

УДК 538.911:547.1'185'56'74:543.42

СМЕШАННЫЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИТРИЛО-*трис*-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ВЛИЯНИЕ НА КОРРОЗИОННО- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

© 2020 г. Ф. Ф. Чаусов^{1, *}, Н. В. Ломова¹, Н. В. Сомов², С. М. Решетников¹,
В. Л. Воробьев¹, И. С. Казанцева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук”,
Ижевск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского”,
Нижний Новгород, Россия

*E-mail: chaus@udman.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Описаны синтез и кристаллохимические закономерности формирования смешанных нитрило-*трис*-метилефосфонатных комплексов в системе $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$). Взаимодействие полученных комплексных соединений с поверхностью стали 20 исследовано методом РФЭС. Влияние адсорбированных слоев комплексов на коррозионно-электрохимическое поведение поверхности стали в водной среде исследовано потенциодинамическим методом. Показано, что взаимодействие медно-никелевых комплексов с поверхностью стали сопровождается обменными процессами и приводит к формированию поверхностных слоев с различным составом и противокоррозионными свойствами.

DOI: 10.31857/S0367676520090112

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется изучению комплексов нитрило-*трис*-метилефосфоновой кислоты $\text{H}_6\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}$ ($\text{H}_6\text{НТР}$) с металлами [1, 2]. Металлокомплексы НТР успешно применяются в качестве ингибиторов коррозии стали в водных средах [3, 4]. Ранее были обстоятельно изучены комплексы НТР с медью [5] и никелем [6], однако смешанные медно-никелевые комплексы не были исследованы.

В настоящей работе описывается синтез и особенности структуры медно-никелевых комплексов НТР $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$) и их влияние на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водных средах.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Смешанные комплексы получали, растворяя навески гидроксокарбонатов в водном растворе 1 моль НТР (предварительно дважды перекри-

сталлизованной, не более 0.3% PO_4^{3-}) и 4 моль NaOH (х. ч., ГОСТ 4328-77). Кристаллы смешанных комплексов выращивали при комнатной температуре при медленном испарении растворителя.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометрах Rigaku XtaLAB Pro: Kappa single Xcalibur и Oxford Diffraction Sapphire3 Gemini S. Первичные фрагменты структур были найдены прямым методом. Положения атомов определили из разностного синтеза электронной плотности и уточнили в анизотропном (для атомов водорода — в изотропном) приближении методом наименьших квадратов (МНК) по $|F|^2$.

Определение атомной доли меди и никеля в полученных кристаллах проводили параллельно и независимо тремя методами — рентгенофлуоресцентным (спектрометр “Innov-X Alpha-2000”, США), спектрофотометрическим (безреагентная спектрофотометрия ионов аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, спектрофотометр СФ-56) и титриметрическим (по ГОСТ 10398-76, титрование ни-

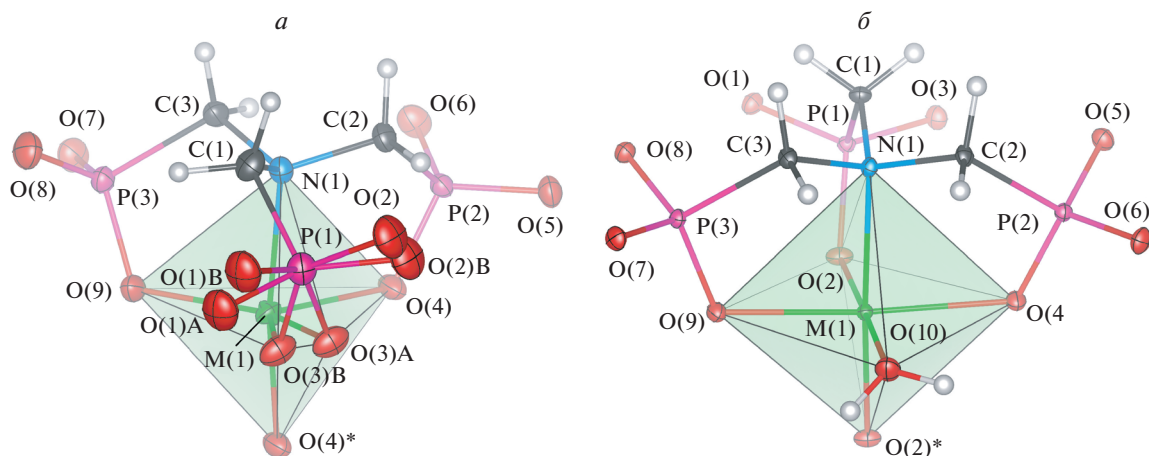


Рис. 1. Молекулярная структура медно-никелевых комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты: *a* – фаза с преобладанием меди, *б* – фаза с преобладанием никеля.

кея после осаждения меди дитионитом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, определение содержания меди по разности).

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных кристаллов проводили на дифрактометре ДРОН-6 в Fe- $K\alpha$ излучении. Определение содержания триклинной и моноклинной кристаллических фаз проводили методом Ритвельда.

РЭС валентной полосы полученных комплексов и их адсорбционных слоев на поверхности стали проводили при помощи отечественного рентгено-электронного спектрометра, разработанного Физико-техническим институтом УрО РАН [7] с Al- $K\alpha$ возбуждением ($h\nu = 1486.6$ эВ). Образцы полученных комплексов наносили в виде концентрированных растворов на графитовую подложку. Спектры электронов остовных уровней получали на спектрометре SPECS с полусферическим электростатическим энергоанализатором Phoibos-150 (Deutschland), при возбуждении излучением Mg- $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ эВ). Образцы измельченных кристаллических продуктов впрессовывали в подложку из индия (99.9%).

Коррозионно-электрохимическое поведение образцов в среде боратного буферного раствора Холмса [8] с pH = 7.6 в условиях естественной аэрации исследовали в потенциодинамическом режиме при помощи потенциостата Ecolab-2a-500 (ООО “Эковектор”, г. Ижевск). Перед испытаниями каждый из образцов стали 20 с полученными адсорбционными слоями, высушивали при заданной температуре (100, 200, 300 и 400°C), охлаждали и помещали в электрохимическую ячейку. Измерения проводили при $25 \pm 2^\circ\text{C}$ по трехэлектродной схеме, используя платиновый вспомогательный электрод и электрод сравнения Ag, AgCl|KCl (нас.)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При кристаллизации смешанных комплексных соединений меди и никеля с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$) из водных растворов происходит конкурентное образование двух фаз. Если атомная доля меди в растворе превышает 1/4, то образуется в основном триклинная фаза $[(\text{Cu},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Атомы меди и никеля координированы в окружении тригональной бипирамиды, в плоскости основания которой лежат атомы кислорода трех различных PO_3 -групп молекулы лиганда, в одной вершине – атом азота, в противоположной вершине – атом кислорода соседней молекулы лиганда (рис. 1а). Если же атомная доля меди в растворе меньше 1/4, то образуется в основном моноклинная никельсодержащая фаза $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Координационный полиэдр никеля – октаэдр, в трех меридионально расположенных вершинах которого находятся атомы кислорода различных PO_3 -групп молекулы лиганда, а в трех других вершинах – атом азота, молекула воды и атом кислорода соседней молекулы лиганда (рис. 1б). Атомы меди в триклинной фазе легко замещаются атомами никеля с образованием кристаллов гетерометаллических комплексов, содержащих до 32.8% Ni. Возможность замещения атомов меди в моноклинной фазе на атомы никеля незначительна, поэтому моноклинная фаза содержит лишь следовые количества меди. В широкой области значений состава раствора образуются кристаллические продукты, содержащие обе фазы.

Зависимость общей атомной доли меди в полученных кристаллических фракциях x_{Cu} (крист.) от атомной доли меди в растворе x_{Cu} (р-р) (рис. 2) имеет нелинейный характер, указывающий на

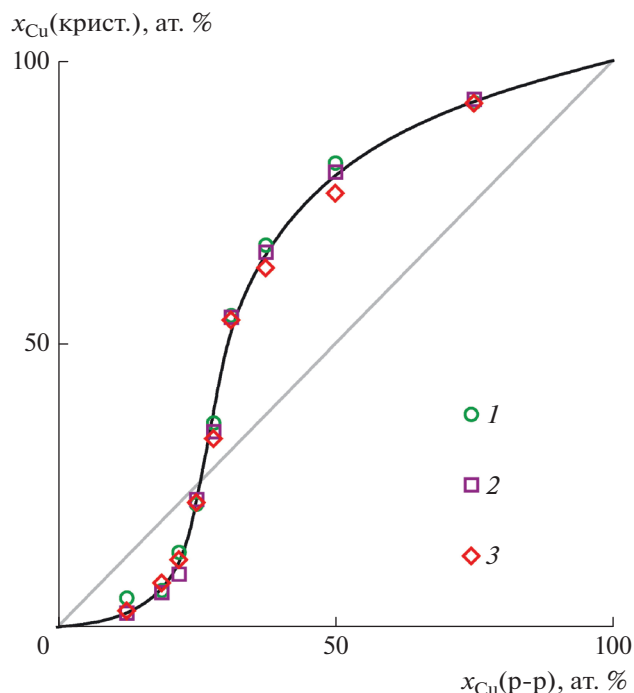


Рис. 2. Зависимость атомной доли меди в кристаллическом продукте $x_{\text{Cu(крист.)}}$ от атомной доли меди в растворе $x_{\text{Cu(р-р)}}$ по данным спектрофотометрического (1), рентгенофлуоресцентного (2) и комплексометрического (3) анализа.

наличие энергетического барьера для замещения атомов металла в кристаллической фазе. Кристаллы с $x_{\text{Cu}}(\text{крист.}) = x_{\text{Cu}}(\text{р-р})$, образуются при $x_{\text{Cu}}(\text{р-р}) = 27$ ат. %.

На рис. 3 представлены потенциодинамические кривые в боратном буферном растворе Холмса образцов стали 20 в свободном состоянии (4) и с адсорбированными слоями комплексов CuNTP (1), NiNTP (2), (Cu,Ni)NTP (3) и свободной NTP (5), термообработанными при 400°C. Наименьшей величиной тока коррозии как в области активного растворения, так и в области пассивного состояния металла обладает образец, обработанный (Cu,Ni)NTP. Это свидетельствует о синергетическом эффекте продуктов обменного взаимодействия NTP-комплексов меди и никеля с поверхностью стали, которое приводит к формированию прочного защитного слоя при термической обработке адсорбированного слоя смешанного комплекса.

На рис. 4 представлены РФЭ-спектры триклинной (кривая 1) и моноклинной (кривая 2) фаз. В области спектра слабосвязанных электронов при $E_B = 0-8$ эВ наблюдаются занятые сильно делокализованные электронные состояния, которые могут рассматриваться как комбинация, преимущественно, $M3d$, $N2p$ и $O2p$. При $E_B = 10-$

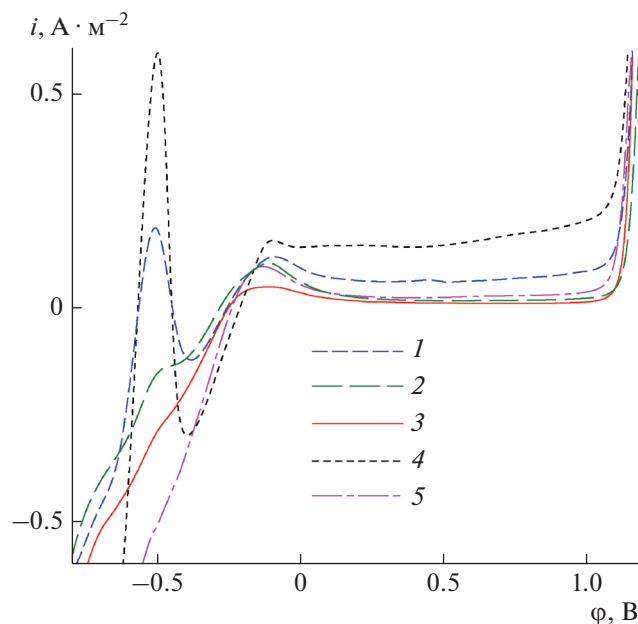


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые образцов стали 20 в исходном состоянии (4) и с адсорбционными слоями CuNTP (1), NiNTP (2), (Cu,Ni)NTP (3) и свободной NTP (5). Плотность тока анодного растворения стали i как функция потенциала ϕ рабочего электрода относительно электрода сравнения Ag, AgCl|KCl(нас.)

13 эВ наблюдается вклад $N2s$ -состояний, в области $E_B = 15-18$ эВ – вклад $P3s$ -состояний. Спектр $O2s$ -состояний ($E_B = 20-28$ эВ) заметно различается для триклинной (1) и моноклинной (2) фаз. Для триклинной фазы со средней длиной связи $M-O = 2.02$ Å существенное перекрытие электронных состояний атомов металла и кислорода приводит к возникновению плеча в области $E_B = 20-22$ эВ. В структуре моноклинной фазы со средней длиной связи $M-O = 2.08$ Å заметное перекрытие электронных состояний отсутствует, что приводит к смещению спектра $O2s$ в область $E_B = 25-28$ эВ. Спектр $Ni2p$ обеих фаз представлен спин-орбитальным дублетом с составляющими $Ni2p_{3/2}$ ($E_B = 855.9$ эВ) и $Ni2p_{1/2}$ ($E_B = 873.4$ эВ), $\Delta_{Ni2p} = 17.5$ эВ, что характерно для координационных соединений Ni(II). В спектре $Ni2p$ моноклинной фазы (2) наблюдается shake-up сателлит с максимумом при $E_B = 864.3$ эВ, а в спектре триклинной фазы (1) заметная сателлитная структура не наблюдается. Спектр $Cu2p$ триклинной фазы (1) содержит спин-орбитальный дублет с составляющими $Cu2p_{3/2}$ ($E_B = 933.4$ эВ) и $Cu2p_{1/2}$ ($E_B = 953.3$ эВ), $\Delta_{Cu2p} = 19.9$ эВ, что типично для координационных соединений Cu(II). Shake-up сателлит наблюдается в спектре $Cu2p$ триклинной фазы (1) при $E_B = 944.4$ эВ. В спектре моноклин-

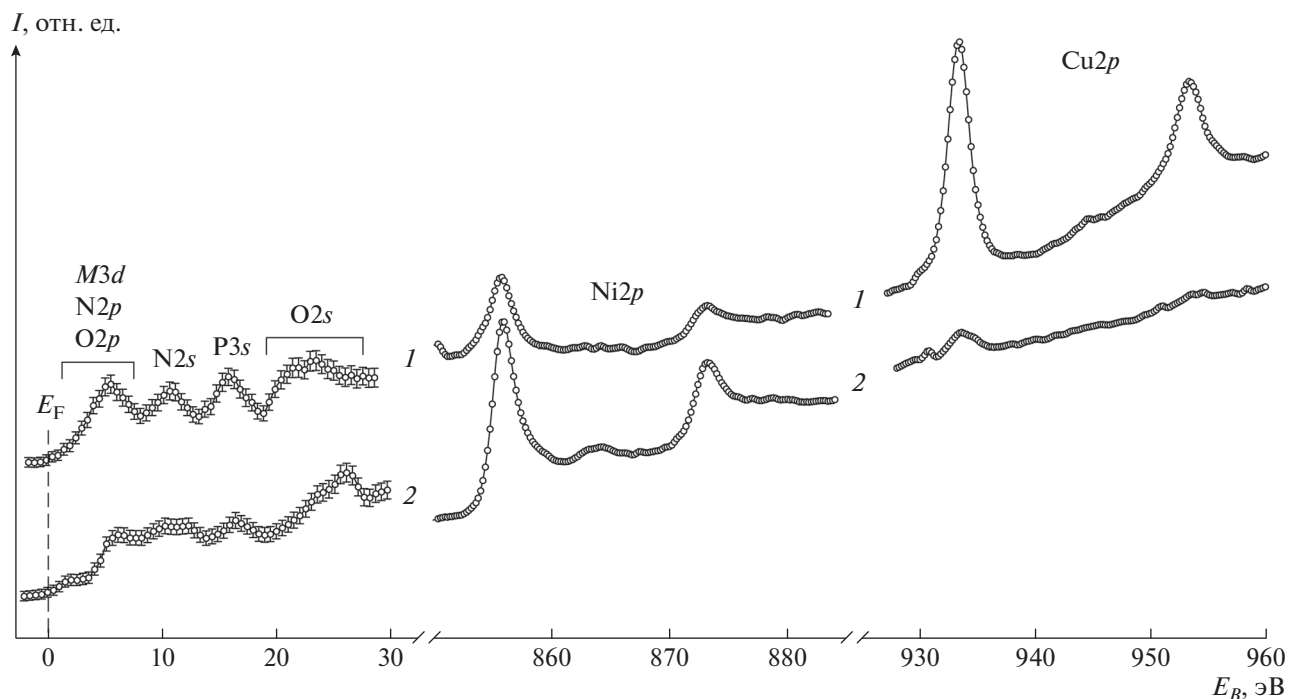


Рис. 4. Рентгенофотоэлектронные спектры комплексов, полученных при $x_{\text{Cu}(p-p)} = 3/8$ (кривая 1) и $x_{\text{Cu}(p-p)} = 1/8$ (кривая 2). Интенсивность I как функция энергии связи E_B .

ной фазы (2) прослеживается лишь следовое присутствие меди.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано поведение гетерометаллических комплексов NTP $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$) при росте кристаллов из водных растворов. Выделены две фазы, образующиеся при росте кристаллов. Фаза, богатая медью, имеет тригональную структуру и близка к ранее изученному NTP-комплексу меди. Фаза, богатая никелем – моноклинная и по структуре близка к ранее изученному NTP-комплексу никеля.

2. Атомы меди в триклинной фазе легко замещаются атомами никеля с образованием кристаллов гетерометаллических комплексов, содержащих до 32.8% Ni. Возможность замещения атомов меди в моноклинной фазе на атомы никеля незначительна, поэтому моноклинная фаза содержит лишь следовые количества меди. В широкой области значений состава раствора образуются кристаллические продукты, содержащие обе фазы. При содержании меди в растворе свыше 1/4 преобладает триклинная фаза, а при содержании меди в растворе менее 1/4 – моноклинная.

3. Различия в структуре триклинной и моноклинной фаз приводят к тому, что для моноклинной фазы межатомные расстояния $M-L$ больше,

чем для триклинной, вследствие чего характер перекрывания электронных оболочек атомов отличается и вклад ковалентной составляющей в химическую связь $M-L$ для моноклинной фазы меньше, чем для триклинной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325.
2. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллогр. 2014. Т. 59. № 1. С. 71; Somov N.V., Chausov F.F. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. № 1. P. 66.
3. Кузнецов Ю.И. // Усп. хим. 2004. Т. 73. № 1. С. 79; Kuznetsov Yu.I. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 1. P. 75.
4. Ломова Н.В., Чаусов Ф.Ф., Шабанова И.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 975; Lomova N.V., Chausov F.F., Shabanova I.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. № 7. P. 884.
5. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллогр. 2015. Т. 60. № 2. С. 233; Somov N.V., Chausov F.F. // Crystallogr. Rep. 2015. V. 60. № 2. P. 210.
6. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В. // Кристаллогр. 2016. Т. 61. № 2. С. 238; Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V. // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 216.
7. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Холзиков А.В., Пonomарьов А.Г. // J. Electron Spectrosc. 2004. V. 137. P. 383.
8. Holmes W. // Anat. Rec. 1943. V. 86. № 2. P. 157.