

УДК 544.634.076.326+620.193.013

Потенциометрическое исследование кислых коррозионных сред, содержащих катионы окислители

Я.Г. Авдеев,* и Т.Э. Андреева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Аннотация

Представлены данные об окислительно-восстановительных свойствах растворов минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) и их смесей ($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{HCl}+\text{H}_3\text{PO}_4$), содержащих катионы Fe(III) и Fe(II) суммарной концентрацией 0.1 М. Для этих систем в диапазоне температур 20–95°C методом потенциометрии платинового электрода измерены значения электродных потенциалов редокс пары Fe(III)/Fe(II) . В исследованных растворах полученные зависимости значений величины редокс потенциала систем от относительного содержания в них катионов Fe(III) и Fe(II) плохо описываются уравнением Нернста. Причиной наблюдаемого отклонения является неэквивалентное комплексообразование потенциалопределяющих частиц – катионов Fe(III) и Fe(II) с анионами, присутствующими в растворе вследствие диссоциации кислот. В такой системе активная концентрация катионов Fe(III) и Fe(II) изменяется не равноценно, что отражается на редокс потенциале системы. Отклонение окислительно-восстановительных свойств системы от нернстовской зависимости тем сильнее, чем выше комплексообразующая способность лигандов, генерируемых кислотой. Наибольшее отклонение экспериментально определенных значений величины электродного потенциала редокс пары Fe(III)/Fe(II) от рассчитанных с помощью уравнения Нернста на основании справочной величины стандартного электродного потенциала этой редокс пары ($E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}=0.771 \text{ В (25}^\circ\text{C)}$) наблюдается в средах, содержащих H_3PO_4 .

Ключевые слова: уравнение Нернста, потенциометрия, соляная кислота, серная кислота, фосфорная кислота, редокс пара Fe(III)/Fe(II) , хлорид железа (III), сульфат железа (III), фосфат железа (III), ингибиторы коррозии.

Поступила в редакцию 20.05.2025 г. После доработки 03.06.2025 г.; Принята к публикации 03.06.2025 г.

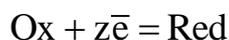
doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-109-121](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-109-121)

Введение

При промышленной эксплуатации различных водных технологических сред в условиях их контакта с металлическим оборудованием или изделиями происходит загрязнение таких жидкостей растворимыми продуктами коррозии, которые могут существенно менять их технологические свойства и коррозионность. Ярким примером, иллюстрирующим такую ситуацию, является загрязнение растворов минеральных кислот солями Fe(III) в случае их контакта со стальными конструкциями или изделиями, поверхность которых часто загрязнена твердыми продуктами их коррозии, состоящими из соединений Fe(II) и Fe(III) (FeOОН, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeCO₃ и др.) [1]. Присутствие в таких средах катионов Fe(III), являющихся сильными окислителями, не только меняет их коррозионность в отношении сталей, но и существенно снижает возможности эффективной ингибиторной защиты металла [2].

Важным параметром, характеризующим коррозионность сред, содержащих ионы окислители, является их окислительно-восстановительный потенциал (E). Чем выше его значение, тем большей потенциальной агрессивностью в отношении металлов обладает среда. Количественной характеристикой водных коррозионных сред в приведенных условиях, когда активные концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалоопределяющих частиц (a_{Ox} и a_{Red}) равны 1 моль/л, является стандартный электродный потенциал E° . Данные E° , относящиеся к температуре $t = 25^\circ\text{C}$, являются справочными величинами.

Связь редокс потенциала водной среды, содержащей потенциалоопределяющие частицы (Ox и Red), с их концентрацией для простейшей полуреакции



описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \alpha \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ – стандартный электродный потенциал редокс пары, a_{Ox} и a_{Red} – активные концентрации окислителя и восстановителя в растворе. Параметр $\alpha = 2.3RT/zF$, где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, z – число электронов, участвующих в редокс процессе, F – постоянная Фарадея. Сложность использования уравнения Нернста в этом виде, особенно при высоких концентрациях электролитов, заключается в том, что активность любого вида потенциалоопределяющих ионов в растворе обычно не связана с их концентрацией простой зависимостью. Найти активные концентрации незакомплексованных потенциалоопределяющих частиц в растворе можно, используя коэффициенты активности, рассчитываемые по уравнению Дебая-Хюккеля, и константы равновесия, характеризующие комплексные соединения потенциал определяющих частиц с компонентами раствора. Учитывая сложность обсуждаемых нами систем и

неопределенность их химического состава, решение такой задачи представляет определенные сложности.

С практической точки зрения для описания процессов, происходящих в растворах кислот, содержащих потенциалоопределяющие частицы, более приемлем реальный потенциал, который интерпретируется как потенциал окислительно-восстановительной системы, установившийся в конкретном растворе при равенстве исходной концентрации окисленной и восстановленной форм потенциалоопределяющих ионов без учета поправок на процесс комплексообразования, гидролиза и др. [3]. Если в системе отсутствуют такие процессы, то при одинаковой t значения реального и стандартного редокс потенциалов совпадают. Реальный потенциал наиболее удобен при качественной трактовке экспериментальных данных, связанных с процессами комплексообразования потенциалоопределяющих ионов.

В растворах минеральных кислот, содержащих редокс пару окислитель (катион металла) и его восстановленная форма, значения электродных потенциалов E° , при равенстве аналитического содержания окисленной и восстановленной форм потенциалоопределяющих ионов, могут быть существенно ниже справочных значений, в зависимости от природы кислоты [3–6]. Такой эффект наиболее наглядно иллюстрируют редокс пары Fe(III)/Fe(II) и Ce(IV)/Ce(III) (Таблица 1).

Таблица 1. Стационарный потенциал $E_{\text{Ox/Red}}$ платинового электрода в различных 1 N кислотах ($t = 25^\circ\text{C}$) при $C_{\text{Ox}} = C_{\text{Red}}$.

Кислота	$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}, \text{В}$ ($C_{\text{кислоты}} = 1 \text{ N}$) [7]	$E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}, \text{В}$ ($\text{pH} = 1$) [8]
HClO ₄	0.78	1.70
HNO ₃	0.77	1.61
H ₂ SO ₄	0.68	1.44
HCl	0.67	1.28
H ₃ PO ₄	0.59	–
HF	0.55	–
–	0.770±0.002 [9]	1.72 [10]

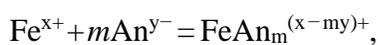
Снижение потенциалов редокс пар $\text{Me}^{(x+1)+}/\text{Me}^{x+}$ при увеличении концентрации кислот считают результатом неэквивалентного комплексообразования двух потенциалоопределяющих частиц с анионами, присутствующими в растворе вследствие диссоциации кислоты. В результате активная концентрация обеих форм потенциалоопределяющих частиц в растворе изменяется не равноценно. При этом окисленная форма потенциалоопределяющих катионов должна лучше связываться анионами в комплексные соединения, чем их восстановленная форма [8]. В случае

редокс пары Fe(III)/Fe(II) различие в константах нестойкости некоторых комплексных соединений, формируемых катионами Fe(III) и Fe(II) в водных средах наглядно иллюстрируют данные, приводимые в Таблице 2.

Таблица 2. Значения констант нестойкости (pK_{i1}^*) комплексов Fe(III) и Fe(II) с некоторыми неорганическими лигандами ($t = 20-30^\circ\text{C}$).

Лиганды	pK_{i1}	$pK_{i1,2}$	pK_{i1-3}	pK_{i1-4}	pK_{i1-5}	pK_{i1-6}	Литература
Fe(III)							
SO ₄ ²⁻	4.18	7.4	–	–	–	–	[11]
	4.02	5.38	–	–	–	–	[12]
HSO ₄ ⁻	2.48	–	–	–	–	–	[13]
Cl ⁻	1.45	2.10	1.10	-0.85	–	–	[11]
	1.52	2.22	-	–	–	–	[14]
	1.48	2.13	1.13	–	–	–	[15]
HPO ₄ ²⁻	9.75	–	–	–	–	–	[11]
H ₂ PO ₄ ⁻	3.5	–	–	9.15	–	–	[11]
Fe(II)							
SO ₄ ²⁻	2.30	–	–	–	–	–	[11]
	2.25	–	–	–	–	–	[12, 13]
Cl ⁻	0.36	0.40	–	–	–	–	[11]
H ₂ PO ₄ ⁻	1.0	2.7	–	–	–	–	[16]

$$* pK_{i1-m} = -\lg K_{i1-m},$$



$$K_{i1-m} = \frac{[\text{Fe}^{x+}] \cdot [\text{An}^{y-}]^m}{[\text{FeAn}_m^{(x-my)+}]},$$

где Fe^{x+} – катион железа с зарядом x+, An^{y-} – анион с зарядом y-.

Снижение окислительной способности редокс пары Me^{(x+1)+}/Me^{x+} в средах, содержащих кислоты, количественно выражается в уменьшении значений величины их реального редокс потенциала в сравнении со справочной величиной стандартного электродного потенциала этой редокс пары. Этот эффект подтверждается не только потенциометрическими исследованиями, но и данными циклической вольтамперометрии [17–19]. Остается открытым вопрос, насколько в исследуемых системах следует ожидать формального выполнения уравнения Нернста, когда

сохраняется линейная зависимость редокс потенциала системы от логарифма отношения активных концентраций потенциалопределяющих частиц.

Представляется целесообразным для растворов минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) и их смесей ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$), содержащих соли Fe(III) и Fe(II) , методом потенциометрии платинового электрода изучить зависимость редокс потенциала этих водных сред от относительного содержания в них катионов Fe(III) и Fe(II) . Сразу оговоримся, что в нашем исследовании вместо активных концентраций потенциалопределяющих частиц нами будут использоваться их аналитические концентрации. Такой подход не совсем строгий в теоретическом плане, но позволит нам получить важные практические сведения об окислительных свойствах рассматриваемых водных систем. Выбор метода потенциометрии для решения поставленных задач определяется технической простотой его реализации и широким практическим его применением для изучения процессов комплексообразования в водных системах, содержащих катионы Fe(III) и Fe(II) [20–26]. Полученные при выполнении этого исследования данные имеют важное практическое значение.

Известно, что защитное действие ингибиторов коррозии сталей в кислых средах, содержащих соли Fe(III) , существенно зависит от их окислительной способности [2]. В свою очередь, окислительная способность такой коррозионной системы определяется совместным наличием в ней катионов Fe(III) и Fe(II) . Для обеспечения высокого защитного действия ингибитора в коррозионной среде нужно понимать, как повлияет на окислительные свойства растворов кислот изменение в них соотношения содержания солей Fe(III) и Fe(II) .

Методика эксперимента

Для приготовления растворов использовали кислоты марки «х.ч.» (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl) и дистиллированную воду. Растворы кислот, содержащие соли Fe(III) , получали реакцией Fe(OH)_3 , осажденного NaOH (х.ч.) из раствора FeCl_3 , с избытком соответствующей кислоты. Для приготовления раствора хлорида Fe(III) использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.). Растворы H_2SO_4 , содержащие сульфат Fe(II) , готовили из $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Из-за технических сложностей получения растворов остальных кислот, содержащих соответствующие соли Fe(II) , пригодных для потенциометрических исследований их заменяли растворами кислот, содержащими эквивалентную концентрацию FeSO_4 . При таком подходе неучтенное содержание SO_4^{2-} максимально достигало по 4.8% от общей концентрации анионов в растворе, что позволило нам пренебречь этим фактом в дальнейших обсуждениях.

Потенциометрические исследования выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. Точность поддержания температуры в ячейке $\pm 1^\circ\text{C}$. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платина (1.5 см^2), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения определяли при помощи

потенциостата ПИ-50. Рабочие растворы перед опытом (30 мин) и во время его деаэрировали аргоном (х.ч.). Потенциал платинового электрода в рабочем растворе измеряли через 30 мин после установления в ячейке заданной температуры. При таком режиме измерения потенциал рабочего электрода сохранял свое значение неизменным, как минимум, последние 20 мин. Все электродные потенциалы в статье приводятся относительно стандартного водородного электрода.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Теоретическая зависимость потенциала Pt-электрода для водного раствора, содержащего катионы Fe(III) и Fe(II), от соотношения их концентрации построена исходя из уравнения Нернста, а также справочных характеристик редокс пары Fe(III)/Fe(II) [27]: $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.771 \text{ В (} 25^{\circ}\text{C)}$ и $dE^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} / dT = 0.00119 \text{ В/К}$ (Рисунок 1). Экспериментальные значения потенциалов Pt-электрода в 2 М H₂SO₄, 2 М HCl, 2 М H₃PO₄, 1 М H₂SO₄+1 М H₃PO₄, 1 М HCl+1 М H₃PO₄, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), существенно ниже, что является результатом образования комплексов катионов Fe(III) с анионами кислотных остатков. Максимальные значения потенциала Pt-электрода, при прочих равных условиях, характерны для 2 М H₂SO₄ и 2 М HCl. Более низкие их значения наблюдаются в 1 М H₂SO₄+1 М H₃PO₄ и 1 М HCl+1 М H₃PO₄. Минимальные величины потенциала Pt-электрода получены для 2 М H₃PO₄. Такой результат хорошо согласуется со значениями констант неустойчивости комплексов Fe(III) (Таблица 2). Самые прочные комплексы характерны для фосфатных комплексов Fe(III), поэтому в их присутствии снижение потенциала Pt-электрода наиболее существенно.

Для 2 М H₂SO₄ и 2 М HCl, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), зависимость потенциала Pt-электрода от $\lg \frac{C_{\text{Fe(III)}}}{C_{\text{Fe(II)}}$ близка к линейной (Рисунок 1). Для обеих сред

значения потенциала Pt-электрода, характеризующие систему при $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}}$, ниже теоретических значений. Также наблюдается отклонение параметра α от значений, определяемых уравнением Нернста, хотя он для 2 М H₂SO₄ ближе к теории, чем в 2 М HCl (Таблица 3).

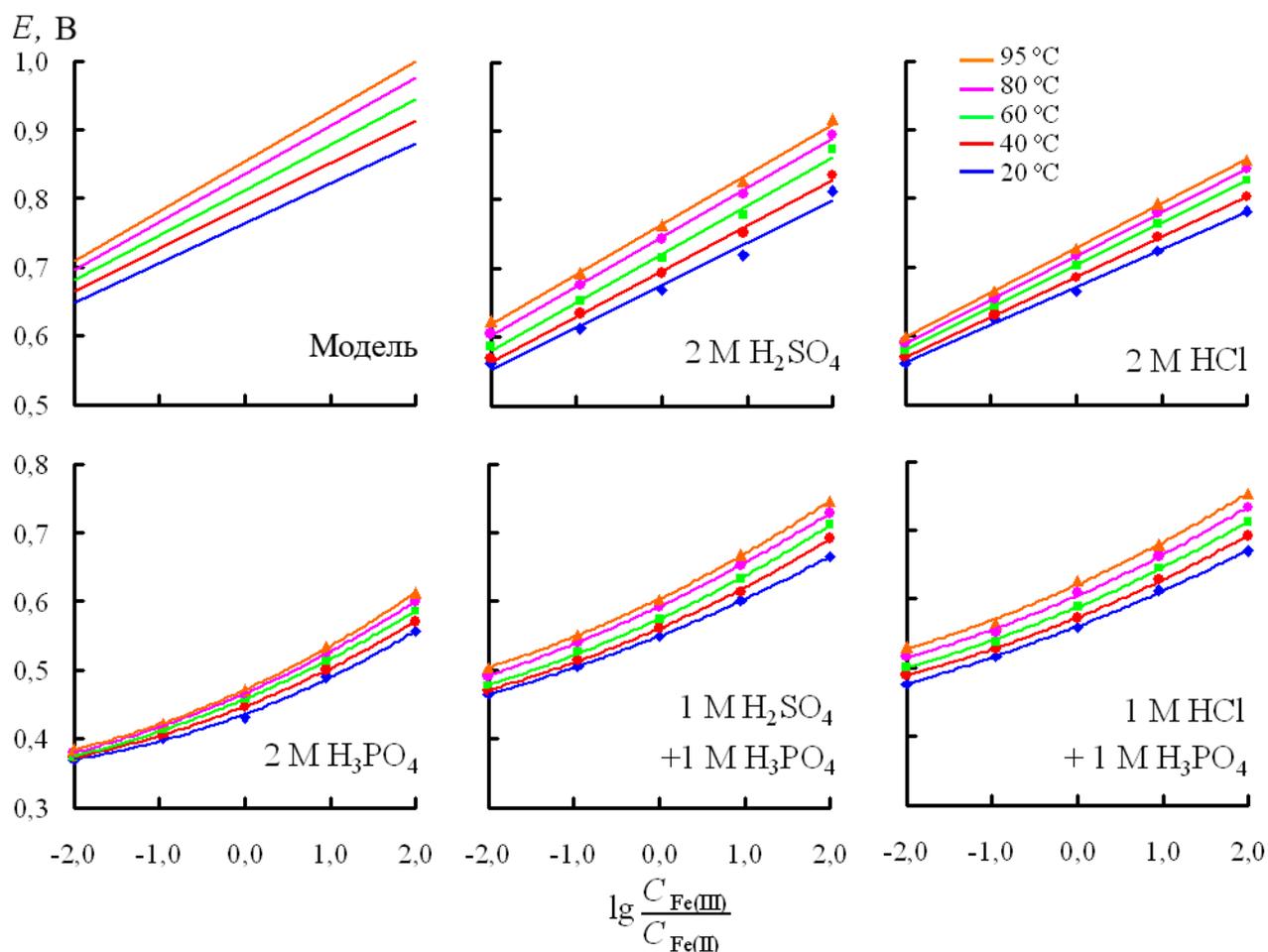


Рисунок 1. Потенциалы платинового электрода в деаэрированных аргоном 2 М кислых растворах, содержащих 0.1 М смеси катионов Fe(III)+Fe(II), в зависимости от соотношения концентраций Fe(III)/Fe(II).

Таблица 3. Значения параметров $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ и α уравнения Нернста для Pt-электрода в 2 М H₂SO₄ и 2 М HCl, суммарно содержащих 0.10 М катионов Fe(III) и Fe(II).

$t, ^\circ\text{C}$	Расчетные значения		2 М H ₂ SO ₄		2 М HCl	
	$E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$	α	$E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$	α	$E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$	α
20	0.765	0.058	0.675	0.062	0.672	0.055
40	0.789	0.062	0.697	0.066	0.687	0.059
60	0.813	0.066	0.721	0.070	0.703	0.062
80	0.836	0.070	0.746	0.072	0.717	0.063
95	0.854	0.073	0.765	0.073	0.728	0.065

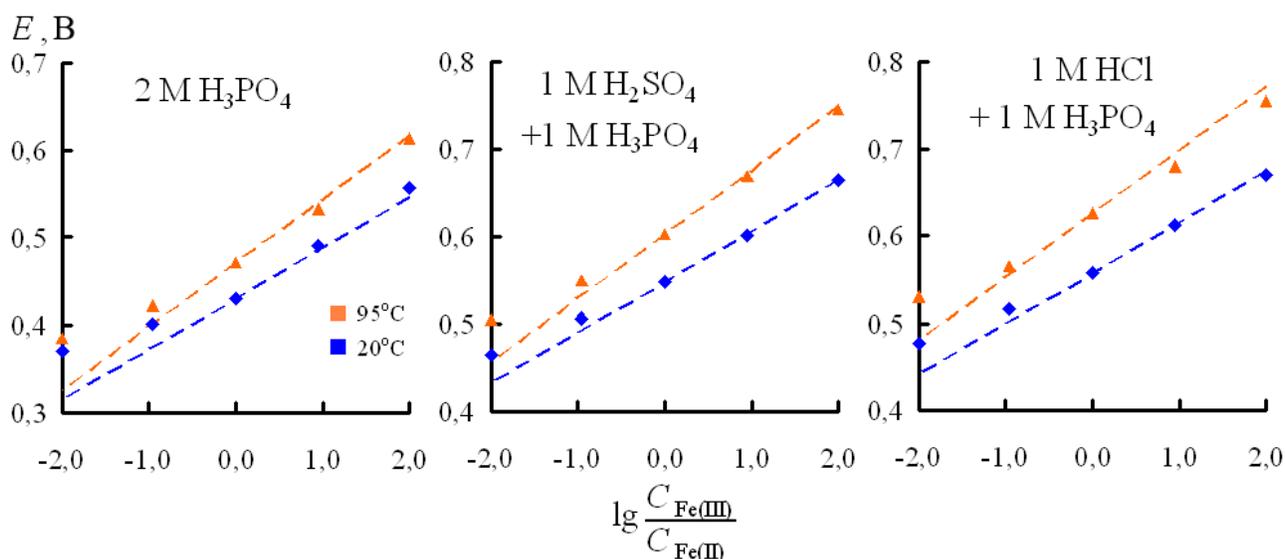


Рисунок 2. Потенциалы платинового электрода в деаэрированных аргоном 2 М растворах кислот (20 и 95°C), содержащих 0.1 М смеси катионов Fe(III)+Fe(II), в зависимости от соотношения концентраций Fe(III)/Fe(II). Экспериментальные данные (точки) и расчетные результаты (линии).

В растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), редокс потенциал систем плохо описывается уравнением Нернста. Причины наблюдаемого отклонения являются результатом неэквивалентного комплексообразования потенциалопределяющих частиц – катионов Fe(III) и Fe(II) с анионами, присутствующими в растворе вследствие диссоциации кислоты. В такой системе активная концентрация катионов Fe(III) и Fe(II) изменяется не равноценно. Отклонение окислительно-восстановительных свойств системы от нернстовской зависимости тем выше, чем выше комплексообразующая способность лигандов, генерируемых кислотой.

Полученный результат интересен не только в теоретическом плане, но и в практическом. Ранее нами показано [2], что во многом уникальным свойством смесевых ингибиторов на основе производных триазола является их способность эффективно замедлять коррозию низкоуглеродистых сталей в растворах кислот, содержащих соли Fe(III). Важно, что эффективность защиты сталей в этих средах ингибиторами коррозии сильно зависит от их окислительной способности, которая должна быть существенно снижена присутствием в растворе анионов кислот, связывающих Fe(III) в комплексные соединения. Результаты наших исследований показывают, что наличие фосфат анионов в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), приводит к наиболее эффективному, среди исследованных нами анионов, связыванию Fe(III) в комплексные соединения. Это обеспечивает наиболее сильное снижение редокс потенциала системы, характеризуемое $E^{\circ}_{Fe(III)/Fe(II)}$ при $C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)}$. Однако неравноценность связывания потенциалопределяющих частиц фосфат

анионами в комплексные соединения приводит к нарушению нернстовской зависимости потенциала от относительного содержания катионов Fe(III) и Fe(II). Здесь наиболее неожиданным результатом является уменьшение эффекта понижения фосфат анионами потенциала редокс пары Fe(III)/Fe(II), содержащей низкие концентрации Fe(III), в случае накопления относительно высоких концентраций солей Fe(II). Не вызывает сомнений, что учет возможностей таких эффектов важен для практики применения ингибиторной защиты кислых сред, содержащих соли Fe(III).

Результаты исследования показывают сложность прогнозирования окислительных свойств растворов кислот, содержащих соли Fe(III). Формальное описание свойств таких систем с учетом уравнения Нернста может давать существенные отклонения их E от реальных значений. Более корректное решение данной задачи возможно при учете всех возможных взаимодействий потенциалопределяющих ионов с компонентами растворов кислот. Однако, такая задача крайне сложная, поскольку число таких взаимодействий довольно большое и, во многом, определяется составом кислотной среды. Наиболее простым, с практической точки зрения, решением такой задачи является непосредственное потенциометрическое измерение редокс потенциала рассматриваемой системы.

Выводы

1. В растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), редокс потенциал пары Fe(III)/Fe(II) существенно ниже теоретических значений, формально рассчитанных по уравнению Нернста на основании справочной величины стандартного $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ и ее зависимости от температуры. При этом, в 2 М H₂SO₄ и 2 М HCl зависимость потенциала систем от логарифма относительной концентрации Fe(III) и Fe(II) близка к линейной. В 2 М H₃PO₄, 1 М H₃PO₄+1 М H₂SO₄ и 1 М H₃PO₄+1 М HCl такая зависимость отклоняется от линейного характера.
2. Причиной невыполнения уравнения Нернста в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III) и Fe(II), является неэквивалентное комплексообразование потенциалопределяющих частиц – катионов Fe(III) и Fe(II) с компонентами раствора.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, Iron oxide and oxyhydroxide phases formed on steel surfaces and their dissolution in acidic media. Review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 2, 366–409. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-2-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-2-1)

2. Ya.G. Avdeev and Yu.I. Kuznetsov, Effect of iron(III) salts on steel corrosion in acid solutions. A review, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1069–1109. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-15)
3. В.А. Захаров, О.А. Сонгина и Г.Б. Бектурова, Реальные потенциалы окислительно-восстановительных систем. (Обзор), *Журн. аналит. химии*, 1976, **31**, № 11, 2212–2221.
4. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva and Yu.I. Kuznetsov, A potentiometric study of an $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system containing Fe(III) and Fe(II) cations, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 3, 366–375. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-7)
5. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and Yu.I. Kuznetsov, Effect of anionic composition of solutions of mineral acids containing Fe(III) on their oxidizing properties, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 1, 139–149. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-1-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-12)
6. A. Paulenova, S.E. Creager, J.D. Navratil and Y. Wei, Redox potentials and kinetics of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox reaction and solubility of cerium sulfates in sulfuric acid solutions, *J. Power Sources*, 2002, **109**, no. 2, 431–438. doi: [10.1016/S0378-7753\(02\)00109-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00109-X)
7. А.В. Кузин, И.Г. Горичев и Ю.А. Лайнер, Особенности стимулирующего действия фосфат-ионов на кинетику растворения оксидов железа в кислой среде, *Металлы*, 2013, № 5, 24–29.
8. J. Burgess, 7 – Redox potentials, in *Ions in Solution*, Ed. J. Burgess, Woodhead Publishing, 1999, 93–105. doi: [10.1533/9781782420569.93](https://doi.org/10.1533/9781782420569.93)
9. D.O. Whittemore and D. Langmuir, Standard electrode potential of $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ from 5–35°C, *J. Chem. Eng. Data*, 1972, **17**, no. 3, 288–290. doi: [10.1021/jc60054a002](https://doi.org/10.1021/jc60054a002)
10. S.G. Bratsch, Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, no. 1, 1–21. doi: [10.1063/1.555839](https://doi.org/10.1063/1.555839)
11. Ю.Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*, Химия, Москва, 1971, 255–265.
12. J.M. Casas, G. Crisóstomo and L. Cifuentes, Speciation of the Fe(II)–Fe(III)– $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system at 25 and 50°C, *Hydrometallurgy*, 2005, **80**, no. 4, 254–264. doi: [10.1016/j.hydromet.2005.07.012](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.012)
13. G. Yue, L. Zhao, O.G. Olvera and E. Asselin, Speciation of the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--FeSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system and development of an expression to predict the redox potential of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ couple up to 150°C, *Hydrometallurgy*, 2014, **147–148**, 196–209. doi: [10.1016/j.hydromet.2014.05.008](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.008)
14. X. Zhu, D.K. Nordstrom, R.B. McCleskey, R. Wang and X. Lu, Thermodynamic properties in the Fe(II)–Fe(III)–As(V)– $\text{HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and Fe(II)–Fe(III)–As(V)– $\text{HCl--H}_2\text{O}$ systems from 5 to 90°C, *Chemical Geology*, 2017, **460**, 37–45. doi: [10.1016/j.chemgeo.2017.04.010](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.04.010)

15. H. Majima and Y. Awakura, Water and Solute Activities of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{HCl--FeCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ Solution Systems: Part I. Activities of Water, *Metallurgical Transactions B*, 1985, **16**, 433–439. doi: [10.1007/BF02654841](https://doi.org/10.1007/BF02654841)
16. А.В. Кузин, И.Г. Горичев, В.А. Шелонцев, А.Н. Кузьменко, О.Н. Плахотная и Л.В. Овсянникова, Роль комплексообразования при растворении оксидов железа в ортофосфорной кислоте, *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, 2021, **62**, № 6, 515–522.
17. B. Belqat, A. Laghzizil, K. Elkacimi, A. Bouhaouss and S. Belcadi, Fluoride effect on the electrochemical behaviour of the Fe(III)/Fe(II) system in $\text{H}_3\text{PO}_4\text{+H}_2\text{O+HF}$, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **105**, 1–5. doi: [10.1016/S0022-1139\(00\)00256-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00256-6)
18. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and E.N. Yurasova, A study of the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O--Fe(III)}$ system by cyclic voltammetry, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, **8**, no. 2, 411–421. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-2-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-18)
19. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva, A.V. Panova and Yu.I. Kuznetsov, Cyclic voltammetric study of the $\text{HCl--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O--Fe(III)}$ system, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 538–549. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-2-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-9)
20. L. Michaelis and E. Friedheim, Potentiometric studies on complex iron systems, *J. Biol. Chem.*, 1931, **91**, no. 1, 343–353. doi: [10.1016/S0021-9258\(18\)76618-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)76618-0)
21. M.M. El Jamal, Experimental E-pH diagrams of Fe(III)/Fe(II) system in presence of variable concentration of different ligands, *J. Chem. Technol. Metall.*, 2008, **43**, no. 1, 129–138.
22. М.М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов, М.А. Исмаилова и Э.Ф. Файзуллаев, Координационные соединения железа с анионами одноосновных органических кислот. Модели процессов их образования, *Журн. неорг. химии*, 2013, **58**, № 6, 813–818.
23. М.М. Рахимова, Н.З. Юсупов, К.Дж. Суяров, К.Г. Хасанова и Ш. Бекбудова, Сукцинатные координационные соединения железа, модели процессов их образования, *Журн. неорг. химии*, 2013, **58**, № 8, 1090–1094.
24. М.М. Рахимова, *Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах*, Автореф. дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.04, 02.00.01, Москва: ИХР РАН, 2013, 34 с.
25. J.-Y. Lee, J.Y. Oh, K.Y. Putri, M.H. Baik and J.-I. Yun, Redox behaviors of Fe(II/III) and U(IV/VI) studied in synthetic water and KURT groundwater by potentiometry and spectroscopy, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2017, **312**, 221–231. doi: [10.1007/s10967-017-5233-y](https://doi.org/10.1007/s10967-017-5233-y)
26. I. Guzman, S.J. Thorpe and V.G. Papangelakis, Redox potential measurements in the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--FeSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ system at high temperature using an Ir electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, **799**, 399–405. doi: [10.1016/j.jelechem.2017.06.036](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.036)

27. *Techniques of electrochemistry: Electrode Processes. V. 1.*, Eds.: E. Yeager and A.J. Salkind, Published by John Wiley & Sons Inc, New York, 1972, 592pp.

Potentiometric study of acidic corrosive environments containing oxidative cations

Ya.G. Avdeev,* and T.E. Andreeva

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

*E-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Abstract

The article presents data on the redox properties of solutions of mineral acids (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) and their mixtures ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$) containing Fe(III) and Fe(II) cations with a total concentration of 0.1 M. For these systems, the values of the electrode potentials of the Fe(III)/Fe(II) redox couple were measured in the temperature range of 20–95°C using potentiometry on a platinum electrode. The redox potentials of systems in the solutions in question are poorly described by the Nernst equation. The observed deviations result from the non-equivalent complexation of potential-determining species, namely Fe(III) and Fe(II) cations, with anions present in a solution due to dissociation of the acids. The active concentrations of Fe(III) and Fe(II) cations in these systems change non-equally, which affects the redox potential of a system. The deviation of a system's redox properties from the Nernst equation is the stronger the higher the complexing ability of the ligands formed from the acid. The greatest deviation of the experimentally determined values of the electrode potential of the Fe(III)/Fe(II) redox couple from those calculated using the Nernst equation based on the reference value of the standard electrode potential of this redox couple ($E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0.771 \text{ V}$ (25°C)) is observed in environments containing H_3PO_4 .

Keywords: *Nernst equation, potentiometry, hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, redox couple Fe(III)/Fe(II) , iron (III) chloride, iron (III) sulfate, iron (III) phosphate, corrosion inhibitors.*