ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. А.М. ГОРЬКОГО
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ

Тезисы докладов XVIII Российской молодежной научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора В. А. Кузнецова

Екатеринбург, 22 – 25 апреля 2008 года

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2008

УДК 351
П 781

Печатается по решению
оргкомитета конференции

Редакционная коллегия:

И.Е. Анимица, А.А. Вшивков, С.А. Вшивков,
А.Я. Голуб (отв. за вып.), Ю.П. Зайков, В.М. Жуковский,
В.Н. Кожевников, А.Я. Нейман, Л.К. Неудачина,
А.Н. Петров, В.И. Салоутин, А.П. Сафронов,
В.Я. Сосновских, А.И. Суворова, К.Ю. Шуняев

П781 Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XVIII Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В.А. Кузнецова, Екатеринбург, 22 – 25 апреля 2008 г. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 468 с.
ISBN 978-5-7996-0291-8

В сборнике представлены результаты исследований по пяти научным направлениям: аналитической химии; органической химии; химии высокомолекулярных соединений; кинетике, технологии и электрохимии неорганических материалов; термодинамике и структуре неорганических соединений.

Сборник может быть полезен специалистам, занимающимся вопросами теоретической и экспериментальной химии, а также студентам, аспирантам и научным сотрудникам химических факультетов вузов.

УДК 351

ISBN 978-5-7996-0291-8 © Уральский государственный университет, 2008

Введение в раствор хлорид-ионов приводит к локальной активации кадмия, что сопровождается образованием питтингов на поверхности электрода. С увеличением C_{Cl^-} в растворе склонность кадмия к пассивации снижается, что выражается в сужении области пассивности, возрастании скорости анодного растворения. Локальная активация кадмия характеризуется потенциалами питтингообразования $E_{пт}$ и пробоя $E_{пр}$. Установлено, что в боратных буферах с pH $\leq$ 8.26 и $C_{Cl^-} \geq 5$ ммоль/л депассивация кадмия наступает уже при потенциале коррозии. Питтинги при $E > E_{пт}$ представляют собой блестящие ямки травления, а при $E_{пр}$ поверхность кадмия покрыта темно серой матовой пленкой $Cd(OH)_2$, а питтинги заполнены продуктами коррозии белого цвета. При pH $\geq$ 9.10 и $C_{Cl^-} = 50$ ммоль/л на поверхности кадмия при $E > E_{пр}$ обнаружены полусферические язвы, тогда как при $C_{Cl^-} \leq 50$ ммоль/л депассивации кадмия не наблюдается. Начальные стадии депассивации кадмия обусловлены реакцией нуклеофильного замещения пассивирующих OH^-- ионов хлорид-ионами с образованием растворимых хлоридных комплексов кадмия. При понижении кислотности боратного буфера питтингостойкость кадмия возрастает, поскольку с увеличением pH изменяется соотношение активностей пассивирующих OH^-- ионов и ионов активатора. По мере повышения pH боратного буфера уменьшается число и размер питтинга, увеличивается $E_{пр}$, повышается значение критической C_{Cl^-}. $E_{пт}$ практически не зависит от C_{Cl^-}. Обнаруженная практическая независимость $E_{пт}$ от C_{Cl^-} позволяет предположить, что на кадмии реакция нуклеофильного замещения может протекать по механизму, близкому к диссоциативному (S_{N1}).

ВЛИЯНИЕ ГАЛИДОВ НА ДЕПАССИВАЦИЮ КАДМИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Мусихина К.Ю., Рылкина М.В.
Удмуртский государственный университет; Ижевск

Благодаря высокой коррозионной стойкости, в частности в условиях морской атмосферы и повышенной влажности, кадмиевые покрытия широко используются в авиации и судостроении. Однако вопрос о коррозионной стойкости кадмия к питтингообразованию (ПО) в водных средах остается мало изученным. В настоящей работе исследовано влияние галид – ионов на депассивацию кадмия в водных средах.

Поляризационные измерения проводили в естественно аэрируемых боратных буферных растворах с pH = 7,4 без и с добавками NaAn (An^-

= Cl^-, Br^-, F^-, I^-) потенциодинамическим методом. Концентрацию (C_{An^-}) активатора варьировали в пределах 0,01 – 50 мМ.

В боратном буфере с pH = 7,4 кадмий устойчиво пассивен при E > 0 В вплоть до потенциалов анодного выделения кислорода благодаря образованию на его поверхности труднорастворимого $Cd(OH)_2$. При введении в фоновый электролит галид – ионов на поверхности кадмия возникают питтинги. Как и ряд других металлов, кадмий имеет два характеристических потенциала процесса депассивации – потенциалы ПО $E_{ПО}$ и пробоя $E_{ПР}$. Установлено, что при C_{Br^-}, $_{Cl^-} \geq 5$ мМ, $C_{F^-} \geq 10$ мМ, $C_I = 50$ мМ первые питтинги на поверхности электрода образуются при потенциале свободной коррозии. Явление ПО не отмечено при $C_{An^-} = 0{,}01$ мМ для Br^-, F^- и I^- – ионов и $C_{Cl^-} = 0{,}05$ мМ. Показано, что $E_{ПО}$ практически не зависит от C_{An^-}, за исключением иодидных растворов. Сделано предположение, что с точки зрения реакций нуклеофильного замещения пассивирующих частиц в адсорбционном комплексе на поверхности металла начальные стадии депассивации на кадмии протекают преимущественно по диссоциативному (S_N1) механизму, кроме иодидных растворов.

Стойкость кадмия к питтинговой коррозии, о которой условно можно судить по $E_{ПР}$, симбатно снижается по мере повышения C_{An^-}. При $C_{An^-} = 50$ мМ способность анионов вызывать депассивацию кадмия снижается в ряду $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, тогда как при $C_{An^-} < 50$ мМ агрессивность изменяется в ряду $Br^- > Cl^- > F^- > I^-$. Для исследованных анионов наблюдается независимость эффективного перенапряжения ПО $\eta_{ПО}^{ЭФ}$ от теплоты гидратации $\Delta H_Г$, которая изменяется в широких пределах от 57,4 до – 152,7 кДж / моль для F^- и I^- соответственно. Установлено, что гидрофильность анионов практически не оказывает влияния на $E_{ПО}$, за исключением йодидных растворов. Последнее обстоятельство также позволяет предположить, что замещение лигандов в поверхностном комплексе протекает преимущественно по диссоциативному механизму.