_k}, \text{ В}$	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}, \text{ В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$	Лимитирующая стадия*
0	0,115	0,065	0,90	0,115	0,060	0,50	Ф
0,0005	0,110	0,100	0,85	0,110	0,060	0,40	СК
0,001	0,125	0,120	0,75	0,125	0,065	0,25	ЛД
0,005	0,125	0,090	0,55	0,125	0	0	Т
0,010	0,125	0,085	0,80	0,120	0,085	0,40	СК

\* ЛД – латеральная диффузия; СК – смешанный контроль

Возможность такой смены контролирующей стадии установлена ранее в аналогичных работах с гуанидином и его производными [8 – 16]. При 5 мМ наблюдается замедленная реакция Тафеля (лимитирующая рекомбинация), которая сменяется вновь реакцией разряда. Таким образом, наблюдается следующий ряд лимитирующих стадий: разряд → латеральная диффузия → рекомбинация → разряд. Модификация указанного ряда наблюдалась в работах по производным гуанидина, например, в [4].

Из результатов электрохимических измерений следует, что введение в условно безводные этиленгликолевые растворы с соответствующим составом фонового электролита (с ионной силой, равной 1) пиримидина в концентрационном интервале 0,0005...0,010 М происходит смена природы лимитирующей стадии. Как отмечалось, в фоновых растворах лимитирует замедленный разряд [8, 14], что обусловлено рядом определенных факторов, таких как природа растворителя, состав электролита, природа металла и т.д. Между тем, преобладание одного фактора над другими будет определяться спецификой влияния каждого из них непосредственно на РВВ. При введении пиримидина получаем не только качественно, но и количественно новые системы  $C_2H_4(OH)_2 - HCl - C_4H_4N_2$  либо  $H_2O - HCl - C_4H_4N_2$ , поскольку происходит процесс протонирования частиц, а так как пиримидин является слабым органическим основанием, возникает вопрос о соотношении протонированной и молекулярной форм частиц добавки. Естественно, существуют данные по тем же системам, в которых в качестве добавки использовали пиридин [17], однако в этом случае не происходила смена лимитирующей стадии процесса. Причины наблюдаемых экспериментальных результатов в данной работе обусловлены, прежде всего, особенностями строения молекулы добавки, а точнее, ароматической системы, так как в нее входят атомы азота, ответственные за кислотно-основные свойства пиримидина, которые в этиленгликолевом растворителе будут отличны от таковых в воде. Кроме того, важную роль играет ароматическая система гетероциклического соединения в отношении адсорбционной активности пиримидина. Несомненно, при адсорбции частиц  $P_m$  и  $P_mH^+$  на металлической поверхности происходит их конкуренция за активные центры (АЦ) с частицами этиленгликоля  $C_2H_4(OH)_4H^+$  либо  $H_3O^+$ , которые присутствуют в системе. Таким образом, в частном случае изменится термодинамика АЦ в виде  $\Delta H_{адс, i}$  и  $\Delta G_{адс, i}$  (изменения соответственно энтальпии и свободной энергии Гиббса адсорбционного центра), в общем – энергетическая характеристика поверхности, а именно интегральная энергия АЦ. В результате конкурентной адсорбции возможно изменение соотношения скоростей стадий разряда и рекомбинации таким образом, что лимитирующей оказывается реакция Тафеля, что и наблюдается экспериментально. Таким образом, порядок реакции по пиримидину должен быть, как минимум, не нулевым.

#### *Список литературы*

1. Фрумкин, А. Н. Перенапряжение водорода : Избранные труды / А. Н. Фрумкин ; отв. ред. Б. П. Никольский. – М. : Наука, 1988. – 240 с.
2. Феттер, К. Электрохимическая кинетика : пер. с нем. яз. с доп. автора для рус. изд. / К. Феттер ; под ред. Я. М. Колотыркина. – М. : Химия, 1967. – 856 с.
3. Calculations of the Exchange Current Density for Hydrogen Electrode Reactions: A Short Review and a New Equation / T. Daoping, Lu Juntao, Zh. Lin, P. Liu // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2010. – Vol. 644, No. 2. – P. 144 – 149. doi: 10.1016/j.jelechem.2009.11.031

4. Vigdorovich, V. I. Influence Of Guanidine On Kinetics Of Hydrogen Evolution Reaction on Iron and its Diffusion through Steel Membrane in Acidic Chloride Media / V. I. Vigdorovich, L. E. Tsygankova, D. V. Balybin // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2011. – Vol. 653, No. 1-2. – P. 1 – 6. doi: 10.1016/j.jelechem.2011.01.026
5. Розенфельд, И. Л. Атмосферная коррозия металлов / И. Л. Розенфельд. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 372 с.
6. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и защита металлов / Н. Д. Томашов. – М. : Изд-во АН СССР, 1959. – 592 с.
7. Кузнецов, В. В. Наводороживание металлов в электролитах / В. В. Кузнецов, Г. В. Халдеев, В. И. Кичигин. – М. : Машиностроение, 1993. – 244 с.
8. Вигдорovich, В. И. Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых средах / В. И. Вигдорovich, Л. Е. Цыганкова. – М. : Радиотехника, 2009. – 328 с.
9. Влияние *o*-фторфенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных средах / Д. В. Балыбин, В. И. Вигдорovich, Е. Ю. Калинушкина, Е. Д. Попова // Вестн. Воронежского гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2014. – № 1. – С. 19 – 22.
10. Балыбин, Д. В. Влияние пиридина на кинетические закономерности реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных средах / Д. В. Балыбин, Е. Ю. Калинушкина, Е. Д. Попова // Наука и мир. – 2014. – № 1 (5). – С. 45 – 47.
11. Вигдорovich, В. И. Кинетика реакции выделения водорода на железе и диффузия его через мембрану из этиленгликолевых растворов / В. И. Вигдорovich, Л. Е. Цыганкова, Д. В. Балыбин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 554 – 560.
12. Влияние *m*-нитрофенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в кислых хлоридных средах / Д. В. Балыбин, О. Ю. Кузина, Л. Е. Цыганкова, В. И. Вигдорovich // Вестн. Тамб. ун-та. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 375 – 380.
13. Балыбин, Д. В. Квантово-механический расчет дробных зарядов на атомах в молекулах гуанидина и его производных / Д. В. Балыбин, Е. Д. Попова, Е. Ю. Калинушкина // Междунар. науч.-исслед. журнал. – 2014. – № 1-1 (20). – С. 7–8.
14. Балыбин, Д. В. Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03 / Балыбин Дмитрий Викторович. – Тамбов, 2011. – 197 с.
15. Кинетика и природа замедленной стадии реакции катодного выделения водорода на железе в водных и водно-этиленгликолевых растворах HCl в присутствии *o*-фторфенилбигуанидина / В. И. Вигдорovich, Л. Е. Цыганкова, Д. В. Балыбин [и др.] // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 11. – С. 1166 – 1174. doi: 10.7868/S0424857013110133
16. Некоторые особенности протекания реакции выделения водорода на железе в присутствии ПАВ на примере *o*-фторфенилбигуанидина / В. И. Вигдорovich, Л. Е. Цыганкова, Д. В. Балыбин, О. Ю. Кузина // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 9. – С. 30 – 35.
17. Зарапина, И. В. Влияние сольватационных эффектов и присутствие пиридина на кинетику реакции выделения водорода и его диффузию через стальную мембрану в кислых этиленгликолевых растворов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03 / И. В. Зарапина. – Тамбов, 2006. – 23 с.
18. Lukaszewski, M. Electrochemical Behavior of Pd-Pt-Au Alloys / M. Lukaszewski, T. Kedra, A. Czerwinski // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2010. – Vol. 638, No. 1. – P. 123 – 130. doi: 10.1016/j.jelechem.2009.10.009

## Electrochemical and Corrosive Behavior of Iron in Acidic Chloride Media in the Presence of Pyrimidine

D. V. Balybin, O. V. Alyokhina, P. N. Bernatsky

**Keywords:** diffusion; iron; kinetics; limiting stage; pyrimidine; discharge; recombination; electrochemistry.

**Abstract:** The effect of pyrimidine concentration (0.0005...0.01 M) on the kinetics of the reaction of hydrogen evolution on iron in conventionally anhydrous ethylene glycol solutions with the electrolyte composition  $x$  M HCl +  $(1 - x)$  M LiCl (where  $x = 0.99; 0.5; 0.1; 0.05$ , Mmol/l). A quantitative assessment of the concentration of pyrimidine ions and the molecular form of pyrimidine depending on the acidity of the medium is given.

As a result of electrochemical measurements, it was shown that the introduction of various concentrations of pyrimidine into conventionally anhydrous ethylene glycol solutions (with the ionic strength of the solution equal to one) changes the nature of the limiting stage. In the background conditionally anhydrous ethylene glycol solutions, the limiting stage is the discharge reaction, the kinetic parameters of which are in satisfactory agreement with Folmer's theory. In the presence of pyrimidine in solutions in the concentration range under consideration, the delayed discharge stage changes to the delayed chemical recombination stage. The observed experimental results are primarily due to the acid-base interactions of pyridine and solvent molecules, which are primarily due to the structural features of the molecule of this additive and the ratio of the number of particles of the protonated form of pyrimidine to the number of particles of the molecular form in conventionally anhydrous ethylene glycol solutions.

### References

1. Frumkin A.N., Nikol'skiy B. P. [Ed.] *Perenapryazheniye vodoroda: Izbrannyye trudy* [Hydrogen overvoltage: Selected works], Moscow: Nauka, 1988, 240 p. (In Russ.)
2. Fetter K., Kolotyркиn Ya.M. [Ed.] *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics], Moscow: Khimiya, 1967, 856 p. (In Russ.)
3. Daoping T., Juntao Lu, Lin Zh., Liu P. Calculations of the Exchange Current Density for Hydrogen Electrode Reactions: A Short Review and a New Equation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, vol. 644, no. 2, pp. 144-149, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.11.031
4. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. Influence of Guanidine on Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Iron and its Diffusion through Steel Membrane in Acidic Chloride Media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, vol. 653, no. 1-2, pp. 1-6, doi: 10.1016/j.jelechem.2011.01.026
5. Rozenfel'd I.L. *Atmosfernaya korroziya metallov* [Atmospheric corrosion of metals], Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR, 1960, 372 p. (In Russ.)
6. Tomashov N.D. *Teoriya korrozii i zashchita metallov* [The theory of corrosion and protection of metals], Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR, 1959, 592 p. (In Russ.)
7. Kuznetsov V.V., Khaldeyev G.V., Kichigin V.I. *Navodorozhivaniye metallov v elektrolitakh* [Hydrogen hydrogenation of metals in electrolytes], Moscow: Mashinostroyeniye, 1993, 244 p. (In Russ.)
8. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.Ye. *Elektrokhimicheskoye i korrozionnoye povedeniye metallov v kislykh spirtovykh i vodno-spirovnykh sredakh* [Electrochemical and corrosion behavior of metals in acidic alcohol and water-alcohol media], Moscow: Radiotekhnika, 2009, 328 p. (In Russ.)

9. Balybin D.V., Vigdorovich V.I., Kalinushkina Ye.Yu., Popova Ye.D. [Influence of *o*-fluorophenylbiguanidine on the kinetics of hydrogen evolution on iron in acid chloride media], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Bulletin of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2014, no. 1, pp. 19-22. (In Russ., abstract in Eng.)
10. Balybin D.V., Kalinushkina Ye.Yu., Popova Ye.D. [Influence of pyridine on the kinetic regularities of the reaction of hydrogen evolution on iron in acid chloride media], *Nauka i mir* [Science and World], 2014, no. 1 (5), pp. 45-47. (In Russ., abstract in Eng.)
11. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.Ye., Balybin D.V. [Kinetics of the reaction of hydrogen evolution on iron and its diffusion through the membrane from ethylene glycol solutions], *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Physicochemistry of surfaces and protection of materials], 2011, vol. 47, no. 5, pp. 554-560. (In Russ., abstract in Eng.)
12. Balybin D.V., Kuzina O.Yu., Tsygankova L.Ye., Vigdorovich V.I. [Influence of *m*-nitrophenylbiguanidine on the kinetics of the reaction of hydrogen evolution on iron and its diffusion through a steel membrane in acidic chloride media], *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki* [Bulletin Tambov University. Series: Natural and technical sciences], 2013, vol. 18, no. 1, pp. 375-380. (In Russ., abstract in Eng.)
13. Balybin D.V., Popova Ye.D., Kalinushkina Ye.Yu. [Quantum-mechanical calculation of fractional charges on atoms in molecules of guanidine and its derivatives], *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International research journal], 2014, no. 1-1 (20), pp. 7-8. (In Russ., abstract in Eng.)
14. Balybin D.V. *PhD Dissertation (Chemistry)*, Tambov, 2011, 197 p. (In Russ.)
15. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.Ye., Balybin D.V., Kichigin V.I., Kryl'skiy D.V. [Kinetics and nature of the delayed stage of the reaction of cathodic hydrogen evolution on iron in aqueous and water-ethylene glycol solutions of HCl in the presence of *o*-fluorophenylbiguanidine], *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2013, vol. 49, no. 11, pp. 1166-1174, doi: 10.7868/S0424857013110133 (In Russ., abstract in Eng.)
16. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.Ye., Balybin D.V., Kuzina O.Yu. [Some features of the reaction of hydrogen evolution on iron in the presence of surfactants on the example of *o*-fluorophenylbiguanidine], *Korroziya: materialy, zashchita* [Corrosion: materials, protection], 2013, no. 9, pp. 30-35. (In Russ.)
17. Zarapina I.V. *Extended abstract of candidate's of chemistry thesis*, Tambov, 2006, 23 p. (In Russ.)
18. Lukaszewski M., Kedra T., Czerwinski A. Electrochemical Behavior of Pd-Pt-Au alloys, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, vol. 638, no. 1, pp. 123-130, doi: 10.1016/j.jelechem.2009.10.009

---

## Elektrochemisches und Korrosionsverhalten von Eisen in sauren Chloridmedien in Gegenwart von Pyrimidin

**Zusammenfassung:** Die Wirkung der Pyrimidinkonzentration (0,0005...0,01 M) auf die Kinetik der Wasserstoffausscheidungsreaktion auf Eisen in bedingt wasserfreien Ethylenglykollösungen mit der Elektrolytzusammensetzung  $x$  M HCl +  $(1 - x)$  M LiCl ist untersucht (wobei  $x = 0,99; 0,5; 0,1; 0,05$ , Mmol/l). Es ist eine quantitative Beurteilung der Konzentration an Pyrimidin-Ionen und der Molekülform von Pyrimidin abhängig vom Säuregehalt des Mediums gegeben.

Als Ergebnis elektrochemischer Messungen ist gezeigt, dass sich die Natur des limitierenden Stadiums bei der Einführung verschiedener Konzentrationen von Pyrimidin in bedingt wasserfreie Ethylenglykollösungen (mit einer Ionenstärke der Lösung von 1) verändert. In hintergrundbedingt wasserfreien Ethylenglykollösungen ist die begrenzende Stufe die Entladungsreaktion, deren kinetische Parameter in zufriedenstellender Übereinstimmung mit der Theorie von Volmer stehen. Bei Anwesenheit von Pyrimidin in Lösungen im betrachteten Konzentrationsbereich geht das Stadium der verzögerten Entladung in das Stadium der verzögerten chemischen Rekombination über. Der Grund für die beobachteten experimentellen Ergebnisse sind hauptsächlich die Säure-Base-Wechselwirkungen der Pyridinmoleküle und des Lösungsmittels, die hauptsächlich auf die strukturellen Eigenschaften des Moleküls dieses Additivs und das Verhältnis der Teilchenmengen der protonierten und molekularen Formen von Pyrimidin in bedingt wasserfreien Ethylenglykollösungen zurückzuführen sind.

---

### **Comportement électrochimique et corrosif du fer dans les milieux de chlorure acide en présence de pyrimidine**

**Résumé:** Est étudiée l'influence de la concentration des pyrimidines (0,0005...0,01 M) sur la cinétique de la réaction de dégagement d'hydrogène sur le fer dans les solutions avec la composition de l'électrolyte  $x$  M HCl +  $(1 - x)$  M LiCl (où  $x = 0,99; 0,5; 0,1; 0,05$ , Mmol/l). Sont quantifiées la concentration en ions pyrimidine et la forme moléculaire de la pyrimidine en fonction de l'acidité du milieu.

À la suite de mesures électrochimiques, est montré que l'introduction de différentes concentrations de pyrimidine dans des solutions modifie la nature de l'étape limitante. Dans ces solutions, l'étape limite est la réaction de décharge dont les paramètres cinétiques sont en accord satisfaisant avec la théorie de Vollmer. En présence de pyrimidine dans les solutions dans l'intervalle de concentration considéré, le stade de décharge retardée change en stade de recombinaison chimique retardée. Les résultats expérimentaux observés sont principalement dus aux interactions acide-base des molécules de pyridine et de solvant, principalement dues aux caractéristiques de la structure de la molécule de cet additive et le rapport entre le nombre de particules de formes protonées et moléculaires de la pyrimidine dans des solutions d'éthylène glycol conditionnellement anhydre.

---

**Авторы:** *Балыбин Дмитрий Викторович* – кандидат химических наук, доцент кафедры химии; *Алёхина Ольга Владимировна* – кандидат химических наук, доцент кафедры химии; *Бернацкий Павел Николаевич* – доктор химических наук, доцент кафедры химии, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», Тамбов, Россия.