

тию процессов эрозии, вплоть до обнажения коренных пород. На территориях с обильными подземными льдами (в случае уничтожения растительности в результате вырубок и пожаров) активизируется заболачивание. Вследствие чего криоземы эволюционируют в криоземы глееватые, а в дальнейшем – в торфяно-криоземы глееватые. В мерзлотных подзолистых почвах при этом также развиваются процессы оглеения и оторфования. На территориях активного эолового переноса с полужакрепленными и развеваемыми песками, развитыми в Тункинской котловине, последствия лесных пожаров могут носить необратимый характер. Исследованные нами элювиоземы и дерново-элювиоземы, развитые на правобережье Тунки под сосновым лесом, отличаются маломощным профилем (15–20 см) с органогенным горизонтом, зачастую не превышающим 5–7 см. Как правило, они имеют супесчаный и песчаный гранулометрический состав, низкое содержание гумуса (0,2–5 %) и разреженный травянистый покров. После пожаров лишённые подстилки и дернового горизонта элювиоземы подвержены процессам эрозии, что приводит к формированию незакрепленных песков. В целом лесные гари и вырубки ведут к деградации почв, негативным изменениям гидрологического режима геосистем.

По степени нарушенности почв Тункинской котловины можно выделить несколько зон, различающихся по интенсивности влияния на них антропогенного фактора. Большая часть территории относится к категории слабой и средней степени деградации земель. Такая ситуация во многом объясняется тем, что на изучаемой территории нет промышленных объектов, а макси-

мальное влияние сельского хозяйства проявляется локально. Исторически сложившееся традиционное ведение сельского хозяйства, по результатам наших исследований на модельных участках Юго-Западного Прибайкалья, поддерживает экосистемы в относительно стабильном состоянии.

Почвы Тункинской котловины являются высоко чувствительными к антропогенному воздействию вследствие их маломощности и легкому гранулометрическому составу. Для улучшения экологической ситуации требуется комплексный анализ трансформации ландшафтов и оценка деятельности человека.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Выркин В.Б.* Современное экзогенное рельефообразование котловин байкальского типа. Иркутск: Ин-т географии СО РАН, 1998. 175 с.
2. *Ларин С.И.* Основные этапы освоения ландшафтов Тункинских котловин // Историко-географические исследования Южной Сибири. Иркутск: Ин-т географии СО АН СССР, 1991. С. 70-85.

Поступила в редакцию 3 сентября 2012 г.

Belozertseva I.A., Cherkashina A.A. SOILS AND THEIR USE IN TUNKA DEPRESSIONS

Field physics-geographical studies conducted by the authors made it possible to reveal some features of formation and the current state of the soils of the Tunka depressions. An analysis of trends of the dependence "load – effect" according to the soil and vegetation indices the maximum permissible and impermissible landscape loads are revealed.

*Key words:* soils; anthropogenous influence; normalization; Tunka depressions.

УДК 620.193

## АНОМАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В РАЗБАВЛЕННЫХ ИЗОПРОПАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРОВОДОРОДА

© Г.Г. Бердникова, Н.В. Вервеккина

*Ключевые слова:* аномальное растворение; механизм коррозии; поляризация электрода; эффективный заряд ионов.

Изучено влияние добавок хлорида меди (II) на электрохимическое и коррозионное поведение меди в разбавленных изопропанольных растворах хлороводорода с постоянной концентрацией хлорид-иона. Показано многоаспектное влияние добавок катионов меди при саморастворении медного электрода, существенная роль которых состоит в непосредственном химическом взаимодействии с поверхностью металла.

#### АКТУАЛЬНОСТЬ

Проблема коррозионной стойкости конструкционных материалов до сих пор является весьма актуальной для современной промышленности. Коррозия металлов, являющаяся естественным и неизбежным термодинамическим процессом, наносит не только колоссальный экономический ущерб, но и является во многих случаях основной причиной техногенных аварий, негативное влияние которых на биосферу очевидно. Принимая во внимание размеры ущерба от коррозии и

огромной число различных металлов и их сплавов, а также коррозионно-агрессивных сред, также очевидно, что в этой области науки еще долго будет существовать обширное поле для исследований.

В настоящее время наименее изученными и поэтому наиболее интересными являются процессы, протекающие на некоторых конструкционных металлах, и в частности, меди в катодной области потенциалов. Так, например, растворение медного электрода в концентрированных кислых средах, независимое от приложенного потенциала, ограничивает применение меди в

качестве материала катода в системах анодной защиты. Отметим сложное влияние одноименных ионов в коррозионном процессе меди, поскольку, с одной стороны, возможно растворение ее до ионов разной валентности ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) и различной закомплексованности, а с другой – вероятно непосредственное их участие как в электрохимическом процессе, так и в химическом взаимодействии с металлической поверхностью. В то же время остается открытым вопрос о возможности и природе аномального растворения меди в кислых неводных средах, поскольку возникла необходимость применения таких композиций на практике, поскольку это позволяет упростить технологию производства выпускаемых разнообразных технических устройств, значительно улучшить качество продукции, существенно снизить энергозатраты в гидрометаллургии некоторых металлов, в т. ч. и меди.

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению особенностей механизма коррозии меди в изопропанольных растворах хлороводорода с невысокой концентрацией последнего. Основным изучаемым переменным фактором являлись добавки одноименных ионов, выступающих в качестве эффективных стимуляторов коррозионного процесса на меди. Концентрация другого агрессивного компонента ( $\text{Cl}^-$ ) поддерживалась постоянной.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

*Реактивы и материалы:* медь марки М1 (99,94 % Cu), электролиты состава:  $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0,1 \text{ M HCl} + x \text{ моль/л CuCl}_2 + y \text{ моль/л LiCl}$ , где  $x$  принимает значения:  $0\text{--}5 \cdot 10^{-2}$ ; а  $y + 2x = 0,2$ . Рабочие растворы готовили насыщением спирта сухим хлороводородом, получаемым с использованием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и NaCl, квалификации «х. ч.». Концентрацию HCl определяли титриметрически щелочью в присутствии фенолфталеина, предварительно разбавленных водой проб. Хлорид меди (II) и хлорид лития квалификации «х. ч.» высушивали в воздушном термостате при температуре 90 и 100 °C соответственно.

*Электрохимические измерения* проводились потенциостатическим методом на потенциостате П5827М с шагом потенциала 20 мВ в трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс» с разделенным анодным и катодным пространством. Токи регистрировались на миллиамперметре М-2020 (класс точности 2). Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный – платиновый. Все потенциалы пересчитаны на шкалу нормального водного водородного электрода.

*Методика коррозионных испытаний.* Скорость коррозии определялась гравиметрическим методом при температуре 20 °C на навинчивающемся медном электроде цилиндрической формы в условиях свободной коррозии и поляризации электрода ( $\pm 0,05 \text{ В}$ ;  $\pm 0,10 \text{ В}$ ;  $\pm 0,15 \text{ В}$ ). Потери массы определяли на аналитических весах 2-го класса модели ВЛР-М с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$ .  $K_{\text{мас}}$  пересчитывали на электрические единицы для сопоставления со скоростью электрохимической коррозии, с использованием электрохимического эквивалента  $k$ , равного для меди в хлоридных средах 2,3881 ( $I_{\text{кор}} = K_{\text{мас}}/k$ ).

*Эффективный заряд* переходящих в раствор ионов в условиях анодной поляризации определяли кулонометрически (медный кулонометр).

*Относительную плотность и вязкость* каждого из исследуемых растворов определяли пикнометрически и вискозиметрически (вискозиметр Оствальда) соответственно при термостатировании с точностью  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  (20 °C).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно целому ряду исследований, которые доказывают, что в кислых спиртовых средах, так же как и в водных, коррозионный процесс ограничен диффузией реагентов к поверхности электрода либо скоростью отвода продуктов реакции [1–2]. В отличие от водных солянокислых сред диффузионные ограничения в спиртовых растворах хлороводорода достаточно легко снимаются. Так, по данным [2], уже при 1000 об./мин. в 1 М изопропанольных растворах HCl скорость анодной реакции ионизации контролируется кинетическими факторами. Ранее также было показано [3], что электрохимические параметры, полученные на меди в 0,1 М изопропанольных растворах хлороводорода, весьма слабо зависят от гидродинамических условий, и поэтому в настоящей работе все экспериментальные результаты были получены на неподвижном электроде.

С целью выяснения механизма коррозионного разрушения меди в исследуемой среде были проведены электрохимические и коррозионные испытания на навинчивающемся электроде марки М1 при комнатной температуре как функция концентрации одноименных ионов. Следует заметить, что помимо ионов меди (II) на скорость растворения медного электрода активно влияют хлорид-анионы, порядок реакции анодной ионизации по которым на меди составляет от 1 до 3, что зависит от природы растворителя, ионной силы раствора, концентрации  $\text{Cl}^-$  [3–7]. В связи с этим все экспериментальные данные настоящего исследования были получены в растворах с постоянной концентрацией последних, составляющей 0,3 моль/л, что осуществлялось путем дополнительного введения в растворы рассчитанного количества хлорида лития, поскольку установлено, что катионы щелочных металлов на меди поверхностно-неактивны. Кроме того, это поддерживает постоянство ионной силы раствора, которое, в первом приближении, позволяет постулировать постоянство коэффициентов активности согласно уравнению Дебая–Гюккеля  $\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}$ . Таким образом, можно пользоваться концентрациями ионов вместо активностей, определить которые в растворе гораздо труднее.

Расчеты ионной силы раствора и концентрации хлорид-ионов с изменением концентрации  $\text{CuCl}_2$  в растворе приведены в табл. 1. Анализ полученных результатов показал, что ионная сила раствора в случае поддержания постоянства концентрации  $\text{Cl}^-$  меняется незначительно (возрастает максимально в 1,17 раза), в то время как в ранее проведенных исследованиях ее изменение было гораздо сильнее (от 0,1 до 0,25). Согласно расчетам, не только ионная сила раствора увеличивается в 2,5 раза, но и концентрация хлорид ионов возрастает в 2 раза с введением добавки  $\text{CuCl}_2$ .

В коррозионных процессах меди большое значение имеют диффузионные ограничения подвода деполляризаторов к поверхности электрода и отвода продуктов реакции. Диффузия компонентов раствора существенно зависит от вязкости коррозионной среды. Поскольку

в настоящей работе экспериментальные данные получены на неподвижном электроде, без снятия диффузионных ограничений, целесообразной является оценка влияния состава коррозионной среды на их плотность и вязкость. Относительная плотность растворов, определенная пикнометрически при термостатировании по отношению к плотности дистиллированной воды при температуре 20 °С, слабо возрастает с увеличением концентрации хлорида меди (II), аналогичная зависимость наблюдается и по отношению к динамической вязкости ( $\eta_k$ ).

Анализ поляризационных кривых для меди, полученных при 20 °С в исследуемых растворах, показывает, что с введением хлорида меди (II) на фоне постоянства концентрации хлорид-иона имеет место тенденция разлагораживания стационарного потенциала электрода (табл. 2). Поскольку выраженных участков предельного катодного тока не наблюдалось, сравнивали плотность катодного тока при постоянном перенапряжении 200 мВ, достаточно, чтобы скоростью анодного процесса можно было бы пренебречь. Скорость катодного процесса также имеет тенденцию к увеличению в сравнении с аналогичной величиной, полученной в растворе без добавки  $\text{Cu}^{2+}$ . Последнее можно объяснить деполаризирующей способностью ионов двухвалентной меди по реакции:



Таким образом, стимулирование катодного процесса катионами меди (II) должно приводить к увеличению скорости коррозии меди, что и наблюдается на практике. Тафельские наклоны поляризационных кривых имеют значения, коррелирующие с литературными данными, в частности, значение  $b_a$ , равное 60–70 мВ, соответствует образованию низковалентных частиц  $\text{Cu}^+$ , достаточно стабильных в хлоридных средах. Поскольку относительная диэлектрическая проницаемость изопропилового спирта ( $\epsilon = 18,3$ ) гораздо ниже диэлектрической проницаемости воды ( $\epsilon = 81$ ), способность к комплексообразованию и ассоциации в спирте существенно выше, чем в воде, что дополнительно стабилизирует ионы  $\text{Cu}^+$  в растворе.

Параллельно электрохимическим измерениям проводились коррозионные исследования при потенциале коррозии и при поляризации электрода. Коррозионные потери в токовых единицах ( $i_{\text{кор}}$ ,  $\text{A}/\text{m}^2$ ) представлены в табл. 3. Анализ результатов показал, что  $i_{\text{кор}}$  во всей изученной области концентраций хлорида меди (II) существенно выше скорости электрохимической коррозии ( $i_{\text{эх}}$ ). Из литературных данных [2] известно, что

коррозия меди в изопропанольных растворах HCl является затухающим во времени процессом. А так как электрохимические измерения проводятся достаточно быстро (~15 мин.) по сравнению с двухчасовыми коррозионными испытаниями, следовало бы ожидать обратного соотношения между  $i_{\text{эх}}$  и  $i_{\text{кор}}$ . Наблюдаемая же картина может быть обусловлена неэлектрохимическим процессом растворения меди, протекающим параллельно с электрохимическим.

При смещении электродного потенциала металла в отрицательную сторону скорость его анодного растворения должна уменьшаться по экспоненциальному закону, однако на практике при катодной поляризации меди в 0,1 М изопропанольных растворах HCl скорость ее растворения оказывается больше, чем принято ожидать. Такой эффект обычно связывают с химическим взаимодействием металла с коррозионной средой [8]. Сочетание литературных данных со справедливостью соотношения  $i_{\text{кор}} > i_{\text{эх}}$ , в т. ч. и в области катодных потенциалов, дает дополнительное подтверждение предположению о неэлектрохимической составляющей коррозионного процесса. Отметим, что коррозионные потери увеличиваются в присутствии двухвалентных ионов меди. В качестве реакции стимулирования растворения меди, не зависящей от потенциала, предполагается взаимодействие металлической меди с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , в результате которого образуются ионы одновалентной меди:



Образующиеся ионы  $\text{Cu}^+$  способны окисляться растворенным кислородом до  $\text{Cu}^{2+}$ , которые вновь вступают в химическое взаимодействие либо в катодную реакцию восстановления (1).

Таблица 1

Влияние добавки  $\text{CuCl}_2$  на содержание  $\text{Cl}^-$  и ионную силу раствора в 0,1 М изопропанольном растворе HCl

$C_{\text{Cu}^{2+}}$ , моль/л	$C_{\text{Cl}^-}$ , моль/л	$I (\text{Cl}^- = \text{const} = 0,3)$	$I (\text{Cl}^- \neq \text{const})$
0	0,10	0,300	0,100
$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,301	0,102
$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,11	0,305	0,115
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,310	0,130
$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,20	0,350	0,250

Таблица 2

Электрохимические параметры для меди в растворах состава  $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0,1 \text{ M HCl} + x \text{ моль/л CuCl}_2 + y \text{ моль/л LiCl} (y + 2x = 0,2)$  при температуре 20 °С

Концентрация $\text{CuCl}_2$ , моль/л	$\phi_{\text{стац}}$ , В	$i_{\text{эх}}$ , $\text{A}/\text{m}^2$	$i_k, \Delta E = -0,2 \text{ В}, \text{A}/\text{m}^2$	$b_k \cdot 10^3$ , В	$b_a \cdot 10^3$ , В
0	0,06	0,38	2,29	100	70
$5 \cdot 10^{-4}$	-0,02	0,45	5,01	110	60
$5 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,76	2,88	100	65
$1 \cdot 10^{-2}$	-0,06	0,60	3,02	110	65
$5 \cdot 10^{-2}$	-0,08	0,79	2,75	100	65

Таблица 3

Результаты коррозионных испытаний и электрохимическая скорость коррозии меди в растворах состава  $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0,1 \text{ M HCl} + x \text{ моль/л CuCl}_2 + y \text{ моль/л LiCl}$  ( $y + 2x = 0,2$ ) при температуре  $20^\circ\text{C}$  в условиях поляризации электрода. Время экспозиции – 2 часа

Концентрация CuCl <sub>2</sub> , моль/л	0	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Параметр, А/м <sup>2</sup>					
$i_{\text{эx}}$	0,38	0,45	0,76	0,60	0,79
$i_{\text{к}}, \Delta E = -0,2 \text{ В}, \text{ А/м}^2$	2,29	5,01	2,88	3,02	2,75
$i_{\text{кор}}$	0,73	1,52	1,20	3,15	0,92
$i_{\text{кор}}, \Delta E = -0,15 \text{ В}$	0,40	0,07	4,92	7,58	1,54
$i_{\text{кор}}, \Delta E = -0,10 \text{ В}$	0,46	1,48	3,82	4,87	1,50
$i_{\text{кор}}, \Delta E = -0,05 \text{ В}$	0,58	0,14	1,86	7,20	0,85
$i_{\text{кор}}, \Delta E = +0,05 \text{ В}$	0,27	0,31	15,60	8,17	11,52
$i_{\text{кор}}, \Delta E = +0,10 \text{ В}$	0,57	0,06	1,39	9,97	5,95
$i_{\text{кор}}, \Delta E = +0,15 \text{ В}$	0,19	0,13	5,13	11,52	6,78

Таким образом, в изопропанольных растворах хлороводорода в присутствии одноименных ионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ) происходит увеличение электрохимической скорости коррозии меди, предельного катодного тока и общих коррозионных потерь.

Поскольку облегчение катодного процесса с введением в фоновый раствор ионов двухвалентной меди объясняется их деполаризующим действием по реакции (1), наблюдаемый катодный ток, по-видимому, складывается из предельного катодного тока по кислороду ( $i_{\text{к}}^{\text{O}_2}$ ) и катодного тока по ионам меди ( $i_{\text{к}}^{\text{Cu}^{2+}}$ ):

$$i_{\text{к}} = i_{\text{к}}^{\text{O}_2} + i_{\text{к}}^{\text{Cu}^{2+}}, \quad (3)$$

где  $i_{\text{к}}^{\text{O}_2}$  – соответствует предельному катодному току, полученному из анализа поляризационной кривой, снятой в растворе без добавок  $\text{CuCl}_2$ . Тогда по уравнению (3) можно оценить влияние добавок  $\text{Cu}^{2+}$  на величину предельного катодного тока.

Аналогично можно рассмотреть влияние добавок  $\text{CuCl}_2$  на скорость коррозии медного образца в 0,1 М растворах хлороводорода. Так, скорость электрохимического растворения складывается из величины скорости коррозии, обусловленной кислотностью среды ( $i_{0,\text{эx}}$ ) и введением стимуляторов коррозионного процесса ( $i_{\text{эx}}^{\text{Cu}^{2+}}$ ):

$$i_{\text{эx}} = i_{\text{эx}}^{\text{Cu}^{2+}} + i_{0,\text{эx}}. \quad (4)$$

Общие коррозионные потери образца:

$$i_{\text{кор}} = i_{0,\text{кор}} + i_{\text{кор}}^{\text{Cu}^{2+}}, \quad (5)$$

где  $i_{0,\text{кор}}$  – коррозионные потери меди, определенные гравиметрическим методом в фоновом 0,1 М растворе HCl.

Зависимость величин  $i_{\text{эx}}$ ,  $i_{\text{кор}}$ ,  $i_{\text{к}}$ , а также  $i_{\text{кор}}$  в условиях поляризации электрода в зависимости от концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  сведены в табл. 3. Рассчитанные по урав-

нениям (3)–(5) величины  $i_{\text{эx}}^{\text{Cu}^{2+}}$ ,  $i_{\text{кор}}^{\text{Cu}^{2+}}$ ,  $i_{\text{к}}^{\text{Cu}^{2+}}$ , характеризующие непосредственное влияние добавок одноименных ионов меди при постоянстве концентраций ионов водорода и хлорид-анионов, приведены в табл. 4. Из данных табл. 3 и 4 следует, что каждый из параметров не является монотонно возрастающей функцией от концентрации  $\text{CuCl}_2$ , однако можно выделить ряд устойчивых закономерностей:

1) скорость коррозии, определенная по потерям массы образцов, и электрохимическая скорость коррозии, полученная по пересечению начальных участков поляризационных кривых во всем изученном интервале концентраций  $\text{CuCl}_2$ , лежит ниже предельного катодного тока (табл. 3), следовательно, как электрохи-

Таблица 4

Влияние концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в системе  $u\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0,1 \text{ M HCl} + x \text{ моль/л CuCl}_2 + y \text{ моль/л LiCl}$  ( $y + 2x = 0,2$ ) при температуре  $20^\circ\text{C}$  на электрохимические параметры и гравиметрическую скорость коррозии меди в условиях поляризации электрода. Время экспозиции – 2 часа

Концентрация CuCl <sub>2</sub> , моль/л	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Параметр, А/м <sup>2</sup>				
$i_{\text{эx}}^{\text{Cu}^{2+}}$	0,07	0,38	0,22	0,41
$i_{\text{кор}}^{\text{Cu}^{2+}}$	0,79	0,47	2,42	0,19
$i_{\text{к}}, \Delta E = -0,2 \text{ В}$	2,72	0,59	0,73	0,46
$i_{\text{кор}}, \Delta E = -0,15 \text{ В}$	3,27	1,09	1,43	0,18
$i_{\text{кор}}, \Delta E = -0,10 \text{ В}$	2,11	0,54	0,06	0,66
$i_{\text{кор}}, \Delta E = +0,10 \text{ В}$	1,21	2,08	0,61	-0,2

Таблица 5

Эффективные заряды переходящих в раствор ионов меди при разной глубине анодной поляризации электрода в системе  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0,1 \text{ M HCl} + x \text{ моль/л CuCl}_2 + y \text{ моль/л LiCl}$  ( $y + 2x = 0,2$ ).  
Время экспозиции – 2 часа

Концентрация $\text{CuCl}_2$ , моль/л	Величина поляризации, $\Delta E$ , В		
	+0,05	+0,10	+0,15
0	0,94	1,05	1,16
$5 \cdot 10^{-4}$	0,65	0,67	0,41
$5 \cdot 10^{-3}$	0,72	0,97	0,54
$1 \cdot 10^{-2}$	0,85	0,26	0,04
$5 \cdot 10^{-2}$	0,27	0,16	0,14

мическая, так и химическая составляющие коррозионного процесса не связаны с транспортными ограничениями. Если принять в качестве деполяризаторов катодного и коррозионного процессов только ионы двухвалентной меди, то и в этом случае диффузионные ограничения отсутствуют (табл. 4);

2) величины коррозионных потерь мало зависят от приложенного потенциала и могут быть достаточно велики как в области анодных, так и в области катодных потенциалов, причем с ростом концентрации хлорида меди (II) имеет место тенденция к усилению коррозионных потерь.

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что даже в случае небольших добавок ионов  $\text{Cu}^{2+}$  доля реакции репропорционирования (2) достаточно велика и роль ее тем выше, чем больше концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе. Дополнительным доказательством протекания химической реакции является величина эффективного заряда переходящих в раствор ионов. Так, согласно [9], доля неэлектрохимической составляющей ( $\eta_x$ ) увеличивается симбатно снижению величины  $Z_{\text{эфф}}$ : ( $\eta_x = 1 - Z_{\text{эфф}}$ ), что и наблюдается экспериментально в настоящей работе с увеличением  $C_{\text{CuCl}_2}$  и глубины анодной поляризации электрода (табл. 5).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ экспериментальных результатов указывает на многоаспектное влияние добавок

ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при саморастворении медного электрода в 0,1 М изопропанольных растворах хлороводорода, существенная роль которых состоит в непосредственном химическом взаимодействии с поверхностью металла. Последнее обстоятельство необходимо учитывать при проектировании замкнутых систем медного оборудования, эксплуатация которых может привести к накоплению в результате коррозионных процессов ионов двухвалентной меди.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цыганкова Л.Е., Бердникова Г.Г., Вигдорович В.И., Машкова Т.П. Анодная ионизация меди в растворах  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH-H}_2\text{O-HCl}$  // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 848-854.
2. Бердникова Г.Г., Машкова Т.П., Ермолова Е.Е., Губанова Н.А., Шувалова С.А., Пащенко А.В., Цыганкова Л.Е. Коррозия и электрохимическое поведение меди в системе  $\text{HCl-пропанол-2-H}_2\text{O}$  // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 1997. Т. 2. Вып. 1. С. 12-18.
3. Лауришкина Н.В., Бердникова Г.Г. Исследование механизма коррозии меди в 0,1 М изопропанольных растворах хлороводорода // Сборник трудов института естествознания. Тамбов: ТГУ, 2006. С. 16-17.
4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Осипова Н.В. Анодное поведение меди в кислых метанольных средах // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 11. С. 2417-2420.
5. Шэфер В., Дубинин А.Г. Анодное поведение меди в различных растворителях в присутствии  $\text{Cl}^-$  // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 3.
6. Вахидов Р.С., Джемилев У.М. Анодное растворение меди в диметилсульфоксиде // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 9. С. 1033.
7. Бердникова Г.Г., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Машкова Т.П. Анодная ионизация меди в растворах  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH-H}_2\text{O-HCl}$  // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 848-854.
8. Молодов А.И., Янов Л.А., Лосев В.В. Механизм коррозии меди в метаноле и  $n$ -пропанол в присутствии кислорода // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 6. С. 884-889.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Электрохимия. М.: Химия, 2001. С. 624.

Поступила в редакцию 3 сентября 2012 г.

#### Berdnikova G.G., Vervekina N.V. ANOMALOUS COPPER DISSOLUTION IN DILUTE HYDROCHLORIC ACID ISOPROPANOL SOLUTIONS

The effect of additions of copper chloride (II) on the electrochemical and corrosion behavior of copper in dilute hydrochloric acid isopropanol with a constant concentration of chloride ion is studied. The multidimensional effect of the addition of copper cations in the self-dissolution of the copper electrode, significant role of which is to direct chemical interaction with the surface of the metal, is shown.

*Key words:* anomalous dissolution; corrosion mechanism; polarization of electrode; effective charge of ions.