

УДК 620.197.3

Особенности адсорбции и защиты меди и цинка производными малоновой кислоты в нейтральном хлоридном растворе

И.А. Кузнецов, М.О. Агафонкина* и Н.П. Андреева

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

**E-mail: agafonkina@inbox.ru*

Абстракт

В статье проведена сравнительная оценка адсорбционных, защитных и пассивирующих свойств алкилпроизводных (C_0 , C_2 , C_4 , C_7 и C_9) натриевых солей малоновой кислоты на меди и цинке в нейтральных хлоридных растворах и боратном буферном растворе pH 7,4. Значения свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a,max}^0$) и защитного эффекта ΔE на исследованных металлах возрастают в зависимости от числа углеродных атомов в алкильном заместителе производного малоната натрия. Для малоната натрия на меди в боратном буфере при $E=0,0$ В ($-\Delta G_{a,max}^0$) составляет 47,7 кДж/моль, а на цинке при $E=0,2$ В ($-\Delta G_{a,max}^0$) = 38,7 кДж/моль. При коррозионных исследованиях получена обратная зависимость длины алкильного заместителя в структуре производного малоната натрия и степени защиты цинка в 0,01 моль/л хлоридном водном растворе в течение 7 суток. В отличие от цинка, для меди такая зависимость прямая. Так, для меди с увеличением гидрофобности соединения растет степень защиты алкилмалонатом натрия в 0,01 моль/л растворе хлорида натрия. Для малоната натрия степень защиты меди равна 57%, а цинка 17%. У цинка, наоборот, степень защиты для C_9 -заместителя ниже и составляет 35%, чем для C_2 -заместителя (56%).

Ключевые слова: локальная депассивация, медь, цинк, свободная энергия адсорбции, соли дикарбоновых кислот, степень защиты.

Поступила в редакцию 11.03.2026 г.; После доработки 19.03.2026 г.; Принята к публикации 19.03.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-1-55-68](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-1-55-68)

Введение

Интерес исследователей к изучению и совершенствованию методов противокоррозионной защиты металлов и сплавов обусловлен огромным ущербом, наносимым коррозией в технологическом и экономическом плане [1]. Не менее

опасным является ухудшение экологической ситуации, вызванной попаданием в окружающую среду продуктов коррозии [2] или токсичных реагентов, появившихся в ней вследствие коррозии оборудования или трубопроводов [3]. Использование ингибиторов коррозии (ИК), т.е. химических соединений или их смесей, добавление которых в систему замедляет и даже подавляет коррозию металла без существенного изменения содержания в ней коррозионных компонентов среды, является одним из самых эффективных способов борьбы с коррозией.

Среди ИК важное место занимают органические соединения, способные образовывать с катионами защищаемого металла труднорастворимые в воде соединения [4–7]. В результате их взаимодействия с поверхностью на ней часто образуются ультратонкие (толщиной $d \leq 10$ нм) защитные пленки, устойчивые к воздействию коррозионной среды (влажная атмосфера, водные растворы солей и даже некоторых кислот). Они могут применяться как самостоятельные средства борьбы с коррозией металлов, а также в совокупности с маслами, катодной защитой, лакокрасочными и конверсионными покрытиями [4–12].

Важнейшим классом ИК являются гетероциклические соединения, интерес к которым не пропадает более 80 лет [13]. Однако за последние два десятилетия были уточнены особенности механизма защитного действия гетероциклических соединений на поверхности металла. Также расширился сам ассортимент ИК и круг защищаемых ими металлов или сплавов. Появилась возможность синтезировать новые эффективные ИК и исследовать новейшие методы ингибиторной защиты различных металлов.

Одним из необходимых условий синтеза ИК является целенаправленное получение соединения, способного обладать высокими защитными свойствами. Это становится возможным благодаря достоверной зависимости коэффициента торможения растворения металла $\gamma_{ан}$ от σ_I – индукционной константы заместителя R в молекуле ИК.

На основе знаний о производных имидазолов наиболее известным ИК является бензимидазол (БИ), pK_a которого при 25°C в воде 13,2 и 5,53 [14].

Этот ИК обладает защитными свойствами в кислых, нейтральных и щелочных средах, особенно по отношению к меди и цинку, с катионами которого он образует довольно устойчивые комплексные соединения [15]. БИ и его замещенные известны и как ИК общей [16, 17] и селективной коррозии латуней в водных растворах [18]. Однако более распространенным в практике противокоррозионной защиты является 2-меркапто-БИ (2-МБИ), который эффективней БИ защищает медь и ее сплавы [19, 20]. В щелочных средах 2-МБИ становится анионом 2-МБИ^- и 2-МБИ^{2-} , в котором один заряд локализован на атоме серы, а второй – в азольном кольце. Это делает его весьма адсорбционно способным, в том числе на золоте и серебре, с которым при повышенной температуре он образует комплексные соединения $\text{Ag}^+ \text{-} 2\text{-МБИ}^-$ [19].

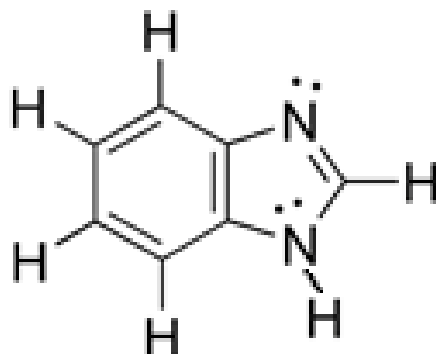


Рисунок 1. Структурная формула бензимидазола.

Такие высокие защитные свойства 2-МБИ легли в основу синтеза его замещенных для защиты ими различных металлов от коррозии. В работах [21, 22] показано, что коэффициент торможения растворения металла $\gamma_{\text{ан}} = i_0 / i_{\text{ин}}$ (где i_0 и $i_{\text{ин}}$ – плотность анодного тока в 0,5 моль/л $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ без и с добавкой ИК для меди 0,5 ммоль/л, а цинка – 1 ммоль/л) при постоянном потенциале $E = 0,14$ В (Cu) и $-1,0$ В (Zn) для 19 исследованных 2-замещенных БИ адекватно описывается уравнениями:

$$\text{Для меди:} \quad \lg \gamma_{\text{ан}} = 0,650 + 2,319 \sigma_1 \quad r = 0,97, \quad (1a)$$

$$\text{Для цинка:} \quad \lg \gamma_{\text{ан}} = 1,189 - 1,468 \sigma_1 \quad r = 0,98, \quad (1б)$$

где r – коэффициент корреляции.

Аналогичная зависимость была получена при обработке прямых коррозионных испытаний, в которых определялась минимальная концентрация ингибитора ($C_{\text{защ}}$), обеспечивающая полное подавление коррозии металлов в том же фосфатном растворе в течение 10 суток:

$$\text{Для меди:} \quad \lg C_{\text{защ}} = -2,546 - 2,212 \sigma_1 \quad r = 0,92, \quad (2a)$$

$$\text{Для цинка:} \quad \lg C_{\text{защ}} = -2,654 + 3,298 \sigma_1 \quad r = 0,91, \quad (2б)$$

Из рассмотрения этих уравнений следует, что введение электронодонорных R усиливают защиту цинка, а электроноакцепторных – меди.

Аналогичные закономерности наблюдали в работе [23] при защите этих металлов 2-замещенными 5(6)-нитро-БИ и получили следующую зависимость (Рисунок 2):

$$\text{Для меди:} \quad \lg \gamma_{\text{ан}} = 0,78 + 1,90 \sigma_1 \quad r = 0,99, \quad (3a)$$

$$\text{Для цинка:} \quad \lg \gamma_{\text{ан}} = 1,15 - 1,14 \sigma_1 \quad r = 0,98, \quad (3б)$$

Как и следовало ожидать, 5(6)-нитро-БИ заметно эффективней, чем сам БИ защищает медь, но слабее – цинк. Противоположный характер влияния R на эффективность ИК обеих реакционных серий в защите меди и цинка обусловлен различной способностью исследуемых металлов к образованию σ - и π -связей в их комплексах. Для устойчивости комплексов меди наиболее важно усиление π -связи, в то время как упрочнение σ -связи стабилизирует цинковый комплекс.

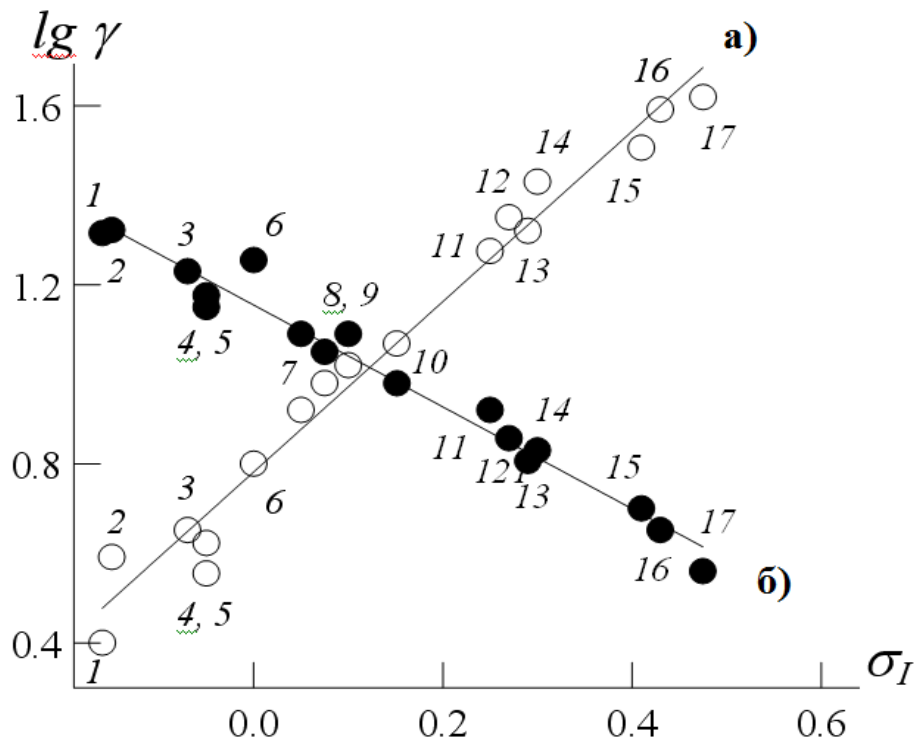


Рисунок 2. Зависимость $\lg \gamma$ от σ_I , полученная для меди (а) и цинка (б) в 0,5 М растворе $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии 5(6)-нитро-2-замещенных БИ с $C_{\text{ин}} = 0,5$ ммоль/л (а) и 1,0 ммоль/л (б) при $\text{pH} 11,7$ и $E = 0,14$ В (а), а также $E = -1,0$ В (б): 1 – OH; 2 – COO^- ; 3 – C_3H_7 ; 4 – CH_3 ; 5 – C_2H_5 ; 6 – H; 7 – CH_2OH ; 8 – C_6H_5 ; 9 – NH_2 ; 10 – NHC_2H_5 ; 11 – SH; 12 – OC_2H_5 ; 13 – COCH_3 ; 14 – OCH_3 ; 15 – CCl_3 ; 16 – CF_3 ; 17 – Cl.

В настоящей работе исследованы адсорбционные, пассивирующие и защитные действия алкильных производных малоновой кислоты на меди и цинке в нейтральных хлоридных растворах. Проведено сравнение величин свободной энергии адсорбции и защитного эффекта на разных металлах. Выявлена зависимость числа углеродных атомов в заместителе у производного малоната натрия и степени защиты металла в хлоридном растворе.

Материалы и методы

Изучение анодного поведения солей дикарбоксилатов проводили в боратном буферном растворе (ббр) pH 7,4, приготовленном на дистиллированной воде. В качестве ИК исследованы натриевые соли алкилмалоновых кислот $\text{NaOOC-CH(Alk)-COONa}$ с различным числом атомов С в алкиле $n=2, 4, 7$ и 9. Растворы ИК готовили в ббр нейтрализацией соответствующих кислот гидроксидом натрия.

Способность ИК снижать токи активного растворения или способствовать самопроизвольной пассивации меди и цинка изучали потенциодинамическим методом при снятии анодных поляризационных кривых. Эксперимент проводили на электродах из цинка марки Ц0 (ГОСТ 3640–94) и меди М1 (ГОСТ 859–2014).

Анодные поляризационные кривые снимали на компьютеризированном потенциостате IPC-PRO MF (Россия). Для этого электрод помещали в электрохимическую ячейку с разделенными электродными пространствами. Рабочий электрод перед опытом зачищали на наждачных бумагах различной зернистости с финальной P1000, после чего обезжиривали ацетоном. Вспомогательный электрод – пирографит.

Поляризационные исследования проводили при предварительном катодном восстановлении электрода. Для удаления оксидной пленки, образованной на воздухе, проводили катодную поляризацию электрода в хлоридсодержащем ббр pH 7,4 при $E=-0,9$ В (для Zn) и при $E=-0,6$ В (для Cu) в течение 900 сек, затем потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$, через 900 сек вводили исследуемые ИК. После установления нового $E_{\text{кор}}$ снимали поляризационные кривые со скоростью развертки потенциала 0,2 мВ/с. Потенциал питтингообразования ($E_{\text{пт}}$) определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с последующей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ равна $\pm 0,01$ В. Защитный эффект ИК на металле оценивали по разности между $E_{\text{пт}}$ в фоновом растворе и в растворе с добавлением ИК, т.е. $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$.

Исследования адсорбции на окисленной поверхности металлов проводили на ручном эллипсометре RR2000 в электрохимической ячейке, которая одновременно позволяет поддерживать заданный потенциал электрода E от потенциостата и измерять эллипсометрический угол Δ . Потенциалы E электрода в растворе измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, в статье их величины приведены в пересчете на стандартный водородный электрод. Перед исследованием цинковый электрод восстанавливали при $E=-0,9$ В в течение 15 мин, а медный при $E=-0,6$ В в течение 30 мин. После этого скачком переводили потенциал в анодную область $E=0,2$ В для цинка и $E=0,0$ В для меди. Время окисления электрода составляет 90–150 минут.

Чтобы получить изотерму адсорбции аниона ИК, в ячейку с ббр pH 7,4 добавляли порциями раствор изучаемого ИК. Для каждой $C_{ин}$ угол Δ уменьшался во времени и через 60–90 мин переставал меняться. Таким образом, определяли разницу углов $(-\delta\Delta)=\Delta - \Delta_0$ для построения изотермы адсорбции. Значение $C_{ин}$, при которой угол Δ начинает меняться, соответствует началу изотермы. Величина $C_{ин}$, при которой изменение угла Δ прекращается после добавления очередной порции ИК, соответствует формированию первого условного монослоя. Для этой концентрации степень заполнения поверхности $\Theta \rightarrow 1$ [24].

Экспериментальная зависимость изменения угла $(-\delta\Delta)$ от $\log C_{ин}$ перестраивалась в изотерму адсорбции $\Theta=f(\ln C)$ и рассчитывалась свободная энергия адсорбции $-\Delta G_a^0$.

Адсорбция ИК адекватно описывалась полным уравнением Темкина [25]:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1+C \cdot B_{\max}}{1+C \cdot B_{\min}} \quad (4)$$

где f – фактор неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности; B_{\max} и B_{\min} – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции. Величина B связана со свободной энергией адсорбции $-\Delta G_a^0$ соотношением:

$$B_{\max,\min} = \exp[-\Delta G_{a,\max(\min)}^0 / RT] \quad (5)$$

При определении $-\Delta G_{a,\max}^0$ и $-\Delta G_{a,\min}^0$, коэффициента f , B_{\max} и B_{\min} использовалась методика, описанная ранее в работе [25].

Для коррозионных испытаний зачищали образцы металлов на абразивной бумаге различной зернистости (от 240 до 1000), обезжиривали ацетоном и взвешивали. Затем помещали их в хлоридный раствор с добавками ИК при $C_{ин}=1$ ммоль/л на 7 суток при комнатной температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и естественной аэрации раствора. После окончания опыта пластины извлекали, очищали от продуктов коррозии и снова взвешивали. По разнице масс пластины до и после испытаний, рассчитывали скорости коррозии в фоновом (K_0) и ингибированном растворе ($K_{ин}$) и определяли степень защиты Z по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{ин}}{K_0} \times 100\% \quad (6)$$

Результаты и их обсуждение

Адсорбционные измерения на окисленном цинковом и медном электродах

Процесс формирования монослоя ИК на окисленной поверхности меди и цинка проводили в ббр рН 7,4 при постоянном наложении соответствующего анодного потенциала на электрод (Рисунок 3). В случае адсорбции производных малонатов на окисленной поверхности Cu (Рисунок 3а) с возрастанием числа углеродных атомов в алкильном радикале в анионе дикарбоксилата увеличивается и адсорбционная способность на металле [26]. Адсорбция незамещенного малоната натрия начинается в области концентраций $\lg C = -6,2$, но введение в его структуру этил-радикала существенно усиливает адсорбцию и сдвигает ее почти на 4 порядка. Расчет по полному уравнению изотермы Темкина (4) позволяет получить численное выражение $-\Delta G_{a,\max}^0 = 47,7$ кДж/моль для малоната натрия и $69,4$ кДж/моль для этилмалоната натрия. Далее с увеличением длины алкильного радикала происходит увеличение коэффициента гидрофобности $\log P$, смещение изотермы в область более низких концентраций и, следовательно, увеличение $-\Delta G_{a,\max}^0$ (Таблица 1).

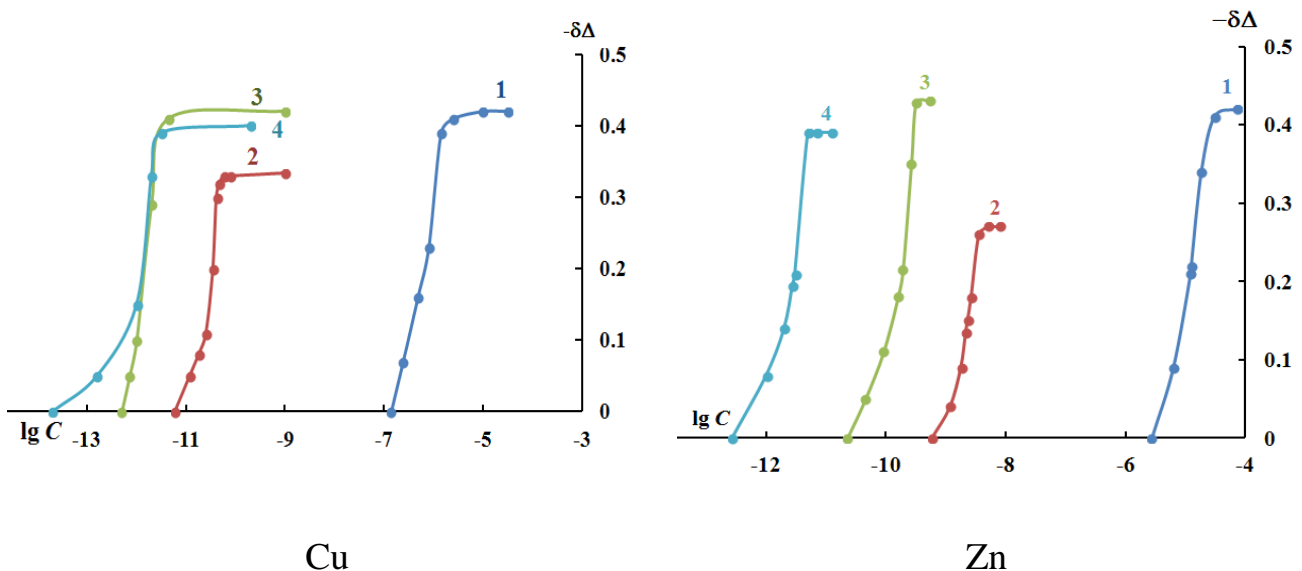


Рисунок 3. Зависимость изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) для меди и цинка от логарифма концентрации натриевых солей дикарбоновых кислот: 1 – малоновой, 2 – этилмалоновой (C_2), 3 – бутилмалоновой (C_4), 4 – нонилмалоновой (C_9) в ббр рН 7,4 на окисленной поверхности электрода.

Аналогичное поведение малоната и его производных наблюдается и на окисленной поверхности цинка: с возрастанием числа углеродных атомов возрастает и адсорбционная способность (Рисунок 3б). В этом случае, адсорбция производных малонатов происходит в области более высоких концентраций, чем на меди [27].

Например, нонилмалонат натрия на меди адсорбируется в области $\lg C = -13,8$ и при $\lg C = -11,9$ формируется монослой, о чем свидетельствует выход графика на плато. На цинке нонилмалонат начинает адсорбироваться при более высокой концентрации, $\lg C = -12,6$, и только достигая $\lg C = -11,6$ появляется выход на плато. Следовательно, на цинке значения $-\Delta G_{a,\max}^0$ будут ниже, чем в случае меди.

Поляризационные измерения на меди и цинке

Способность анионов алкилмалонатов натрия противостоять разрушающему действию хлорид-ионов исследовалась поляризационным методом. Анодная развертка потенциала приводит к питтингообразованию при достижении определенного потенциала ($E_{пт}$). Различие в значениях $E_{пт}$ в ббр без ИК и в ббр с $C_{ин} = 2$ ммоль/л и есть защитный эффект ИК – ΔE . В Таблице 1 представлены значения защитного эффекта малоната натрия и его замещенных на меди и цинке в ббр рН 7,4 + 0,01 моль/л NaCl. На меди максимальное значение защитного эффекта у нонилмалоната натрия. Как и в случае меди, на цинке, $E_{пт}$ сильнее сдвигается в область положительных значений при использовании C_9 -малоната натрия.

Таблица 1. Физико-химические характеристики алкилмалонатов: $\log P$, $\log D$, ΔE при $C_{ин} = 2$ ммоль/л малоната натрия и его замещенных для медного и цинкового электродов, ($-\Delta G_{a,\max,\min}^0$). Величины $\log D$ и $\log P$ рассчитаны с помощью программы ACD Labs.

Вещество	$\log P$	$\log D$	$E_{кор}, В$		$\Delta E, В$		$(-\Delta G_{a,\max}^0)$	
			Zn	Zn	Cu	Cu	кДж/моль Cu	кДж/моль Zn
—	—	—	-0,84	—	0,079	—	—	—
C_0 -малонат	-0,56	-5,26	-0,79	-0,05	0,092	0,01	47,7	38,7
C_2 -малонат	0,32	-4,38	—	—	0,098	0,04	69,4	59,1
C_4 -малонат	1,38	-3,27	-0,78	0,02	0,094	0,11	77,7	66,7
C_9 -малонат	4,04	-0,62	-0,76	0,10	0,112	0,20	83,9	76,7

Коррозионные исследования

Коррозионные испытания цинковых и медных образцов проводили в водном растворе хлорида натрия с добавками ИК при комнатной температуре в течение 7 суток.

На меди малонат натрия демонстрирует степень защиты $Z = 57\%$, использование этилмалоната ($Z = 68\%$) приводит к возрастанию степени защиты и уже нонилмалонат натрия показывает $Z = 86\%$. В этом случае, можно говорить о прямой зависимости увеличения степени защиты металла от числа атомов углерода в алкильном заместителе или от коэффициента гидрофобности (Рисунок 4, синие

столбцы). На цинке наблюдается обратная картина: с увеличением длины алкила происходит уменьшение степени его защиты (Рисунок 4, красные столбцы).

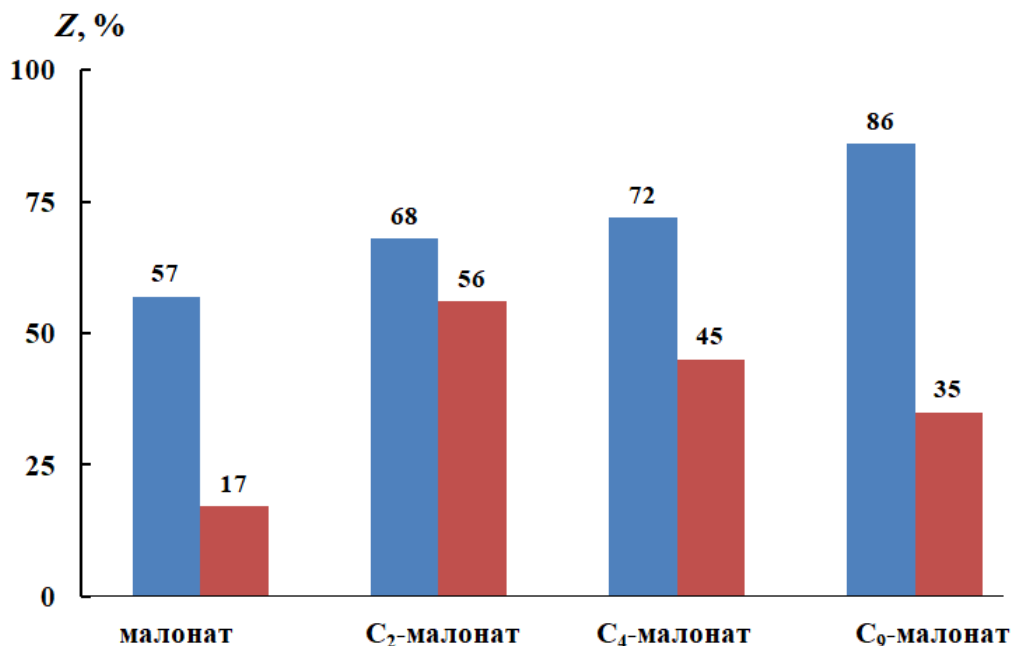


Рисунок 4. Степень защиты меди (синий столбец) и цинка (красный столбец) при $C_{\text{ин}} = 1$ ммоль/л малоната натрия и его производных в 0,01 моль/л водном растворе хлорида натрия.

Таким образом, можно прийти к следующему выводу коррозионных испытаний: чем больше гидрофобность производного малоната натрия, тем выше степень защиты меди и ниже цинка. Вероятно, что на цинке формируются водорастворимые комплексы анионов малоната натрия с Zn^{+2} , что разрушает поверхность металла при его нахождении при потенциале свободной коррозии. Для цинка этот потенциал более отрицателен, чем для меди.

Расчет толщины адсорбционного слоя на меди и цинке

Толщины монослоев анионов дикарбоновых кислот на меди и цинке были определены из результатов эллипсометрических измерений по методике, описанной нами ранее в [28].

Согласно уравнению Друде в области малых толщин (до 10 нм) изменения эллипсометрического угла Δ пропорциональны толщине пленки:

$$d = \alpha \cdot \delta\Delta = \alpha(\Delta - \Delta_0) \quad (7)$$

где α – коэффициент пропорциональности, Δ_0 – значение угла, относящееся к исходной поверхности, Δ – текущее значение угла.

Как видно из структурной формулы малоната натрия примерная длина молекулы его составляет $\approx 0,53$ нм с учетом валентного угла ОСС равного 122° .

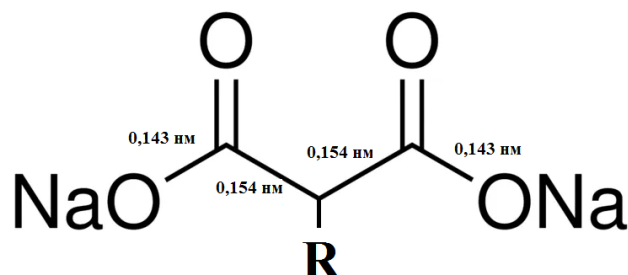


Рисунок 5. Структурная формула производного малоната натрия с приведенными длинами связей в нм.

Для меди коэффициент пропорциональности $\alpha = -0,89$ нм/град, а для цинка $\alpha = -0,65$ нм/град. На окисленной поверхности меди и цинка изменение эллипсометрического угла $-\delta\Delta$ для каждого аниона указано в Таблице 2. По ур. (7) произведен расчет толщины условного монослоя производных малонатов (Таблица 2).

Таблица 2. Изменение эллипсометрического угла $-\delta\Delta$ и толщина условного монослоя $-d$ при адсорбции анионов производных малонатов на меди и цинке при соответствующем анодном потенциале металла в ббр pH 7,4.

Вещество	Медь		Цинк	
	$-\delta\Delta$, град	d , нм	$-\delta\Delta$, град	d , нм
C ₀ -малонат	0,41	0,37	0,42	0,27
C ₂ -малонат	0,33	0,30	0,29	0,19
C ₄ -малонат	0,41	0,36	0,43	0,28
C ₇ -малонат	0,39	0,35	–	–
C ₉ -малонат	0,47	0,42	0,39	0,25

Выводы

1. При адсорбционных и поляризационных исследованиях получена прямая зависимость числа углеродных атомов в алкильном заместителе производного малоната натрия и соответствующих характеристик: свободной энергии адсорбции и защитного эффекта.
2. Коррозионные исследования показали, что медь и цинк по-разному реагируют на увеличение длины алкильного радикала в ИК. Так, для меди с увеличением гидрофобности растет степень защиты в 0,01 моль/л растворе хлорида натрия.

У цинка, наоборот, степень защиты для C_9 -заместителя ниже, чем для C_2 -заместителя.

3. Рассчитаны толщины условного монослоя производных малонатов натрия на окисленной поверхности меди и цинка.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России «Развитие физико-химических основ процессов коррозии металлов и сплавов и методов их защиты» (регистрационный номер 125012200581-1)

Список литературы

1. G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani and J.H. Payer, *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*, Publication no. FHWA-RD-01-156, 2002.
2. C. Leygraf, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, 3rd Edition, 2011, 36
3. Проблемы коррозии оборудования и пути их решения: Материалы семинара, М.: ООО «НТЦ при Совете главных механиков», 2007, 220 с.
4. Yu.I. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Plenum Press, New York, 1996
5. V.S. Sastri, *Corrosion Inhibitors: Principle and Applications*. John Wiley & Sons. Chichester-N.Y. 1998
6. Ю.И. Кузнецов, Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах, *Успехи химии*, 2004, **73**, 79–93
7. *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. Vol. 3. (Eds. by A. Raman, P. Labine). NACE International. Houston. 2004
8. Л.С. Пинчук, А.С. Неверов. *Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии*, Химия, 1993, Москва.
9. И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов и др. *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Справочник*. Под ред. В.М. Школьникова, Москва, 1999, Изд. центр “Техинформ”.
10. В.В. Бурлов, А.И. Алцыбеева и И.В. Парпуц, *Защита от коррозии оборудования НПЗ*. ХИМИЗДАТ. 2005, СПб
11. E. Kalman, In *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*, The Institute of Materials, 1994, London
12. Yu.I. Kuznetsov, *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors*, 2005, **1**, Ferrara University, Ferrara, P. 233

13. Ю.И. Кузнецов, Ингибирование коррозии меди и ее сплавов 1Н-1,2,4- триазолом и его производными. Обзор, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **4**, 38–62. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-38-62](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-38-62)
14. Химическая энциклопедия. Т.1 и 2. Изд. «Советская энциклопедия», Москва, 1988 и 1990.
15. А. Попова, In *Proceedings of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, 2005, Vol. 1, Ferrara University, Ferrara, P. 133
16. M. Marinescu, Recent advances in the use of benzimidazoles as corrosion inhibitors, *BMC Chemistry*, 2019, **13**.
17. B. Assouli, A. Srhiri, H. Idrissi, Effect of 2-Mercaptobenzimidazole and Its Polymeric Film on the Corrosion Inhibition of Brass (60/40) in Ammonia Solution, *Corrosion*, 2004, **60**, 399–407. doi: [10.5006/1.3287765](https://doi.org/10.5006/1.3287765)
18. И.К. Маршаков и А.В. Введенский, Ингибиторы коррозии и обесцинкования латуней, *Коррозия: материалы, защита*, 2004, **2**, № 5, 35–40.
19. G. Xue and Y. Lu, Various Adsorption States of 2-Mercaptobenzimidazole on the Surfaces of Gold and Silver Studied by Surface Enhanced Raman Scattering, *Langmuir*, 1994, **10**, 967–969.
20. D. Kumar, V. Jain and B. Rai, Imidazole derivatives as corrosion inhibitors for copper: A DFT and reactive force field study, *Cor. Sci.*, 2020, **171**, 108724. doi: [10.1016/j.corsci.2020.108724](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108724)
21. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Подгорнова, Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами, *Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита от коррозии*. ВИНТИ, 1989, **15**, 132.
22. Ю.И. Кузнецов, Л.П. Подгорнова и Л.П. Казанский, Химическая структура бензимидазолов и защита ими цинка и меди в фосфатных растворах, *Защита металлов*, 2004, **40**, 142–148.
23. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Подгорнова, Ингибирование растворения меди и цинка 5(6)-нитробензимидазолами в фосфатных растворах, *Защита металлов*, 2006, **42**, 76–82.
24. P. Silva-Bermudez, S.E. Rodil and S. Muhl, Albumin adsorption on oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**, 1711–1718. doi: [10.1016/j.apsusc.2011.10.020](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.020)
25. М.О. Агафонкина, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov and S.F. Timashev, Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions, *Russ. J. of Phys. Chem. A*, 2017, **91**, 1414–1421. doi: [10.1134/S0036024417080027](https://doi.org/10.1134/S0036024417080027)

-
26. И.А. Кузнецов, Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина, Адсорбция анионов 2-алкилмалоновых кислот на меди и защита ее от коррозии в хлоридных растворах, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, **2**, № 2, 81–94. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-81-94](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-81-94)
27. M.O. Agafonkina, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva, Kh.S. Shikhaliev and Yu.A. Kovygin, Adsorption and protective properties of alkylmalonic acids' derivatives on zinc in a neutral chloride solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 4, 2438–2453. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-4-30](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-30)
28. Н.П. Андреева и М.О. Агафонкина, Адсорбция и защитные свойства 5-алкилсульфонил-3-амино-1,2,4-триазолов на цинке в нейтральном хлоридном растворе, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2025, **3**, № 3, 28–37. doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-28-37](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-28-37)

Features of adsorption and protection of copper and zinc by derivatives of malonic acid in a neutral chloride

I.A. Kuznetsov, M.O. Agafonkina* and N.P. Andreeva

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

*E-mail: agafonkina@inbox.ru

Abstract

A comparison of adsorption, protective and passivating properties of sodium salt derivatives of malonic acid on copper and zinc in neutral chloride solutions was carried out. The free energy of adsorption and the protective effect on copper and zinc increase depending on the number of carbon atoms in the alkylsubstituent of the sodium malonate derivative. In corrosion studies, an inverse relationship was obtained between the length of the alkylsubstituent in the structure of the sodium malonate derivative and the degree of zinc protection in a 0.01 mol/L chloride aqueous solution for 7 days. Thus, for copper, with increasing hydrophobicity, the degree of protection by sodium alkylmalonate in a 0.01 mol/L sodium chloride solution increases. In zinc, on the contrary, the degree of protection for the C₉-substituent is lower than for the C₂-substituent.

Keywords: *local depassivation, copper, zinc, free energy of adsorption, salts of dicarboxylic acids, degree of protection.*