

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПИТТИНГОВЫХ ПОРАЖЕНИЙ СЕРЕБРА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 1.07.08 г.

Аннотация. Из рассмотрения циклических вольтамперограмм определены условия возникновения питтингов на серебре в щелочных растворах, содержащих анионы-активаторы Cl^- , SO_4^{2-} и NO_3^- . В 0,05 М NaOH питтинговые поражения Ag-анода возникают при потенциале 0,74 В в присутствии 0,5 М Na_2SO_4 и при 0,81 В в 0,1 М NaOH в присутствии 0,075 М KNO_3 . В щелочно-хлоридных средах анодно-анионная активация серебра отсутствует и растворение анода равномерное. Стационарные потенциалы свободной коррозии серебра в щелочных средах обычно не достигают значений потенциалов локальной активации, поэтому в этих случаях питтинговые поражения серебра не наблюдаются. Однако в присутствии сильных окислителей (перекись водорода) или при контакте с благородными металлами, а также при наличии блуждающих токов, потенциалы локальной депассивации могут быть достигнуты и тогда на серебре появляются питтинги или даже язвы.

Ключевые слова: серебро, оксиды серебра, анионы-активаторы, питтинг.

Abstract. The conditions of the appearing of pitting corrosion in acidic solutions containing Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- was detected from the cyclic voltammograms. The pitting defeats of silver electrode are appearing in 0,05 M NaOH in the presence of 0,5 M Na_2SO_4 at the potential of 0,74 V and at the potential of 0,81 V in 0,1 M NaOH in the presence of 0,075 M KNO_3 . The anodic-anionic activation of silver in acidic solutions containing Cl^- ions is absent. The stationary potentials of free corrosion of silver in acidic medias not achieve of the values of the potentials of local activation, that's why in such cases the pitting defeats of silver can't be observed. However, in the presence of strong oxidizing or by the contact with the electro-positive metals and with stray currents the potentials of local depassivation can be achieved and the pitting is appeared.

Keywords: silver, silver oxide, anion-activators, pitting.

ВВЕДЕНИЕ

Серебро и медь имеют почти одинаковые электрохимические свойства в щелочных растворах. Оба эти металла характеризуются двумя областями активного растворения, за которыми следуют области пассивного состояния. При анодном окислении образуются растворимые продукты и оксиды типа Me_2O и MeO , причем уже при потенциалах активного растворения эти оксиды покрывают практически всю поверхность электрода [1]. В щелочных растворах, содержащих такие анионы-активаторы, как Cl^- , SO_4^{2-} и NO_3^- , медь при определенных потенциалах локально депассивируется и электрод подвергается разрушению в виде отдельных поражений, обычно именуемых питтингами [2, 3]. Питтинг на меди наблюдается и в условиях свободной коррозии, то есть без внешней анодной поляризации [4]. Описания питтинговых разрушений на серебре, как при анодной поляризации, так и в условиях свободной коррозии, в литературе

нами не были обнаружены. В связи с этим представляло интерес изучить условия появления питтингов на серебре при различных потенциалах в щелочных растворах, содержащих анионы-активаторы и сравнить с условиями развития питтингов на меди. Тем более что в случае серебра следует ожидать определенной специфики в развитии питтинговой коррозии, так как серебро с анионами-активаторами дает менее растворимые соли. Так, произведение растворимости AgCl равно $1,56 \cdot 10^{-10}$, а CuCl — $1,72 \cdot 10^{-7}$. Растворимость же Ag_2SO_4 значительно ниже, чем соли CuSO_4 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на статичном электроде, изготовленном из электролитического серебра с концентрацией примесей не более 0,01 ат. %. Электрод был армирован в отвержденную эпоксидную смолу, площадь рабочей поверхности которого составляла 0,25 см². Его обработка заключалась в зачистке на наждачной бумаге различной зернистости, обезжиривании водной су-

спензией MgO, полировке на замше до зеркального блеска, промывке дистиллированной водой и высушивании фильтровальной бумагой. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Вспомогательный электрод — платина.

Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.». Деаэрацию растворов не проводили, так как было установлено, что в области применяемых потенциалов восстановление кислорода весьма незначительно и поэтому не влияет на токи при анодном окислении серебра и восстановлении его оксидов. Электрохимические измерения осуществляли на потенциостате П-5827 в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами при температуре 20 ± 2 °С. Все потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На циклической вольтамперограмме серебряного электрода в 0,1 М NaOH, имеются два анодных пика A_1 и A_2 , соответствующих окислению металлического серебра до Ag_2O и Ag_2O до AgO и два катодных пика K_2 и K_1 , отвечающих за восстановление AgO до Ag_2O и Ag_2O до Ag (рис. 1). Помимо этого, можно наблюдать и предпик A_0 , относящийся к окислению активных участков поверхности серебра и возникновению $Ag(OH)_{адс}$ и монослоя Ag_2O [5]. Наличие катодных пиков указывает на образование при анодном окислении серебра малорастворимых продуктов.

Некоторые авторы [6] полагают, что анодная пассивность вызывается пленкой оксида на поверхности электрода. Однако вряд ли следует думать, что слой оксида является столь беспористым и обладает достаточно совершенной структурой и поэтому может полностью экранировать электрод от раствора и вызвать резкое уменьшение плотности анодного тока. Если же допустить, что пассивность обуславливается изоляцией поверхности электрода, то это состояние должно сохраняться все время пока существует этот слой оксида. Однако из рис. 2 видно, что потенциалы Ag-электрода, который предварительно в течение 2 минут выдерживали при потенциалах активного 0,5 В (кривая 1) и пассивного 0,7 В (кривая 2) состояний, после прекращения анодной поляризации практически мгновенно смещаются до потенциала равновесного электрода Ag/Ag_2O+OH^- . Это, прежде всего, говорит о том, что в электрохимическом отношении оба электрода после прекращения анодной поляризации не отличаются друг от друга, независимо от

того, покрыта часть поверхности электрода оксидной пленкой или эта пленка практически полностью закрывает электрод. При выдержке при потенциалах второй пассивности (кривая 3) электродный потенциал серебра вначале принимает значение, которое определяется функционированием электрода AgO/Ag_2O+OH^- и только после растворения AgO он становится равным потенциалу Ag/Ag_2O+OH^- . При этом следует заметить, что слой оксида на электроде после прекращения анодной поляризации химически не мог столь быстро раствориться, поэтому стремительное уменьшение

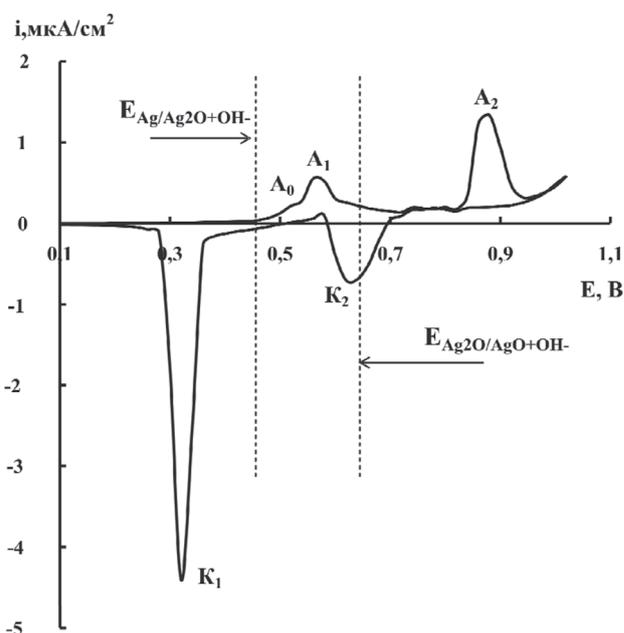


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Ag-электрода в 0,1 М NaOH

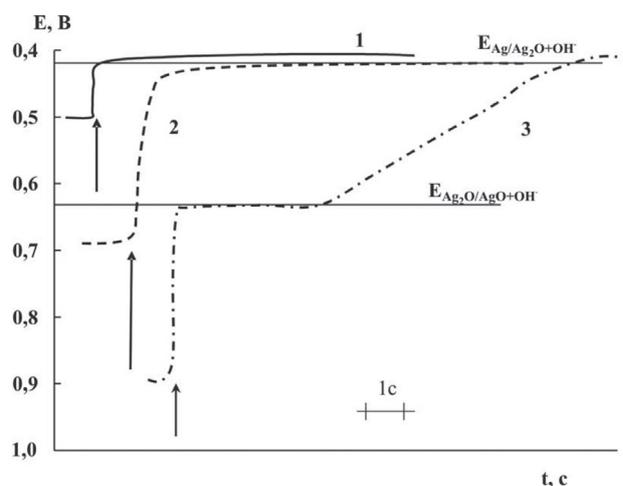


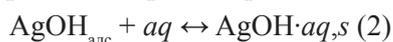
Рис. 2. Хронопотенциограмма Ag-электрода в 0,1 М NaOH после 2 минут выдержки электрода при потенциалах $E = 0,5$ (1); $0,7$ (2); $0,9$ В (3), где \uparrow — момент отключения поляризации

электродного потенциала можно объяснить только десорбцией частиц, вызывающих пассивность.

Основываясь на полученных экспериментальных данных, а так же на результатах опытов с использованием вращающегося дискового электрода с кольцом, доказавших наличие растворимых анодных продуктов [7], кинетику анодного процесса на Ag-электроде можно представить следующим образом. При погружении Ag-электрода в водный щелочной раствор происходит адсорбция гидроксид-ионов на его поверхности [8]. С увеличением потенциала они взаимодействуют с металлом и образуют поверхностные комплексы, причем при определенных потенциалах этот процесс происходит одновременно с отрывом электрона или его доли [9]. Состав поверхностного комплекса нельзя однозначно определить, поэтому представим его условной формулой $\text{AgOH}_{\text{адс}}$, а первую стадию окисления напомним в следующем виде:



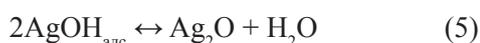
Образовавшиеся $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ частично гидратируются и переходят в приэлектродный слой s:



Соединение AgOH может диссоциировать как по основному, так и по кислотному механизмам [10], создавая достаточно высокую концентрацию ионов серебра в растворе, часть которых диффундирует в объем, а другая часть гидролизует и образует фазу Ag_2O :



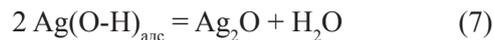
Определенная часть комплексов $\text{AgOH}_{\text{адс}}$, видимо, в результате дегидратации сразу будет переходить в оксид:



При сдвиге электродного потенциала в положительном направлении взаимодействие поверхностных атомов серебра и ионов гидроксида увеличивается и происходит изменение электронной структуры адсорбционного комплекса. Из-за смещения электронов от кислорода к металлу возникает труднорастворимый комплекс, который также как в [11], запишем в виде $\text{Ag}(\text{O-H})_{\text{адс}}$:



Можно полагать, что именно этот комплекс блокирует активные участки поверхности электрода и вызывает анодную пассивацию. Необходимо отметить, что комплексы $\text{Ag}(\text{O-H})_{\text{адс}}$ также могут дегидратироваться с образованием фазового оксида:



При потенциалах пассивного состояния только эта реакция будет приводить к образованию Ag_2O .

При потенциалах пика A_2 общепринято считать, что идет реакция окисления Ag_2O :



Но, следует допустить, что также имеет место стадийное анодное окисление серебра:



А пассивное состояние Ag-электрода при более положительных потенциалах, вероятно, наступает в результате превращения:



При дальнейшем увеличении анодного потенциала эти комплексы частично растворяются, но, скорее всего, их большая часть подвергается дегидратации с образованием AgO .

Введение в щелочной раствор небольших концентраций сульфат-ионов ($< 0,1 \text{ M}$) приводит к ускорению анодного процесса на серебряном электроде, что выражается в сдвиге активных участков анодных поляризационных кривых в сторону отрицательных потенциалов, увеличении плотности анодного тока на восходящих ветвях пиков A_1 и A_2 , и уменьшении потенциалов пассивации (рис. 3). В этом случае, скорее всего, за счет конкурентной адсорбции гидроксид- и сульфат-

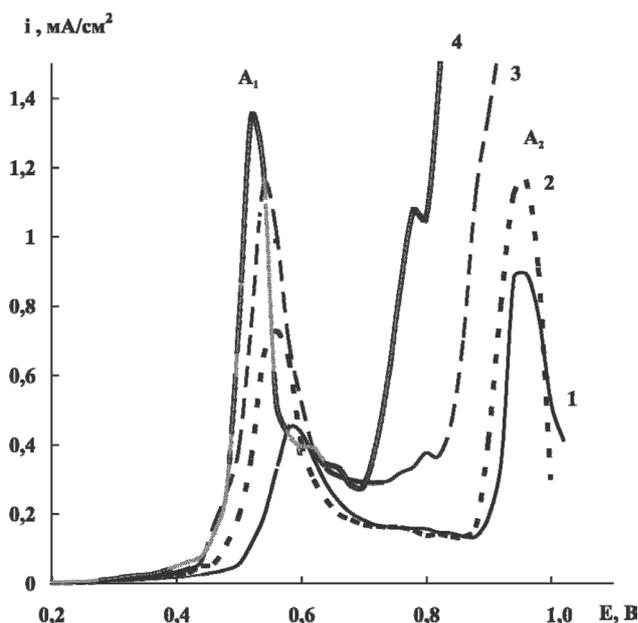


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые (0,1 В/мин) Ag-электрода в 0,05 М NaOH + xМ Na₂SO₄, где x = 0 (1); 0,1 (2); 0,4 (3); 0,5 М (4)

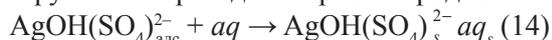
ионов происходит образование не $\text{AgOH}_{\text{алс}}$, что было характерно для чисто-щелочных растворов, а возникают смешанные комплексы. Их состав неизвестен, но реакцию их образования условно будем представлять:



Эти комплексы более растворимы, и поэтому увеличивают скорость анодного процесса на восходящей ветви пика A_1 . Дегидратация этих комплексов также приводит к возникновению Ag_2O :



Другая часть адсорбционных комплексов гидратируется и переходит в приэлектродном слое:



Вслед за этим они претерпевают ряд превращений, аналогичным (3)—(4).

Пассивацию серебра за пиком A_1 можно также представить стадией:



за счет возрастающего взаимодействия кислорода гидроксида с металлом электрода. Пассивация за пиком A_2 уже обусловлена образованием комплексов $[\text{Ag}(\text{O}-\text{H})\text{SO}_4]_{\text{алс}}^{2-}$, где серебро имеет степень окисления +2. Они испытывают те же превращения, что и комплексы, где серебро имеет степень окисления +1.

При невысоких концентрациях сульфат-ионов (<0,1 М) в щелочных средах растворение серебра, несмотря на ускорение анодного процесса, также остается равномерным. Даже отдельных питтингов не наблюдается. При повышении концентрации все больше сульфат-ионов внедряется в координационную сферу поверхностных комплексов и при определенном потенциале их концентрация достигает таких величин, при которых эти комплексы становятся растворимыми. При этом наблюдается активация анода. С увеличением концентрации сульфата потенциалы активации смещаются в область все более отрицательных значений. Вторичная пассивация при этих концентрациях не имеет места (рис. 3, кривые 3,4). При активации электрода анодный ток резко возрастает и остается большим даже при изменении направления поляризации. На циклической вольтамперограмме появляется новый пик K_3 (рис. 4), который, вероятно, обусловлен восстановлением Ag_2SO_4 . Следует отметить, что активация происходит на отдельных участках поверхности электрода, а основная часть его остается покрытой оксидами, о чем свидетельствуют катодные пики K_1 и K_2 . Совместное существование оксида и сульфата серебра возможно

только при снижении pH раствора, находящегося в порах осадка, а затем и в пространстве возникающих при этом питтингов. В отличие от меди [3] локальная депассивация серебра и образование питтингов происходит, в основном, при потенциалах между анодными пиками A_1 и A_2 или в начале восходящей ветви пика A_2 . При одинаковой щелочности раствора и равной концентрации сульфата локальная депассивация серебра наблюдается при потенциалах более отрицательных, чем потенциалы депассивации меди.

Таким образом, локальная депассивация серебра в данном щелочном растворе наблюдается при определенной концентрации аниона-активатора и электродного потенциала, когда адсорбция анионов-активаторов превалирует над адсорбцией гидроксид-ионов и в результате возникают растворимые комплексы. Депассивация происходит в порах осадка из оксидов серебра, поэтому она носит локальный характер. По этой же причине затруднен доступ компонентов из объема раствора и отвод продуктов окисления серебра. В результате pH раствора в порах уменьшается, и концентрация анионов-активаторов увеличивается, что приводит к еще большему облегчению анодного окисления серебра и возникновению питтинга. Продуктами окисления серебра в этом случае являются Ag_2O , который образуется начиная с потенциалов активного окисления серебра, AgO , возникающий при достижении потенциалов начала пика A_2 и соль серебра с анионом-активатором. Наличие этих соединений подтверждается присутствием на циклограмме катодных пиков K_1 , K_2 и K_3 .

Следует особо отметить, что возникновение на электроде пористой пленки обуславливает проникновение раствора, содержащего анионы-

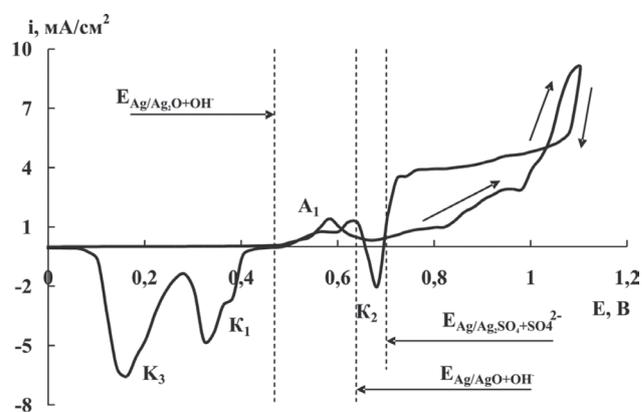


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Ag-электрод в 0,05 М NaOH + 0,5 М Na_2SO_4

активаторы, к пассивной поверхности металла и его локальную активацию. Продукты окисления электрода в виде оксидов или гидроксидов вызывают подкисление раствора в порах и, следовательно, дополнительную депассивацию поверхности за счет снижения адсорбции гидроксид-ионов. Увеличение концентрации ионов металла электрода в порах осадка вызывает дополнительную миграцию анионов-активаторов, и возрастание их концентрации облегчает анодный процесс. В результате действия этих факторов происходит локальная депассивация электрода и дальнейшее ускорение анодного процесса, приводящее к появлению питтингов.

Также как и в сульфатно-щелочных растворах локальная депассивация серебра наблюдается в щелочных средах, содержащих нитрат-ионы. Однако активация металла происходит, не из пассивного состояния между пиками A_1 и A_2 , а при потенциалах, несколько превышающих пик анодного окисления A_2 . Это говорит о том, что активирующая способность нитрат-ионов ниже, чем сульфат-ионов. При этих потенциалах, помимо оксида серебра Ag_2O происходит выпадение осадка $AgNO_3$, что подтверждается возникновением катодного пика K_3 на циклической вольтамперограмме (рис. 5).

Иная картина наблюдается в щелочно-хлоридных средах. Введение в щелочной раствор даже

малых количеств хлор-ионов значительно увеличивает анодные токи на активных участках анодных кривых (рис. 6). Повышаются также токи пассивации. Но, самое главное, появляется новый пик A' , который увеличивается с повышением концентрации хлор-ионов. Этот пик, соответствует образованию $AgCl$. Потенциал пика имеет более положительное значение, чем равновесный потенциал образования хлорида серебра, но он отрицательнее потенциала, соответствующего формированию Ag_2O . В данном случае, хоть и наблюдается ускорение анодного процесса, но локальная депассивация электрода, отсутствует в отличие от сульфат- и нитрат-содержащих щелочных растворов. Интересно отметить, что медь в хлоридно-щелочных растворах подвергается особенно ярко выраженным питтинговым разрушениям [3]. При чем активирующая способность хлор-ионов относительно меди заметно выше, чем у сульфат- и тем более нитрат-ионов [12].

Отсутствие локальной депассивации серебра и питтингов на его поверхности можно связать с тем, что адсорбция ионов хлора на Ag -электроде начинается при более отрицательных потенциалах, чем адсорбция сульфат- или нитрат-ионов. Это приводит к их внедрению в координационную сферу адсорбционного комплекса $AgOH_{адс}$ и активному растворению серебра при потенциалах, не

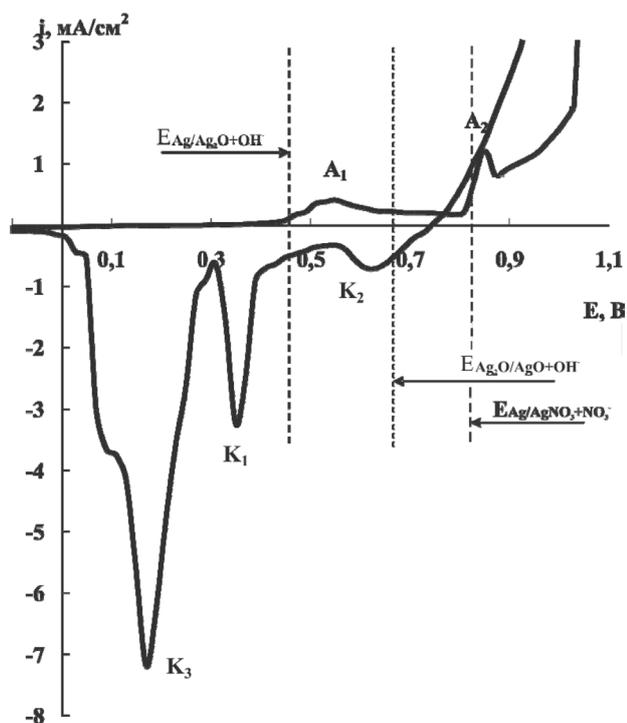


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Ag -электрода в 0,1 М $NaOH$ + 0,075 М KNO_3

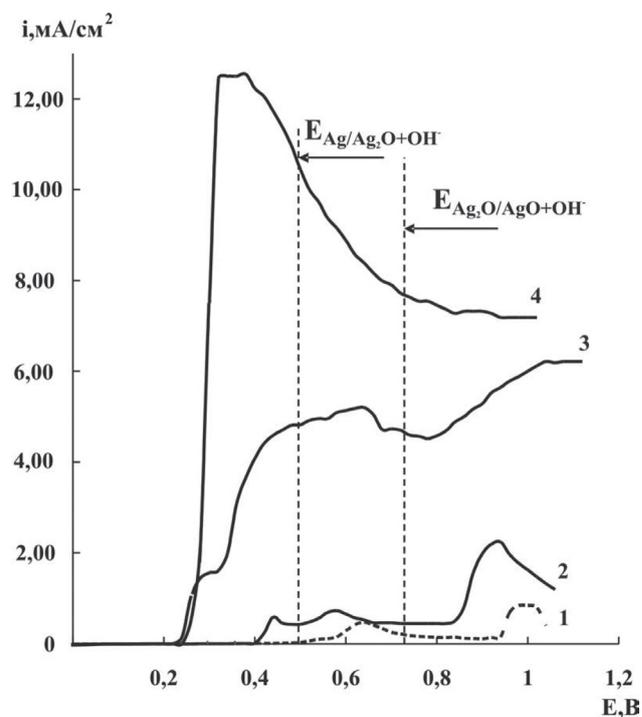


Рис. 6. Анодные потенциодинамические кривые (0,1 В/мин) Ag -электрода в 0,01 М $NaOH$ + x М $NaCl$, где $x = 0$ (1); $5 \cdot 10^{-3}$ (2); 0,05 (3); 0,5 М (4)

достигающих значений восходящей ветви пика A_1 . В результате появляется анодный пик A'_1 . Если концентрация хлор-ионов невелика, то сдвиг потенциала электрода в положительном направлении приводит к дополнительной адсорбции ионов гидроксида, что, в свою очередь при определенных потенциалах вызывает анодную пассивность (пик A'_1). Дальнейшая анодная поляризация увеличивает адсорбцию гидроксид-ионов и вновь вызывает активное растворение электрода (восходящая ветвь пика A_1), которое сопровождается образованием оксида Ag_2O и может быть $AgCl$. Но эти концентрации хлор-ионов ($<0,005$ М) еще не вызывают локальную депассивацию серебра, поэтому при дальнейшей анодной поляризации в области пика A_2 наблюдаются реакции, аналогичные тем, которые имеют место в присутствии невысоких концентраций сульфат- и нитрат-ионов.

С повышением концентрации хлор-ионов анодное окисление серебра при потенциалах пика A'_1 ускоряется и восходящие ветви этого пика смещаются в сторону отрицательных потенциалов, а токи пассивации возрастают. В конце концов при высоких концентрациях хлор-ионов пассивация с характерным резким спадом тока при увеличении электродного потенциала исчезает. Хотя максимум анодного тока при этом сохраняется, но он обусловлен покрытием поверхности электрода рыхлым слоем малорастворимой соли $AgCl$, которая образуется при переходе смешанного адсорбционного комплекса в раствор и его распаде:



Подобное снижение анодного тока при покрытии поверхности электрода малорастворимым соединением обычно классифицируется как солевая пассивность [13]. Локальная депассивация электрода и образование питтингов не наблюдается, так как необходимая концентрация аниона-активатора при этом не достигается из-за того, что анионы хлора связываются в малорастворимое соединение $AgCl$. Сам осадок $AgCl$ на электроде весьма пористый, поэтому раствор имеет доступ практически к любой точке поверхности электрода. Немаловажное значение имеет и то обстоятельство, что продуктом окисления серебра в этом случае является соль $AgCl$, а не оксиды или гидроксиды, поэтому снижение pH раствора в порах осадка не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодно-анионная локальная активация серебра и образование питтингов в щелочных средах на-

блюдается только в присутствии сульфат- и нитрат-ионов. В хлоридно-щелочных средах анодное растворение серебра равномерное (без питтингов и язв). Депассивация серебра, как и меди [2, 3], происходит за счет нуклеофильного замещения ионов гидроксида анионами-активаторами в адсорбционных комплексах типа $Ag(O-H)_{алс}$, образующихся на серебре в щелочном растворе до введения анионов-активаторов, в результате разрушения блокирующих комплексов типа $[Ag(O-H)A]_{алс}^-$ (A^- — анион-активатор), возникающих при наступлении анодной пассивности. Для разрушения этих смешанных комплексов требуется определенный анодный потенциал и достаточно высокая концентрация аниона-активатора. При невысоких концентрациях анионы-активаторы, видимо, внедряются в координационную сферу адсорбционных гидроксидных комплексов типа $AgOH_{алс}$. Возникающие смешанные комплексы типа $[Ag(OH)A]_{алс}^-$ обладают повышенной гидрофильностью и поэтому обуславливают ускорение анодного окисления серебра в областях активного растворения (восходящие ветви анодных пиков). Наибольшей активностью из изученных анионов обладают хлор-ионы, поэтому повышение их концентрации препятствует пассивации за счет образования блокирующих комплексов типа $[Ag(O-H)A]_{алс}^-$, как это имеет место при введении в щелочной раствор сульфат- или нитрат-анионов. Смешанные комплексы типа $[Ag(OH)Cl]_{алс}^-$ при гидратации переходят в раствор и распадаются с образованием малорастворимой соли $AgCl$ и оксида Ag_2O .



Образовавшийся осадок на Ag -электроде весьма пористый. Металл покрывается пленкой серого цвета, неравномерно распределенной по его поверхности. Этот осадок не может обеспечить возникновения анодной пассивности, поэтому растворение Ag -электрода происходит равномерно.

Стационарные значения потенциалов серебра при свободной коррозии с кислородной деполяризацией даже в проточных средах не превышают 0,12—0,16 В, то есть они далеко не достигают значений потенциалов локальной депассивации, поэтому питтинговая коррозия серебра в щелочных растворах, содержащих сульфат- и нитрат-анионы невозможна. Иное дело, когда в коррозионной среде присутствуют более сильные окислители (например, перекись водорода), то потенциал свободной коррозии серебра достигает таких значе-

ний, которые даже превосходят потенциалы локальной депассивации и в этом случае коррозионное разрушение серебра носит питтинговый, а иногда и язвенный характер.

Локальные коррозионные поражения серебра в щелочных средах, содержащих сульфат- и нитрат-анионы вполне могут наблюдаться при контакте с благородными металлами (контактная коррозия) или под действием блуждающих токов, когда потенциал серебра превосходит потенциалы питтингообразования.

Работа поддержана грантом РФФИ № проекта 06-03-32274-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dirkse T.P. // *Electrochimica Acta*. 1980. V. 34. № 5. P. 647—654.
2. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 417—423.
3. Gennero de Chiavlo M.R., Marchiano S.L., Arvia A.J. // *J. of Applied Electrochemistry*. 1984. V. 14. № 2. P. 165.
4. Pourbaix M. // *J. Electrochem. Soc.* 1976. № 2. P. 25—36.
5. Ambrose J., Barradas R.G. // *Electrochimica Acta*. 1974. v. 19. P. 781—786.
6. Hampson N.A., Lee J.B., Morley J.R. // *Electrochimica Acta*. 1971. V. 16, № 5. P. 637—643.
7. Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М. // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. №4. С. 1—6.
8. Маричев В.А. // *Электрохимия*. 1997. Т. 33. № 9. С. 1069—1076.
9. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.С. // *Защита металлов*. 2001. Т. 37. № 5. С. 491—498.
10. Некрасов Б.В. *Основы общей химии*. М.: Химия. 1970. Т.2. — с.413.
11. Savinova E.R, Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K. // *J. of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V.430. P.47—56.
12. Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
13. Скорчеллетти В.В. *Теоретические основы коррозии металлов*, Л: Химия. 1973. — 263 с.

Лесных Наталья Николаевна — аспирант кафедры физической химии Воронежского госуниверситета; тел.: (4732) 20-85-38, e-mail: NNLesnykh@mail.ru

Тутукина Нина Михайловна — кандидат химических наук, ассистент кафедры физической химии Воронежского госуниверситета; тел.: (4732) 208538

Маршаков Игорь Кириллович — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Воронежского госуниверситета; тел.: (4732) 208538

Lesnykh N. — post graduated student of the chain of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: NNLesnykh@mail.ru

Tutukina N. — candidate of chemical science, assistant of the chain of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538

Marshakov I. — doctor of chemical science, professor of the chain of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538