

УДК 620.193

КОРРОЗИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ В СИСТЕМЕ HCl - ПРОПАНОЛ-2 - H₂O

© Г.Г. Бердникова, Т.П. Машкова, Е.Е. Ермолова, Н.А. Губанова,
С.И. Шувалова, А.В. Пашенцев, Л.Е. Цыганкова

Berdnikova G.G., Mashkova T.P., Ermolova E.E., Gubanova N.A., Shuvalova S.I., Pashentsev A.V., Tsygankova L.E. Corrosion and Electrochemical Behaviour of Copper in System HCl - Propanol-2 - H₂O. Corrosion of copper in system HCl-CH₃CHOHCH₃-H₂O as a function of the concentration of HCl, H₂O and test duration is investigated. The corrosion rate increases with the increase of medium acidity and decreases with adding water to the solvent. The orders of the copper anodic dissolution reaction on H⁺- and Cl⁻-ions are determined. A mechanism of copper anodic ionisation is suggested. It correlates with the experimental kinetic parameters of the process.

Коррозия и электрохимическое поведение меди достаточно подробно изучены как в водных серноокислых и галогеноводородных растворах, так и в неводных кислых средах. Ранее была показана высокая агрессивность хлороводородных спиртовых растворов по отношению к меди [1 - 5]. Природа спирта нормального строения (метанол, этанол, этиленгликоль), как оказалось, не вносит существенных изменений в анодное поведение меди. Так, диффузионная составляющая реакции анодной ионизации полностью исчезает уже при скорости вращения дискового электрода ≥ 1000 об/мин. Порядок реакции по воде равен нулю, по ионам водорода - положителен или равен нулю, по хлор-ионам только положителен. Смена воздушной атмосферы на водородную или кислородную не влияет на ход анодных поляризационных кривых с учетом ошибки эксперимента.

Характерно, что в этих средах скорость коррозии меди увеличивается при введении добавок ионов двухзарядной меди и становится больше таковой, рассчитанной из поляризационных кривых. В кислых спиртовых средах это объясняется наличием параллельного с электрохимическим химического растворения меди по механизму репропорционирования [6, 7]:



Как показали кулонометрические измерения, медь переходит в раствор в виде однозарядных ионов [7], существующих, очевидно, в виде комплексов (CuCl_2^- , CuCl_3^{2-}). Иначе невозможно объяснить положительный порядок реакции по ионам хлора. В ряде работ [7, 8] указывается на увеличение скорости коррозии с ростом концентрации HCl. Предполагается, что это связано с ускоряющим влиянием на реакцию (1), что может быть обусловлено, в свою очередь, различной закомплексован-

ностью ионов Cu^+ . Напротив, снижение скорости коррозии имеет место по мере введения воды, что объясняется [8] замедлением процесса (1).

Представляет интерес изучение поведения меди в растворах хлороводорода, где растворителем является спирт с разветвленным углеводородным скелетом, поскольку такие данные в литературе отсутствуют. В этом качестве нами использован пропанол-2.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы HCl в пропанол-2 готовили насыщением спирта сухим хлороводородом, полученным из х.ч. NaCl и H₂SO₄ по известной методике. Спирт с содержанием воды 0,20 мас.% далее будем называть условно безводным. Спиртовые растворы HCl с добавками воды получали путем введения в него рассчитанного количества бидистиллята с последующим насыщением полученного растворителя хлороводородом.

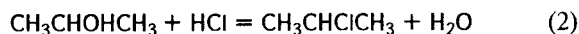
Скорость коррозии (K) определяли гравиметрически как функцию содержания хлороводорода (0,1 - 5,0 моль/л), воды (0,2 - 10 %) и хлорида меди (II) (10^{-4} - 10^{-1} моль/л) в растворе. Опыты проводились при комнатной температуре с использованием хлоркальциевых трубок. Точность взвешивания - $0,5 \cdot 10^{-5}$ г. Скорость коррозии, определенную гравиметрически и выраженную в г/см²·ч, в ряде случаев пересчитывали на электрические единицы, используя электрохимический эквивалент k , равный для меди 2,3881. Эффективный заряд переходящих в раствор ионов определяли кулонометрически.

Электрохимическое поведение меди изучали в атмосфере воздуха, кислорода и водорода, для чего рабочие растворы насыщали газом в тече-

ние часа, после этого погружали медный электрод и продолжали насыщение в течение всего опыта. Водород (кислород) получали электролитически разложением водного ($\approx 30\%$) раствора щелочи. Газы дополнительно сушили, пропуская через концентрированную серную кислоту, а в случае водорода еще и через щелочной раствор пирогаллола. Анодное поведение меди исследовали с целью определения порядка реакции ионизации по ионам водорода (растворы X М HCl + $(K - X)$ М LiCl, где K - ионная сила раствора, равная 1, 2, 3) и ионам хлора (растворы состава 0,1 М HCl + X М LiCl + $(K - 0,1 - X)$ М LiClO₄). Исследована потенциостатическая поляризация дискового электрода, армированного во фторопласт (потенциостат П-5827 М). Электрод сравнения - насыщенный хлорсеребряный. Все потенциалы приведены по водной водородной шкале. Скорость вращения дискового электрода определялась с помощью электронного частотомера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При 20 °С взаимодействием HCl с изопропиловым спиртом по уравнению



можно пренебречь (рис. 1). За 2 часа концентрация хлороводорода не меняется с учетом ошибки титрования. С повышением температуры до 50 °С реакция (2) имеет место, но глубина превращения HCl в концентрированных растворах по результатам 2-х часовой выдержки составляет 1,7 % (рис. 1, кривая 4). Изменение концентрации хлороводорода в безводном спирте с течением времени приведено в табл. 1 ($t = 20^\circ\text{C}$).

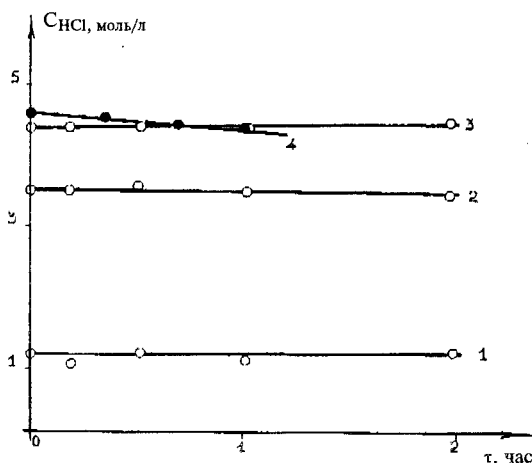


Рис. 1. Изменение во времени концентрации хлороводорода, растворенного в условно безводном изопропиловом спирте. Температура, °С: 1, 2, 3 - 20, 4 - 50.

Таблица 1.

Изменение концентрации HCl во времени при 20 °С в безводном растворе пропанола-2

С _{HCl}	Время в сутках										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15
1 н	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96
3 н	2,95	2,95	2,93	2,93	2,93	2,93	2,90	2,90	2,90	2,87	2,87

Введение воды в растворитель смещает равновесие реакции (2) в сторону исходных веществ, поэтому и в случае смешанного растворителя (10 % воды) глубина превращения хлороводорода будет невелика.

Скорость коррозии меди М1, определенная гравиметрически, при комнатной температуре уменьшается во времени независимо от концентрации хлороводорода в растворителе. Так, например, для 1 М HCl в у.б. спирте коррозия идет преимущественно в первые часы, а затем замедляется. Поэтому $K_{гр}$, определенная после двух часов испытания, в 10 раз выше, чем после суточной экспозиции. Исключением можно считать только 0,1 М растворы хлороводорода, где в данном временном интервале скорость коррозии практически постоянна (табл. 2). Она значительно (более, чем в 5 раз) возрастает при изменении кислотности среды от 0,1 до 1 моль/л и не меняется при дальнейшем ее увеличении до 5 моль/л. Введение добавок воды (2 - 10 %) закономерно снижает скорость коррозии меди, что показано в табл. 3.

Наличие ионов Cu²⁺ в 1 М изопропанольном (у.б.) растворе HCl оказывает значительное влияние на скорость коррозии меди, которая возрастает с $\partial \lg i_{кор}/\partial \lg C_{Cu^{2+}} = 0,4$. Величина предельного тока катодной поляризационной кривой также возрастает с $\partial \lg i_{пред}/\partial \lg C_{Cu^{2+}} = 0,4$.

Для растворов, не содержащих хлорид меди (II), величина предельного тока восстановления окислителя-деполяризатора выше тока коррозии, что свидетельствует в пользу отсутствия диффузионных ограничений подвода окислителя, а, следовательно, растворение меди определяется кинетическими факторами. В растворах с добавками хлорида меди (II), как следует из рис. 2, коррозия протекает на предельном токе восстановления окислителя.

Таблица 2.

Влияние продолжительности испытания на скорость коррозии меди (г/см²·ч) в растворах хлороводорода в пропаноле-2 (у.б.). 20 °С

t, ч	0,1 М HCl	1 М HCl	
	0,2 % H ₂ O	0,2 % H ₂ O	2 % H ₂ O
2	$3,77 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$
24	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$5,14 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3.

Скорость коррозии меди в изопропанольных растворах хлористого водорода.
 Время испытания - 2 часа для 1 и 5 М HCl и 22 часа для 0,1 М HCl

Содержание воды, %	Концентрация хлороводорода, моль/л		
	0,1	1,0	5,0
0,2	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
2	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
5	—	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
10	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

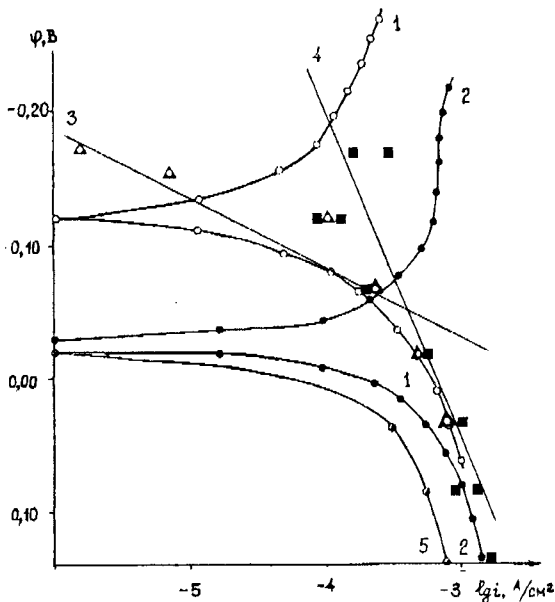


Рис. 2. Поляризационные кривые на меди в 1 М изопропанольном (у.б.) растворе HCl без добавки (1) и с добавкой 0,1 М CuCl₂ (2) и скорость растворения меди, определенная гравиметрически при разных потенциалах в отсутствие (3) и в присутствии (4) CuCl₂ (0,1 моль/л). 5 - анодная поляризационная кривая с выдержкой 2,5 часа в растворе с добавкой CuCl₂.

На рис. 2 приведены поляризационные кривые в исследуемых растворах спирта (у.б.), полученные с выдержкой на точке 30 с, и величины скорости коррозии меди при различных потенциалах анодной и катодной областей, определенные по потерям массы образцов в процессе испытаний. Здесь же изображена стационарная кривая (кривая 5), построенная по токам, наблюдавшимся после 2,5 часовой выдержки электрода в растворе, т.е. соответствующая условиям коррозионных опытов при постоянном потенциале. Из рисунка видно, что в катодной области в растворах с CuCl₂ наблюдается слабое уменьшение скорости растворения по мере сдвига потенциала в отрицательном направлении, хотя, согласно законам электрохимической кинетики, она должна уменьшаться по экспоненциальному закону. Очевидно, что в области катодных потенциалов в слу-

чае добавок CuCl₂ растворение происходит не по электрохимическому механизму. В растворах же без добавки хлорида меди (II) можно говорить о том, что в катодной области медь растворяется по законам электрохимической кинетики, так же, как и в анодной, где наблюдается совпадение определенных гравиметрических скоростей коррозии меди со стационарной анодной кривой и близкая к единице величина эффективного заряда Z_{эфф} ионов меди (табл. 4). В средах с 10 % воды доля химического механизма растворения (η_х) меди в отсутствие хлорида меди уменьшается, о чем свидетельствует увеличение эффективного заряда Z_{эфф} переходящих в раствор ионов (табл. 4), так как согласно [7, 9];

$$\eta_x = 1 - Z_{эфф} \quad (3)$$

Была изучена возможность защиты меди от коррозии в исследуемых растворах известными для водных сред ингибиторами коррозии меди (бензотриазол (БТА), тиомочевина, никотиновая кислота) [10]. Как оказалось, ни один из них не только не оказывает ингибирующего действия, но даже вызывает увеличение скорости коррозии, что видно из табл. 5.

В водной солянокислой среде при смещении потенциала электрода на 150 мВ от E_{кор} наблюдается линейная зависимость $i_a = f(\sqrt{\omega})$, проходящая через начало координат, что свидетельствует о диффузионном контроле процесса анодной ионизации меди независимо от характера атмосферы (воздушная, водородная, кислородная) (рис. 3). В менее глубокой анодной области наблюдается смешанный диффузионно-кинетический контроль, причем с уменьшением поляризации доля диффузионного контроля уменьшается. Так, при смещении потенциала от E_{кор} на 100 мВ она составляет 40 % и уменьшается до 10 - 12 % при ΔE = 50 мВ. Переход в кинетическую область не наблюдается при скорости вращения до 2500 об/мин во всех исследованных атмосферах.

Таблица 4.

Значения эффективного заряда Z_{эфф} переходящих в 1 М спиртовой раствор HCl ионов в зависимости от состава растворителя и наличия добавки хлорида меди (II)

Величина сдвига потенциала от E _{кор} , мВ	0,2 % H ₂ O		10 % H ₂ O	
	—	0,1 М CuCl ₂	—	0,1 М CuCl ₂
+ 50	1,15	0,22	0,84	0,42
+ 100	1,05	0,30	0,86	0,60
+ 150	0,93	0,40	0,55	0,60

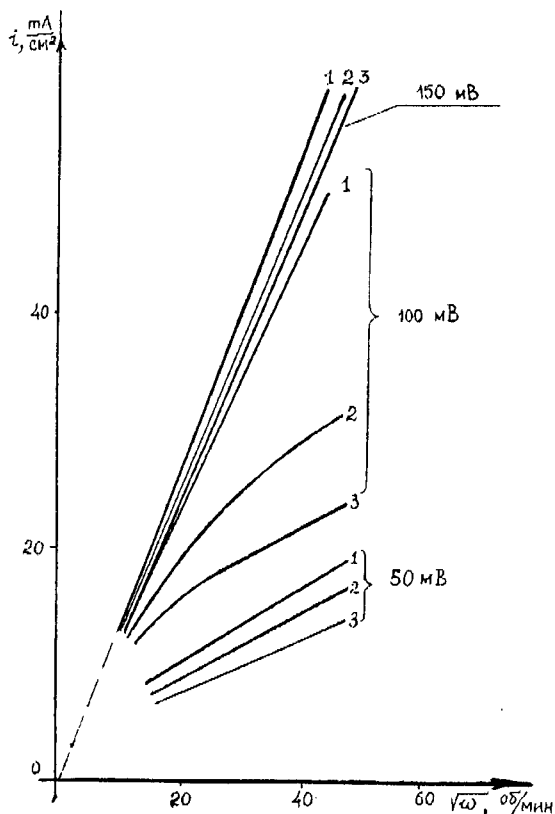


Рис. 3. Влияние скорости вращения дискового электрода на скорость анодной ионизации меди в 1 М водном растворе соляной кислоты. Атмосфера: 1 - воздушная, 2 - водородная, 3 - кислородная.

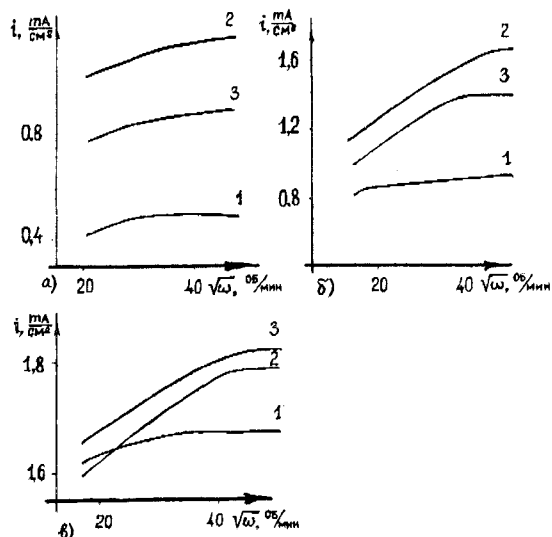


Рис. 4. Влияние скорости вращения ω дискового электрода на скорость анодной ионизации меди в изопропанольном (у.б. среда) растворе хлороводорода ($C_{HCl} = 1$ моль/л). Величины смещения потенциала электрода от $E_{кор}$: а - 50 мВ, б - 100 мВ, в - 150 мВ. Атмосфера: 1 - воздух, 2 - водород, 3 - кислород.

В условно безводном спиртовом растворе HCl в воздушной атмосфере кинетический контроль анодного процесса наблюдается уже при скорости вращения порядка 200 - 400 об/мин для $\Delta E = 50-100$ мВ и при 1000 об/мин, когда

сдвиг от $E_{кор}$ составляет 50 мВ. В атмосфере кислорода имеет место аналогичная картина (500, 1000, 1500 об/мин для $\Delta E = 50, 100, 150$ мВ соответственно), а в атмосфере H_2 независимо от сдвига потенциала диффузионные ограничения полностью снимаются лишь при ω , равной 1600 об/мин (рис. 4). В смешанном водно-спиртовом растворителе (10 мас.% H_2O) переход в кинетическую область затруднен, хотя и достигается легче, чем в воде. Уже при 1600 об/мин полностью исчезает зависимость скорости анодного растворения меди от ω , независимо от глубины смещения потенциала в анодную область и характера атмосферы.

Характер атмосферы также не оказывает какого-либо заметного влияния, с учетом ошибки эксперимента, на ход анодной поляризационной кривой, снятой на неподвижном электроде как в водном 1 М растворе HCl, так и в случае смешанного растворителя (10 мас.% H_2O) (рис. 5). Для раствора хлороводорода той же концентрации в у.б. спирте смена воздушной атмосферы на водородную значительно понижает $\varphi_{стан}$, но в более глубокой анодной области влияние характера атмосферы исчезает. Устранить влияние водородной атмосферы можно также вращением дискового электрода (1600 об/мин) (рис. 6). При этом потенциал саморастворения смещается в катодную область.

Как следует из рис. 7, анодные кривые в спиртовой среде характеризуются сравнительно короткими начальными линейными участками, переходящими далее в участки переменного наклона и далее предельного тока. Такой же вид они имеют и на вращающемся электроде. По мере увеличения кислотности среды анодные поляризационные кривые смещаются в область отрицательных потенциалов. Эти данные позволяют определить порядок анодной реакции ионизации меди по H^+ -ионам ($\partial \lg i_a / \partial \lg C_{H^+} = n_{H^+}$, изобразив графически на основании данных рис. 7 зависимость $\lg i_a = f(\lg C_{H^+})$ (рис. 8).

В табл. 6 приведены значения порядка реакции анодной ионизации меди по ионам водорода в у.б. среде пропанола-2 и в средах с 10 % H_2O на вращающемся дисковом электроде и в отсутствие вращения. Изучено влияние на n_{H^+} ионной силы раствора. Из таблицы следует, что, как правило, наблюдается положительный порядок реакции по ионам водорода и в ряде случаев нулевой, причем имеет место тенденция увеличения n_{H^+} с ростом ионной силы электролита.

Следует отметить также близость полученных значений n_{H^+} при вращении электрода и в отсутствие вращения. Возможно, это связано с тем, что определение n_{H^+} проводилось в области анодных потенциалов, смещенных не более, чем на 50 - 60 мВ, от стационарного, т.е. там, где диффузионная составляющая анодного тока минимальна.

Таблица 5.

Влияние некоторых ингибиторов кислотной коррозии меди для водных сред на скорость коррозии меди в 1 М изопропанольных растворах HCl. Продолжительность испытаний 22 часа

Ингибитор С, моль/л	Отсутствует	БТА, $10^{-2} - 10^{-5}$	5-метил-БТА, $10^{-3} - 10^{-5}$	$CS(NH_2)_2$, $3,5 \cdot 10^{-2}$ ** $-6,5 \cdot 10^{-4}$ ***	C_5H_7NCOOH $8,1 \cdot 10^{-3}$ *
$K \cdot 10^5$, г/см ² ·ч	1,9	3,6 - 4,7	10 - 11,3	6,2 - 7,7	9,7

*Концентрация насыщения, **выпадение осадка,*** питтинг.

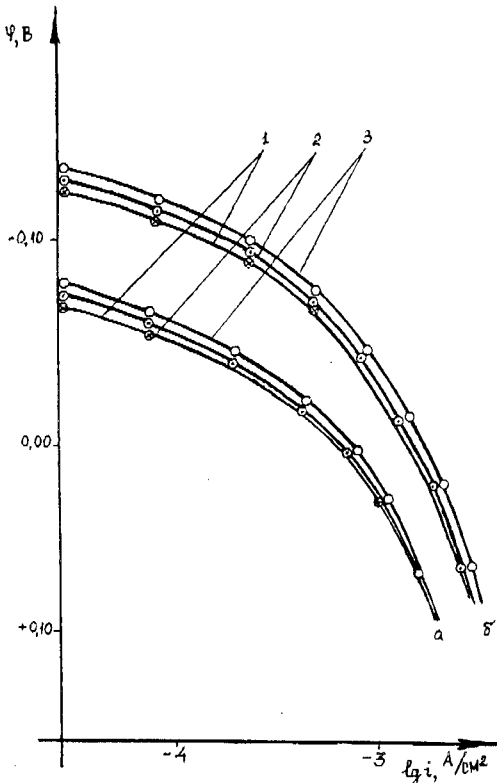


Рис. 5. Влияние характера атмосферы на ход анодной поляризационной кривой меди с добавками 10 % воды 1 М растворах хлороводорода при вращении дискового электрода (б) и в отсутствие вращения (а). Атмосфера: 1 - воздух, 2 - водород, 3 - кислород.

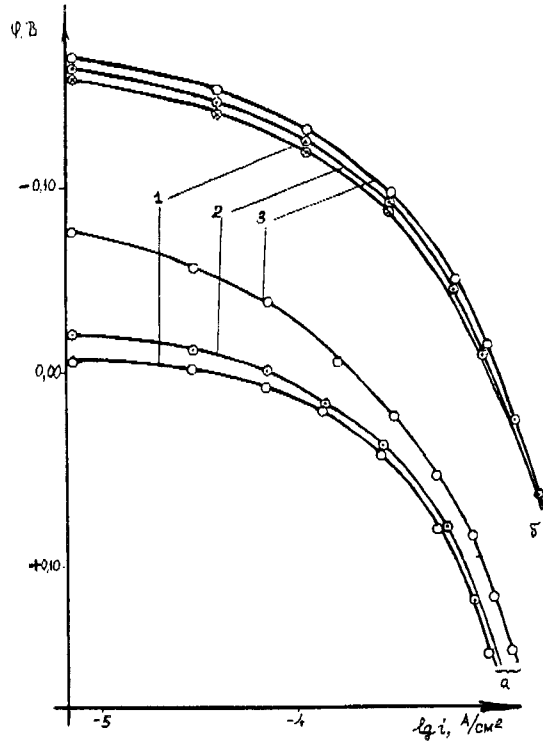


Рис. 6. Влияние характера атмосферы на ход анодной поляризационной кривой меди в безводных изопропанольных 1 М растворах хлороводорода при вращении дискового электрода (б) и в отсутствие вращения (а). Атмосфера: 1 - воздух, 2 - водород, 3 - кислород.

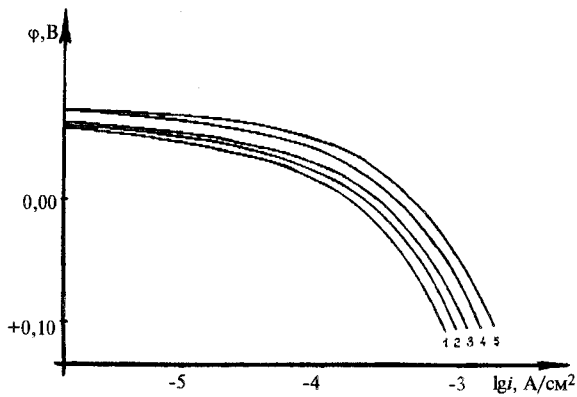


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые на меди в кислых хлоридных растворах изопропилового спирта (0,2 % воды) состава X М HCl + (2 - X) М LiCl. Воздушная атмосфера, $\omega = 0$ об/мин. X М HCl: 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 1,5; 5 - 1,9.

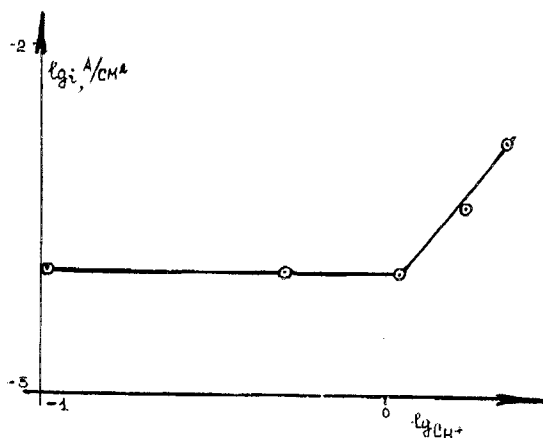


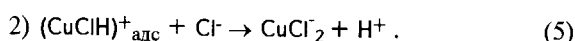
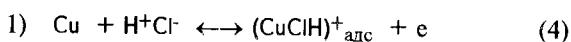
Рис. 8. Зависимость $lg i_a$ от $lg C_{H^+}$ для АКК рис. 7.

Определение порядка реакции анодной ионизации меди по Cl^- -ионам проводилось в хлоридно-перхлоратном кислом растворе состава $0,1 \text{ M HCl} + X \text{ M LiCl} + (K - 0,1 - X) \text{ M LiClO}_4$ с такими же значениями ионной силы, как и в растворах для определения n_{H^+} . В табл. 7 приведены величины n_{Cl^-} , откуда видно, что они, в основном, близки к 2 независимо от ионной силы и состава растворителя (исключение составляет у.б. раствор с $K = 1$, где $n_{\text{Cl}^-} = 3$).

Таким образом, данные, полученные по порядкам реакции анодной ионизации по ионам H^+ и Cl^- , аналогичны наблюдаемым в растворах спиртов нормального строения и свидетельствуют об участии в элементарных реакциях ионизации ионных ассоциатов H^+Cl^- , образованию которых способствует низкая диэлектрическая проницаемость спирта ($\epsilon = 18,3$ при $t = 25^\circ\text{C}$) и повышение ионной силы электролита. В противном случае невозможно объяснить положительный порядок реакции по H^+ -ионам, которые не являются поверхностно-

активными и непосредственно не могут принимать участие в процессе.

Когда $n_{\text{Cl}^-} > n_{\text{H}^+}$, процесс анодной ионизации можно выразить схемой как с участием непосредственно Cl^- -ионов, так и ионных ассоциатов H^+Cl^- , со второй лимитирующей стадией:



Скорость лимитирующей стадии:

$$i_2 = k_2 \cdot a_{(\text{CuClH})^+_{\text{адс}}} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (6)$$

Для первой квазиравновесной стадии имеем:

$$\varphi = \varphi^0 + RT/F \cdot \ln a_{(\text{CuClH})^+_{\text{адс}}} / (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}),$$

откуда

$$a_{(\text{CuClH})^+_{\text{адс}}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \cdot e^{(\varphi - \varphi^0)/RT} \quad (7)$$

Таблица 6.

Порядок реакции анодной ионизации меди по ионам водорода (n_{H^+}) и наклон тафелевского участка b_a (мВ) анодных поляризационных кривых (воздушная атмосфера)

$\omega(\text{H}_2\text{O})$, % в растворе	K, ионная сила раствора	X M HCl + (K - X) M LiCl					
		W = 0 об/мин			W = 1000 об/мин		
		b_a , мВ	n_{H^+}	ΔC_{H^+} , моль/л	b_a , мВ	n_{H^+}	ΔC_{H^+} , моль/л
0,2	1	55	0,30	0,01-0,52	60	0,05	0,01-0,50
			2,50	0,52-0,99		3,00	0,50-0,99
	2	65	0,15	0,10-1,00	60	0	0,10-1,00
			1,70	1,00-1,90		1,00	1,00-1,90
	3	65	1,40	1,40-2,90	65	0,60	1,40-2,90
10	1	60	0,08	0,01-0,50	60	0	0,01-0,99
			1,60	0,50-0,99			
	2	65	0,30	0,10-0,50	60	0,40	0,10-0,50
			0,90	0,50-1,90		1,00	0,50-1,90
	3	50	1,50	1,40-2,90		2,00	1,40-2,90

Таблица 7.

Порядок реакции анодной ионизации меди по ионам хлора (n_{Cl^-}) и наклон тафелевского участка b_a (мВ) анодных поляризационных кривых (воздушная атмосфера)

$\omega(\text{H}_2\text{O})$, % в растворе	K, ионная сила раствора	0,1 M HCl + X M LiCl + (K - 0,1 - X) M LiClO ₄					
		W = 0 об/мин			W = 1000 об/мин		
		b_a , мВ	n_{Cl^-}	ΔC_{Cl^-} , моль/л	b_a , мВ	n_{Cl^-}	ΔC_{Cl^-} , моль/л
0,2	1	54	1,8	0,11-0,99	60	3	0,11-0,99
			2,0	0,11-1,99	60	1,6	0,11-1,99
	2	50	2,0	0,11-2,99	60	2,0	0,11-2,99
	3	52	2,0	0,11-2,99	60	2,0	0,11-2,99
10	1	50	2,1	0,11-0,99	65	2,2	0,11-0,99
			2,5	0,11-1,99	60	2,3	0,11-1,99
	2	55	2,5	0,11-2,99	60	2,0	0,11-2,99
	3	50	2,5	0,11-2,99	60	2,0	0,11-2,99

Подставляя (7) в (6), получаем :

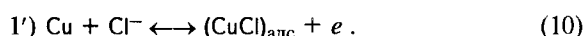
$$i_2 = k_2 \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \exp((\varphi - \varphi^0)F/RT). \quad (8)$$

Объединяя все постоянные величины, получаем кинетическое уравнение процесса анодной ионизации:

$$i_a = k \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \exp(\varphi F/RT), \quad (9)$$

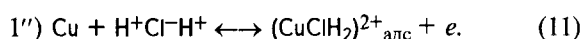
что соответствует наблюдаемым наклонам линейных участков анодных поляризационных кривых, близким к 60 мВ.

При $n_{\text{H}^+} = 0$ ионные ассоциаты не играют существенной роли и квазиравновесная предшествующая стадия имеет вид:



При $n_{\text{H}^+} < 1$ параллельно протекают стадии 1) и 1').

Когда $n_{\text{H}^+} = 2$ и $n_{\text{Cl}^-} = 2$, первая квазиравновесная стадия имеет вид:



ВЫВОДЫ

1. Коррозия меди в кислых хлоридных изопропанольных растворах протекает с кислородной деполаризацией и не связана с транспортными ограничениями окислителя-деполяризатора. Эффективная валентность переходящих в раствор ионов равна единице. В присутствии двухзарядных ионов меди существенно скорость химического репропорционирования.

2. Скорость коррозии увеличивается с ростом кислотности. Добавки воды оказывают обратное действие.

3. Кинетический контроль реакции анодной ионизации наступает в условно безводном спиртовом растворе HCl при скорости вращения электрода ≈ 1000 об/мин, а для смешанного растворителя (10 % воды) ≈ 1500 об/мин независимо от характера атмосферы и глубины смещения потенциала.

4. Анодная ионизация меди в изопропанольных растворах HCl ускоряется с ростом концентрации ионов водорода и хлора. Механизм процесса удовлетворительно интерпретируется за счет участия в реакции ионных двойников и тройников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Меркулова Р.И. // Защита металлов. 1972. Вып. 8. С. 329.
2. Вигдорович В.И., Пчельников И.Т., Цыганкова Л.Е. // Защита металлов. 1972. Вып. 8.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Защита металлов. 1974. Вып. 10. С. 549.
4. Экилик В.В., Григорьев В.П., Экилик Г.Н. // Хим. и хим. технол. 1973. Вып. 16. С. 711.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шарифулина И.И. // Ж. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 11. С. 2417.
6. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Осипова Н.В. // Ж. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 11. С. 2426.
7. Шарифулина И.И., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Ж. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 10. С. 2274.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шарифулина И.И. // Хим. и хим. технол. 1977. Вып. 8. С. 1179.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. // Защита металлов. 1991. Т. 27. С. 40.
10. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968.

Поступила в редакцию 6 декабря 1996 г.