

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии деталей машин, крепежных изделий, водопроводных труб, работающих в наружной атмосфере различных климатических районов и закрытых помещениях. Как известно, цинковое покрытие является анодным по отношению к черным металлам и защищает сталь от коррозии электрохимически при температурах до 700С, при более высоких температурах – механически. Интерес исследователей к использованию глицина в различных электрохимических системах обусловлен уникальностью его свойств и поведения в водных растворах [1]. В зависимости от кислотности раствора глицин сочетает в себе различные электроно-донорные, мостиковые (медиаторные) и буферные свойства. Биполярный характер ионов глицина в водных растворах обуславливает возможность адсорбции их как на положительно, так и на отрицательно заряженных поверхностях электрода [2]. Экспериментальная часть Методика проведения эксперимента приведена в работе [3]. Результаты и их обсуждение Известно, что глицин, обладая хорошо выраженной координативной способностью с ионами цинка (II), образует комплексные соединения $Zn\ Gly^+$ и $Zn\ (Gly)_2$. По данным В. С. Кублановского с сотр. [4], комплекс состава $Zn\ Gly^+$ образуется при $pH > 4,5$, а $Zn\ (Gly)_2$ при pH выше 6. Методом ЯМР13С нами было установлено, что в щелочных растворах образуются глицинатные комплексы цинка (II) хелатной структуры [5]. Анализ литературы по комплексообразованию [6,7] позволяет отметить, что если по составу комплексных соединений $Zn\ (II)$, как правило, существует единая точка зрения, то по их устойчивости имеются различные сведения. С целью уточнения констант устойчивости глицинатных комплексов цинка (II) был проведён следующий эксперимент. Образование глицинатных комплексов цинка (II) в данной работе изучали рН-метрическим методом. Экспериментальные данные о зависимости функции Бьеррума (β) от рН при различных концентрациях цинка (II) 0,05 , 0,1 моль/л и глицина 0,05 , 0,2 моль/л приведены в таблицах 1-2. Таблица 1 - Зависимость функции Бьеррума (β) от рН ($C_{Zn(II)} = 0,05$ моль/л, $C_{HGly} = 0,05$ моль/л) $C_{Zn(II)}\ C_{HGly}\ pH; \times 10^{-2}$ 0,05 0,05 4,36; 0,08 0,0496 0,0496 4,86; 4,02 0,0494 0,0494 5,07; 6,33 0,0492 0,0492 5,19; 8,43 0,0488 0,0488 5,35; 12,64 0,0484 0,0484 5,53; 16,85 0,0481 0,0481 5,69; 21,06 0,0475 0,0475 5,84; 27,38 0,0470 0,0470 5,99; 33,70 0,0466 0,0466 6,10; 38,97 0,0460 0,0460 6,28; 46,34 0,0455 0,0455 6,42; 52,66 0,0448 0,0448 6,59; 61,08 0,0441 0,0441 6,77; 70,56 0,0436 0,0436 6,79; 77,93 Титрование раствора сульфата цинка с глицином проводили 0,2633-молярным раствором гидроксида калия. В таблицах 1-2 использованы следующие обозначения: $C_{Zn(II)}$ - концентрация ионов цинка (II), моль/л; C_{HGly} - концентрация глицина, моль/л; β - функция Бьеррума. Таблица 2 -Зависимость функции Бьеррума (β) от рН ($C_{Zn(II)} = 0,1$ моль/л, $C_{HGly} = 0,2$ моль/л) $C_{Zn(II)}\ C_{HGly}\ pH; \times 10^{-2}$ 0,1 0,2 4,22; 0,03 0,0996 0,1992 4,30; 0,55 0,0987 0,1974 4,46; 1,75 0,0980 0,1960 4,57; 2,69 0,0973 0,1946 4,67; 3,69 0,0958 0,1916 4,88; 5,79 0,0943

0,1886 5,02; 7,95 0,0928 0,1857 5,16; 10,16 0,0911 0,1821 5,28; 12,90 0,0893
 0,1786 5,41; 15,80 0,0879 0,1754 5,51; 18,48 0,0853 0,1706 5,66; 22,64 0,0833
 0,1667 5,78; 26,33 0,0806 0,1613 5,94; 31,59 0,0781 0,1563 6,08; 36,86 0,0757
 0,1514 6,25; 42,23 0,0735 0,1471 6,39; 47,39 0,0714 0,1429 6,54; 52,66 0,0694
 0,1389 6,70; 57,92 0,0676 0,1351 6,86; 63,19 0,0658 0,1316 7,04; 68,45 0,0641
 0,1282 7,25; 73,72 0,0625 0,1250 7,47; 78,98 0,0616 0,1234 7,57; 81,62 0,0609
 0,1218 7,65; 84,57

Математическая обработка зависимостей (I) от pH позволила получить значения констант устойчивости (b) глицинатных комплексов цинка (II) (табл. 3).

Таблица 3 - Константы устойчивости глицинатных комплексов цинка (II).

Результаты математической обработки данных pH-метрического титрования

Стехиометрические соотношения lg b Состав комплексов Zn (II) HGly H+ цинка (II)

0 1 1 2,35 - 0 1 2 -7,53 - 1 1 2 -2,62 ± 0,08 Zn Gly+ 1 2 4 -5,87 ± 0,014 Zn(Gly)₂ В

таблице 3 значения lg b = 2,35 и lg b = -7,53 константы диссоциации протонированной формы глицина. Из полученных данных следует, что глицинатные комплексы цинка (II) относятся к малоустойчивым соединениям. Это связано с небольшим вкладом электронов d-подуровня в энергию связи центрального иона цинка (II) с лигандами. Невысокая устойчивость рассматриваемых комплексов отражается и на их электрохимическом поведении. Как было нами показано [8], электрохимическое восстановление глицинатных комплексов цинка (II) происходит при небольшом перенапряжении катодной реакции.