

УДК 541.138

ОБ ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ РОЛИ ПАССИВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

© 2002 С.А.Кравченко*, М.Д.Ткаленко**, Д.А.Ткаленко**, Н.А.Чмиленко***

Рассмотрена природа тормозящего эффекта ингибиторов коррозии металлов в водных растворах. Проанализирована роль адсорбционных и пассивационных явлений при ингибировании коррозионных процессов. С использованием информации о химических и электрохимических превращениях солей пиридина, а также результатов коррозионных и электрохимических измерений показано, что ингибирующий эффект от использования этих солей возникает не за счет физической адсорбции или хемосорбции, а благодаря формированию на поверхности металла продуктов электрохимического или химического превращения вводимых добавок.

Согласно литературным данным [1-3], скорость саморастворения металлов в агрессивных средах после введения ингибиторов может снижаться за счет формирования на поверхности металла защитных пленок или благодаря образованию дополнительного скачка потенциала в двойном электрическом слое. В первом случае образуется барьерный слой, который отделяет металл от агрессивной среды, во втором – повышается энергия активации реакций, ответственных за коррозионное разрушение металлов. Защитные слои на поверхности металла могут отличаться по своему составу, строению и способу формирования. Не вызывает сомнения, что после введения в водные растворы фосфатсодержащих ингибиторов на поверхности сталей самопроизвольно формируется защитная пленка фосфатов меди и железа [2,3]. Во многих случаях к снижению скорости коррозии приводит также самопроизвольное формирование на поверхности слоев из малорастворимых сульфидов [2]. Известный эффект анодной (электрохимической) защиты основан на образовании на поверхности металлов защитных пленок, состоящих, главным образом, из оксидов защищаемого металла [1]. Интересным представляется случай, когда защитные слои формируются при катодной поляризации защищаемого металла [4]. В этом случае защитные слои образуются на поверхности металлов за счет подщелачивания прилегающего к металлу слоя раствора и, как следствие, осаждения из раствора малорастворимых гидроксидов кальция или магния. Рассмотренные выше защитные слои имеют, в основном, неорганическую природу и формируются с участием металла и вводимых в систему неорганических материалов.

Существует большой класс органических соединений, которые широко используются для снижения скорости коррозии металлов. Согласно многим работам [1-6], ингибирующее действие таких органических веществ обусловлено их адсорбцией на поверхности защищаемого металла. Действительно, было показано, что существует параллелизм в изменении ингибирующего действия и адсорбируемости таких соединений. В настоящее время различают физическую адсорбцию, специфическую адсорбцию I и II рода и хемосорбцию [7,8]. Физическая адсорбция обусловлена электростатическим взаимодействием между ионами и зарядами поверхности металла и силами ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Специфическая адсорбция I рода обусловлена взаимодействием π-электронов ароматического ядра с положительными зарядами поверхности металлов (железа, кадмия, цинка). Специфическая адсорбция II рода проявляется обычно в случае соединений, содержащих в своей молекуле атомы азота, фосфора, серы, мышьяка, способные образовывать координационные связи за счет донорно-акцепторного взаимодействия с поверхностными атомами металла, внешняя d-электронная оболочка которых не заполнена. Следует

* Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины

** Национальный технический университет Украины "КПИ"

*** Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины

подчеркнуть, что в работе [8], в которой в основу подбора ингибиторов положено деление ингибиторов и металлов на жесткие и мягкие, специфическая адсорбция II рода понимается как «мягкое» (орбитальное) взаимодействие ингибитора с поверхностью d-металлов. При хемосорбции органических соединений между молекулой адсорбата и атомами поверхности адсорбента возникает химическая реакция с образованием нового поверхностного химического соединения. К хемосорбции относят также явления, сопровождающиеся образованием хелатных комплексов [3]. В ряде работ (см., например, работу [9]) защитное действие ряда органических веществ объясняется их способностью образовывать нерастворимые фазовые пленки комплексных соединений. В работе [9] подчеркивается, что в состав таких комплексных соединений входят не атомы металла, а катионы этих металлов, то есть продукты растворения.

Для объяснения различной адсорбируемости органических соединений во многих случаях используют соотношение Гамметта-Тафта

$$\lg \frac{K_R}{K_0} = \rho^* \sigma^*, \quad (1)$$

где σ^* – константа заместителя R, которая характеризует влияние данного заместителя на реакцию, а также учитывает механизм передачи этого влияния и чувствительность реакционного центра к электронным влияниям; ρ^* – «константа реакции» (фактор пропорциональности), включает в себя все факторы, связанные с окружением; K_0 – константа равновесия (скорости) реакции органического соединения без заместителя; K_R – та же константа для соединения с заместителем.

Предполагается [6], что адсорбируемость органического вещества на электроде зависит от величины электронной плотности реакционного центра адсорбируемой молекулы. Поэтому в качестве одного из основных критерииев при выборе ингибиторов коррозии используются константы Гамметта. При этом основную роль в адсорбции молекулы органического вещества на металлическом электроде играет неподеленная пара электронов на атоме азота [10-12]. Принимается, что образующийся защитный органический слой приводит к ингибированию коррозии металла. Действительно, была установлена хорошая корреляция между константами Гамметта и защитным действием производных пиридинина, анилина, индола, хинолина и ряда аминов.

В работе [13] нами высказано предположение о том, что наблюдаемый ингибирующий эффект некоторых органических соединений обусловлен образованием защитных пленок из малорастворимых в воде продуктов, получаемых из исходных соединений путем химических и электрохимических превращений. Там же было отмечено, что константы Гамметта можно рассматривать в качестве параметров, которые определяют степень и скорость превращения органических соединений на поверхности (или у поверхности) защищаемого металла. Такие представления подтверждаются экспериментальным материалом, полученным при изучении связи между структурой производных пиридинина и их влиянием на скорость коррозии цинка и железа. Поэтому высказанная концепция будет далее базироваться на основе информации о влиянии именно этих соединений на скорость коррозии. Это оправдано также тем, что к этому классу органических соединений относятся такие хорошо себя зарекомендовавшие ингибиторы, как 1-декилпиридинийхлорид (I) и 1-декил-3-оксипиридиний хлорид (II) [14].

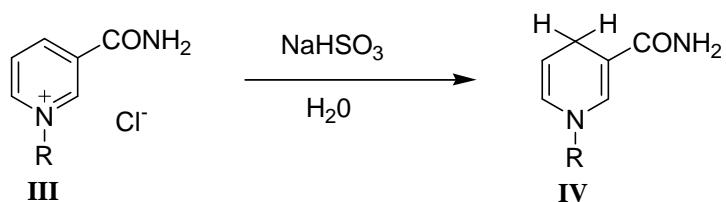


При использовании солей пиридиния установлено, что ингибирующий эффект при их введении в раствор зависит от электронной плотности у атомов азота [12]. Кроме этого было также сделано предположение, что такой эффект является следствием специфической адсорбции, обусловленной взаимодействием π -электронов гетероароматических систем с незавершенными d-уровнями переходных металлов. Согласно нашей концепции, сама по себе соль пиридиния не может быть ингибитором коррозии. В данной работе сделана попытка показать, что упомянутый эффект обнаруживается благодаря ингибирующему влиянию продуктов превращения солей пиридиния.

Выше было отмечено, что адсорбция органических (в частности гетероциклических) соединений на металлическом электроде в основном осуществляется за счет неподеленной пары электронов атома азота, входящего в молекулу. При этом в случае пятичленных азотсодержащих гетероциклов гетероароматическое кольцо проявляет свойства π -избыточной, а для шестичленных – π -недостаточной системы [28]. Поэтому специфическая адсорбция в этом ряду за счет π -электронов гетероароматических систем с незавершенными d -уровнями переходных металлов характерна только для пятичленных гетероциклов, в то время как пиридин является шестичленным циклом. Далее, согласно результатам изучения свойств солей пиридиния [29,30] было показано, что эти четвертичные соли проявляют свойства электрофилов и не могут представлять в химические реакции неподеленную пару электронов атома азота, поскольку эта пара «закрыта» заместителем в положении 1 гетерокольца.

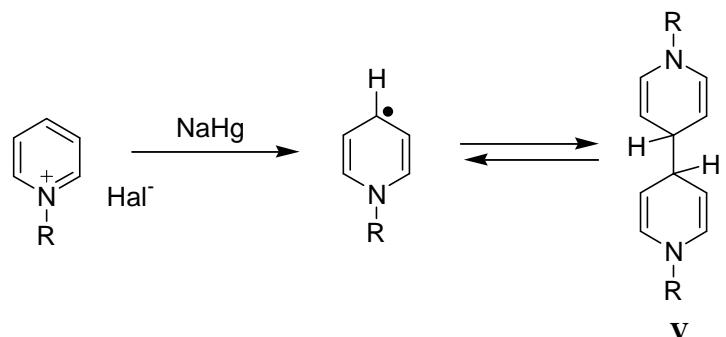
Таким образом, исходя из анализа строения молекулы четвертичных солей пиридина, можно с уверенностью утверждать, что соли пиридина сами по себе не могут проявлять свойства ингибиторов коррозии по причине отсутствия необходимых реакционных центров, ответственных за адсорбцию молекулы на поверхности металлического электрода.

Экспериментально установлено [15,16], что пиридинийгалогениды могут достаточно легко восстанавливаться химическими реагентами с образованием дигидро- и тетрагидро-производных. Например, взаимодействие четвертичных солей никотиновой кислоты (III) с таким мягким восстановителем, как гидросульфит натрия, приводит к 1,4-дигидропроизводным (IV), выделенным в индивидуальном состоянии [17].



Образовавшиеся 1,4-дигидропиридины являются устойчивыми на воздухе соединениями благодаря влиянию акцепторной группы в положении 3 гетерокольца. Необходимо отметить, что незамещенные дигидропиридины при отсутствии стабилизирующих функциональных групп неустойчивы и окисляются в присутствии кислорода. В инертных же средах эти вещества являются устойчивыми соединениями.

Еще в конце девятнадцатого столетия было установлено, что восстановление 1-алкилпиридинийгалогенидов амальгамой натрия приводит к образованию тетрагидро-4,4'-бипиридилов (V) по схеме:



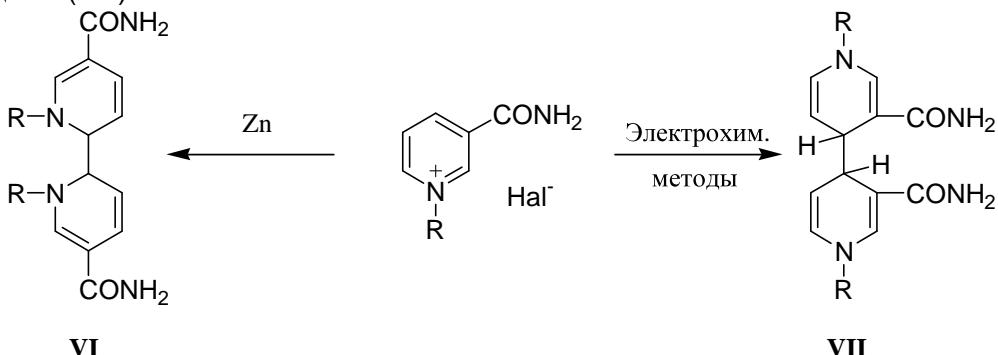
Аналогичные бимолекулярные продукты образуются также при электрохимическом восстановлении пиридинийгалогенидов.

Наиболее полная информация об электрохимических превращениях производных пиридинийгалогенидов получена при исследовании электродных процессов, в которых участвуют соли никотинамида [18]. Найдено, что в нейтральных средах потенциал полуволны $E_{0.5}$ первого катодного процесса, отвечающего восстановлению никотинамида на ртутном электроде, составляет -0.75 В относительно водородного электрода. При снижении pH потенциал полуволны смещается в направлении более положительных значений. Равновесный потенциал солей никотинамида в кислых растворах быстро устанавливается после

введения в раствор редокс-медиаторов, например, иодид-ионов. Значение устанавливающегося в этих условиях потенциала составляет примерно -0.15 В. При потенциалах первой катодной волны в качестве промежуточных продуктов образуются радикалы.

При полярографическом исследовании ряда производных пиридина установлено [19], что они легко восстанавливаются в кислых средах (восстановление начинается при потенциалах $-0.1\ldots-0.6$ В). При постоянном значении константы $\rho=0.72$ значения потенциалов полуволны восстановления укладываются на прямую в координатах $E_{0.5} - \sum \sigma^*$, где $\sum \sigma^*$ – сумма индукционных констант всех заместителей. О линейной зависимости потенциала полуволны восстановления многих других соединений от констант Гаммета свидетельствуют также материалы, систематизированные в [20, 23].

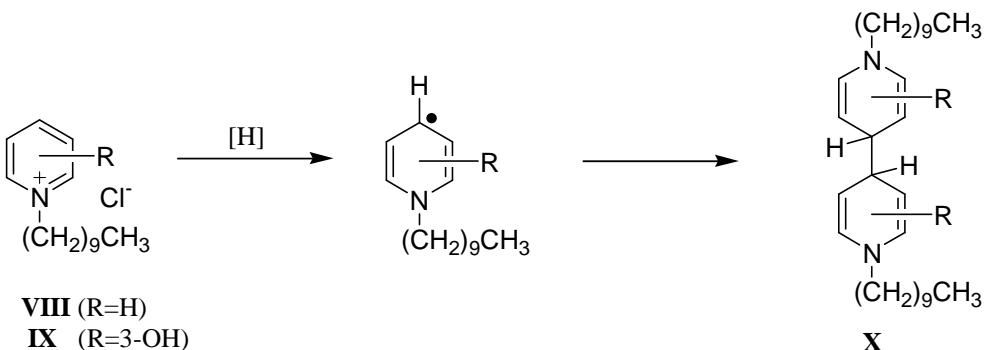
Стандартные потенциалы цинкового и железного электродов составляют соответственно -0.76 и -0.44 В. Как следует из приведенного выше, при таких потенциалах может происходить восстановление солей пиридина (восстановление проходит независимо от того, поддерживается ли потенциал внешним катодным током или устанавливается благодаря равновесию металл – ионы металла). Действительно, показано [24, 25], что воздействие на четвертичную соль цинковой пылью приводит к $6,6'$ -бимолекулярным продуктам (VI). Если использовать электрохимические методы, эти соли можно превратить в $4,4'$ -бипиридилы (VII).



VI

VII

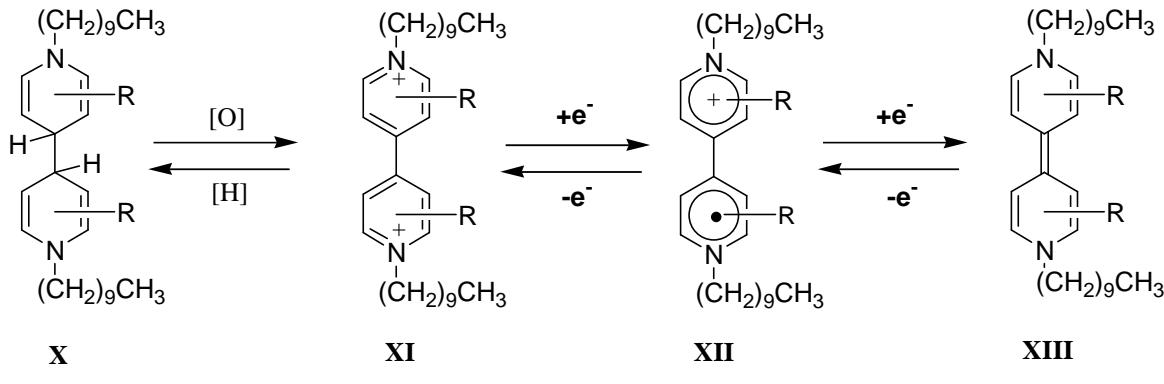
Следовательно, и при химическом, и при электрохимическом восстановлении солей пиридина происходит их гидрирование, сопровождающееся образованиемmono- и димерных продуктов. Именно эти продукты превращения алкилпиридинийгалогенидов имеют необходимые центры для осуществления адсорбции на поверхности металлического электрода. В частности, это енаминный фрагмент дигидропиридинового цикла, предоставляющий π -электроны этой связи незавершенным σ -уровням переходных металлов. Таким образом, тормозящий эффект, который наблюдается при использовании в качестве ингибиторов солей пиридина, может быть объяснен следующим образом. Под действием восстановительного потенциала цинкового или железного электродов происходит восстановление N -децилпиридиний-(VIII) или N -децил-3-оксипиридиний-(IX) хлорида с образованием $4,4'$ -бипиридиолов (X).



Последние за счет присутствия в растворе молекулярного кислорода могут окисляться в соединения XI. Такие гетероароматические дикатионы восстанавливаются в две одноэлектронные волны. Вначале образуется устойчивый катион-радикал (XII), известный под на-

званием «виологеновый», который восстанавливается при более отрицательном потенциале до бипиридилилена (**XIII**) [31].

Образующиеся в процессе восстановления продукты **X** и **XIII** за счет наличия липофильного децильного заместителя мало растворимы в воде. Пленка таких малорастворимых соединений защищает поверхность металлов от агрессивной среды.



Исходя из таких позиций, синергетический эффект, который был обнаружен при одновременном введении солей пиридиния и иодидов щелочного металла, может быть объяснен тем, что иодид-ионы выполняют роль редокс-медиатора [18], способствующего повышению скорости восстановления исходного органического соединения и формированию защитной пленки. Кроме того, возможно, что иодид-анион смещает равновесие реакции в сторону образования бипиридиловых солей **XI**.

При использовании в качестве ингибиторов солей пиридиния обнаружен так называемый эффект последействия [10]. Этот эффект состоит в том, что металл, выдержанный предварительно в заингибиированном растворе, после перенесения его в незаингибированный раствор длительное время сохраняется в неактивном состоянии (скорость его растворения в таком растворе близка к измеряемой в заингибиированном растворе). Этот факт может быть использован в качестве доказательства формирования в заингибиированном растворе пассивирующей пленки. Если бы тормозящее действие ингибитора было обусловлено только изменением скачка потенциала на границе раздела, после смены среды перераспределение скачков потенциала исчезало бы за весьма короткое время (физическая десорбция происходит за доли минуты [1]).

В связи с рассматриваемым вопросом интерес представляет кинетика изменения ряда электрохимических параметров металлов после погружения их в исследуемую среду. В качестве таких параметров можно использовать поляризационное сопротивление R_p и величину R_s , отвечающую активному сопротивлению раствора и поверхностных пленок на электроде.

С использованием разработанного на кафедре технологии электрохимических производств НТУУ автоматического индикатора поляризационного сопротивления *P5035* нами установлено, что в подкисленных растворах $ZnCl_2$, содержащих соли пиридиния, поляризационные параметры цинка изменяются (повышаются) в течении нескольких часов. Такая низкая скорость стабилизации состояния поверхности электрода не может обнаруживаться в случае электростатического взаимодействия. Время достижения постоянного значения поляризационного сопротивления должно было бы быть также значительно меньшим и в случае хемосорбции, например, при образовании комплексов с частичным переносом заряда (ведь в этом случае подразумевается взаимодействие одного поверхностного слоя атомов металла с адсорбатом [8,21]). Известно, что смещение электронного облака в молекуле, обобществление электронов, которое предполагается при образовании комплекса с переносом заряда – это быстрые процессы (см. деление подсистем на быстрые и медленные в [22]). С другой стороны, если предположить, что в комплексе с переносом заряда участвуют атомы металла, еще принадлежащие металлу (именно так трактуется образование поверхностных комплексов с переносом заряда [8,21]), слой образующего комплекс должен быть мономолекулярным. Образование же мономолекулярного слоя при

прямом контакте металла с раствором должно проходить со скоростями более высокими по сравнению с теми, которые регистрируются на опыте.

Обращает на себя внимание характер изменения во времени составляющих сопротивления границы раздела металл-раствор. Установлено, что со временем обе эти составляющие – поляризационного сопротивления R_p и активного сопротивления R_s – изменяются по параболическому закону. Такой закон был установлен для случая роста пленки на поверхности металла, окисляющегося в атмосфере кислорода при повышенных температурах (когда скорость окисления ограничивается диффузией кислорода через растущую во времени пленку оксида). Если предположить, что активная часть сопротивления электрода, которая имеет омическую природу, линейно связана с толщиной формирующейся пленки, можно заключить, что в рассматриваемом случае также имеет место наращивание фазовой поверхностной пленки. Это, с одной стороны, объясняет медленное изменение и поляризационного сопротивления, и R_s цинкового электрода. С другой стороны, это свидетельствует о том, что на поверхности металла формируется не мономолекулярная пленка, а пленка, состоящая из нескольких молекулярных слоев. Поскольку превращение добавок происходит на поверхности металла, скорость роста этой пленки и, соответственно, увеличения поляризационного сопротивления определяется скоростью проникновения молекул органического вещества к поверхности металла через имеющуюся пленку.

Как отмечалось выше, рядом авторов была обнаружена прямая связь между защитным действием органических соединений и электронным влиянием входящих в их состав заместителей. С другой стороны, как видно из соотношения (1), существует линейная зависимость скорости химических процессов, в которых участвует данное вещество от константы Гамметта. В такой же зависимости от гамметовских констант находятся и константы химического равновесия, определяющего возможность (или невозможность) протекания тех или иных реакций. Совместный анализ приведенных зависимостей показывает, что должна существовать и прямая связь между способностью вещества вступать в химическое взаимодействие, в которых они, естественно, претерпевают соответствующие превращения, и их ингибирующей способностью.

Склонность химических соединений к электрохимическим превращениям определяется потенциалом полуволны соответствующих реакций. С другой стороны, как следует из соотношений Гамметта – Тафта [23], для большинства реакционных серий органических веществ существует линейная зависимость потенциала полуволны их превращения от констант Гамметта. Сопоставление этих двух достоверно установленных зависимостей с учетом отмеченной выше связи между потенциалом полуволны и ингибирующей способностью позволяет заключить, что должен существовать параллелизм между способностью вещества ингибировать коррозионный процесс и потенциалом полуволны его электрохимического превращения. Действительно, чем более положительным является значение потенциала полуволны катодного восстановления четвертичных солей пиридина, тем больший ингибирующий эффект они оказывают.

Здесь представляется целесообразным отметить, что по мере снижения кислотности среды во многих случаях (например, при гидрировании) потенциалы полуволн $E_{0.5}$ катодного превращения органических соединений смешаются в область более отрицательных потенциалов. Это означает, что при повышении pH способность органических соединений к восстановлению уменьшается. Экспериментально установлено, что большинство органических соединений, которые проявляют себя как эффективные ингибиторы в кислых средах, не способствуют снижению скорости коррозии металлов в щелочных средах. Основываясь на изложенных здесь представлениях, это можно объяснить снижением способности органических соединений к превращениям, приводящим к образованию защитных пленок, в нейтральных и щелочных средах. С другой стороны, имеющиеся в литературе относительно высокие отрицательные значения потенциалов полуволн электрохимического превращения органических соединений, которые по свойствам близки к ингибиторам, не могут служить аргументом, отрицающим изложенные здесь представления. Действительно, эти потенциалы полуволн измерялись в основном в нейтральных средах и, следовательно, они отличаются от потенциалов превращения ингибиторов в кислых средах.

Особо следует отметить, что в имеющейся литературе достаточно широко представлен класс ингибиторов, тормозящее действие которых связывается с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) (принимается, что в этих случаях имеет место хемосорбция). В большинстве работ образование КПЗ представляется как взаимодействие исходного вводимого в растворы органического вещества непосредственно с поверхностью защищаемого металла. Согласно таким представлениям, при образовании КПЗ происходит частичный обмен зарядами между органическим веществом и массой металла (а не катионами исследуемого металла, которые появляются на границе раздела электрод/электролит в результате растворения металла). По сути, такие представления уже предполагают частичное восстановление (или окисление) органического вещества под действием скачка потенциала, который определяется свойствами металла, однако, при этом не понятно, как может атом металла отдавать заряд, оставаясь при этом электрически нейтральным. Кроме того, кажется маловероятным, что в результате описанного донорно-акцепторного взаимодействия могут появиться настолько прочные комплексы, чтобы защитить металл от коррозионного разрушения. Известно, что КПЗ обычно образуются с участием катионов металлов. При образовании таких комплексов органическое вещество вместе с катионом металла образует новое вещество, поэтому и в этом случае можно говорить о том, что металл защищается не вводимым в раствор органическим веществом, а продуктом его химического превращения. В связи с рассматриваемым здесь вопросом уместно вспомнить и про защиту металлов с использованием хелатных соединений. Не может вызывать возражений, по-видимому, то, что введение растворимых в воде хелатообразующих соединений в агрессивную среду приводит к снижению скорости коррозии благодаря захвату своими «клешнями» не массы металла, а катионов среды и, в первую очередь, катионов растворяющегося металла. Обязательным условием, при котором будет достигаться защитный эффект, должно быть образование нового химического соединения с относительно низкой растворимостью, которое могло бы заблокировать поверхность корродирующего металла. Следовательно, и в этом случае защитное действие органических веществ достигается в результате их предшествующего химического превращения. Что касается определяющей роли в процессах ингибирования металла комплексов с частичным переносом заряда, существование которых основано на слабых донорно-акцепторных связях, то нам такая роль представляется маловероятной.

Таким образом, имеющаяся информация о химических и электрохимических превращениях солей пиридина в совокупности с результатами коррозионных и электрохимических измерений позволяет заключить, что ингибирующий эффект при использовании этих солей возникает не за счет физической адсорбции или хемосорбции этих солей, а благодаря формированию на поверхности металла продуктов электрохимического превращения вводимых добавок. Не исключено, что подобная интерпретация природы ингибирующего действия может быть распространена и на другие органические ингибиторы (в частности, гетероциклические соединения). Кроме того, предложенная концепция, по-видимому, позволит более целенаправленно подходить к поиску и получению новых, более эффективных ингибиторов коррозии металлов.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору А.Г.Юрченко за полезные замечания и советы, высказанные при обсуждении настоящей статьи.

Литература

1. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966. 224 с.
2. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника, 1981. 181 с.
3. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. Коррозия и защита от коррозии. / Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР. 1989. Т.15. С.132-184.
4. Григорьев В.П., Попов С.Я. Труды Новочеркасского политехн. ин-та. Новочеркасск, 1962. Вып.133. С.79-75.
5. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 142 с.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. 328 с.

7. Антропов Л.И. Приведенная или ф-шкала потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций. Л.: Знание, 1965. 70 с.
8. Aramaki K. 5-th European symposium on corrosion inhibitors . Ferrara, 15-19 Sept. 1980. Ferrara: Univ. Degli Studi di Ferrara, 1980. C.267-285.
9. Путилова И.Н., Балезин С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Госхимиздат, 1958. 67 с.
10. Антропов Л.И., Ледовских В.М., Кулешова Н.Ф. Защита металлов. 1972. №1. С.50-55.
11. Антропов Л.И., Ледовских В.М., Н.Ф.Кулешова. Защита металлов. 1973. №2. С.166-170.
12. Ледовских В.М. Защита металлов. 1982. № 5. С.798-800.
13. Ткаленко М.Д., Мазанко С.А., Проценко А.В., Ткаленко Д.А. Матеріали третьої міжнародної конференції виставки “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів”. Львів. 1996. С.222-224.
14. Антропов Л.И., Погребова И.С. Коррозия и защита от коррозии. / Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР. 1973. №1. С.27-112.
15. Panouse N. Bull. Soc. Chim. 1953. V.20. P.53-59.
16. Фиошин М.Я., Журинов М.Ж. Электрохимия. / Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР. 1977. №12. С.185-215
17. Karrer B., Ringier R., Biichi C. Helv. Chim. Acta. 1936. V.19. P.811-822.
18. Thevenot D., Buvet R. J. Electroanal. Chem. 1972. V.39. No.2. P.429-469.
19. Butkiewicz K. J. Electroanal. Chem. 1972. V.39. No.2. P.407-428.
20. Шайдулина Г.Ф., Шитова Е.Н., Томилов А.П. Электрохимия. / Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР. 1986. Т.23. С.266-323.
21. Погребова И.С. Матеріали третьої міжнародної конференції виставки “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів”. Львів. 1996. С.233-234.
22. Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика и катализ. / Итоги науки и техники. ВИНИТИ АН СССР. 1978. Т.5. С.3-224.
23. Справочник химика. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1965. Т.3. 1002 с.
24. Paiss K., Stein M. J. Chem. Soc. 1958. P.2905-2908.
25. Wallenfels S., Gelrich N. Berichte. 1959. B.92. P.1406-1418.
26. Poling G.W. J. Electrochem. Soc. 1967. V.114. No.12. P.1209-1214.
27. Тафт Р.У. Пространственные эффекты в органической химии. М.: ИЛ. 1960. 545 с.
28. Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М. Химия. 1985. 224 с.
29. Duffin G.F. Adv. Het. Chem. 1964. V.3. P.2-56.
30. Zoltewich J.A. Adv. Het. Chem. 1978. V.22. P.71-121.
31. Hunig S. Lieb. Ann.Chem. 1979. №10. P.1523-1533.

Поступила в редакцию 21 декабря 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). S.A.Kravchenko, M.D.Tkalenko, D.A.Tkalenko, N.A.Chmilenko. On the determinant role of passivating phenomena at using corrosion inhibitors.

The nature of braking effect of metal corrosion inhibitors in aqueous solutions is considered. The role of adsorption and passivating phenomena during the corrosion processes is analysed. The knowledge about chemical and electrochemical transformations of pyridine salts and also about outcomes of corrosion and electrochemical measurements permits to show, that the inhibiting effect from the use of these salts arises not through physical adsorption or chemisorption, but due to shaping of the products of electrochemical or chemical transformation of the added components on the metal surface.