

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА

В. Ю. Кондрашин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 07.02.2011 г.

Аннотация. Взаимное влияние парциальных электродных процессов при знакопеременной поляризации медного электрода в хлоридных растворах обусловлено, главным образом, продуктами катодной реакции — гидроксидными ионами. В катодном процессе эти ионы адсорбируются на гидрофильной поверхности меди и накапливаются в приэлектродной зоне раствора. Варьируя состав раствора и модифицируя поверхность электрода, можно в широких пределах регулировать эффективность взаимного влияния.

Ключевые слова: медь, хлоридные растворы, знакопеременная поляризация, парциальные процессы, взаимное влияние.

Abstract. The interdependence of the partial electrode processes under the alternative-current polarization of copper electrode in chloride solutions is caused mainly by the products of the cathodic reaction, i.e. hydroxyl ions. In the cathodic process these ions are adsorbed at the hydrophilic surface of copper and accumulated in the near-electrode range of the solution. One can monitor the effectiveness of the interdependence by means of the variation of the solution composition and the modification of the electrode surface.

Keywords: copper, chloride solutions, alternative-current polarization, partial processes, interdependence.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое окисление металла может протекать как под действием постоянного, так и переменного тока. Во втором случае всегда возникает сложный электрод, на котором идут анодные и катодные реакции, сменяя одна другую. В большинстве случаев продукты одного (или одних) реакций могут участвовать в другой (или других) реакциях. Так между парциальными электродными процессами возникает взаимная связь, часто приводящая к появлению необычных превращений, совершенно не свойственных обычному анодному окислению. Пример тому — депассивирующее действие переменного тока на металлических электродах, склонных к пассивации. Так, титан, его сплавы или металлы платиновой группы легко растворяются в минеральных кислотах [1, 2], хотя просто анодное растворение здесь едва ли возможно.

Научный интерес к знакопеременной поляризации вызван, в частности, исследованием явления взаимного влияния парциальных электродных процессов, возникающих при саморастворении (коррозии) металлов и сплавов. Протекающие при этом парциальные анодные и катодные реакции могут быть в той или иной мере связаны друг с другом при участии соответствующих продуктов превра-

щения. Если же саморастворение моделировать при помощи знакопеременной поляризации, то парциальные электродные реакции здесь оказываются разделенными во времени. Кроме того, знакопеременная поляризация дает возможность регулирования скоростей реакций практически в неограниченных пределах. Все это позволяет увидеть такие нюансы взаимовлияния, которые в обычном процессе саморастворения могут остаться незамеченными.

В настоящей работе исследовалось взаимное влияние парциальных электродных процессов при знакопеременной поляризации медного электрода в хлоридных средах разной концентрации, разной кислотности, без добавок и с добавками ряда окислителей и др. Состав рабочего раствора и иные условия эксперимента варьировались с целью установления причин, сказывающихся на эффективности взаимосвязи процессов. Главное содержание работы состояло в изучении влияния продуктов катодных реакций на последующее протекание анодного окисления металла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на стационарном электроде, изготовленном из поликристаллической меди чистотой 99.99%. Электрод имел форму цилиндра диаметром 10 мм. Рабочей поверхностью

служило одно из оснований цилиндра. Остальную поверхность металла, а также токоподвод изолировали эпоксидной смолой. Перед опытом поверхность шлифовали на шлифовальной бумаге с зерном типа «зеленый карбид кремния», диаметр основной фракции зерна составлял 10—14 мкм (ГОСТ 3647-80). Затем электрод тщательно промывали этанолом.

В ряде опытов электрод амальгамировали. Для этого его свежеподготовленную поверхность равномерно смачивали раствором $0.05 \text{ M Hg(NO}_3)_2 + 1 \text{ M HNO}_3$. Этим добивались, чтобы в результате реакции замещения на поверхности образовывался полупрозрачный слой амальгамы. Поскольку механическая подготовка поверхности производилась зернами диаметром 10—14 мкм, выделившийся слой ртути не мог заметно изменить шероховатость. К сказанному добавим, что при используемых нами гидродинамических условиях эксперимента характерные размеры неровностей меди в 50 и более раз уступали толщине приэлектродного диффузионного слоя раствора электролита. Для анодного растворения меди, контролируемого диффузионным массопереносом продуктов CuCl_2 , CuCl_3^- или CuCl_4^{2-} от электрода в глубь раствора (см. ниже), шероховатость поверхности существенного значения не имеет.

В другой серии экспериментов поверхность меди модифицировали катодным осаждением платины из раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (ток $i_k = 2 \text{ mA/cm}^2$, время — 5...10 с). В результате этого процесса на электроде появлялся светло-серый осадок мелкодисперсной платины, который практически не сказывался на потенциале анодного процесса, но снижал водородное перенапряжение в 2—2.5 раза. После нанесения платинового покрытия воспроизводимое снижение водородного перенапряжения служило достаточно надежным условием хорошей воспроизводимости результатов основной части опыта.

Все опыты проводили при 20 °C в обескислороженных хлоридных растворах состава 1 M NaCl, 0.99 NaCl + 0.01 M HCl, 0.9 NaCl + 0.1 M HCl, 0.5—4 M HCl, 1 M NH_4Cl . В ряде опытов использовали добавки окислителей: CuCl_2 , FeCl_3 , CrCl_3 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (~0.01—0.02 M). Лопастной насос электрохимической ячейки, приводимый в действие вращающимся магнитом, осуществлял циркуляцию раствора из верхней ее части в нижнюю, обеспечивая достаточно стабильный, воспроизводимый гидродинамический режим. Поляризацию электрода вели импульсами тока с гальваностати-

ческим контролем. Вначале на 3—5 с подавали анодный ток, который указывал потенциал растворения меди в активном состоянии. Далее ток мгновенно изменял величину и направление — несколько секунд протекала катодная поляризация. Затем на неограниченное время снова включали анодный ток. При необходимости катодный импульс и следующий за ним анодный импульс тока разделяли паузой ($i=0$) определенной длительности.

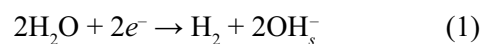
Отклик потенциала электрода регистрировали самопишущим потенциометром ЛКД-003, получая хроноамперограммы $E-t$. Для увеличения входного сопротивления и уменьшения входной емкости был изготовлен специальный усилитель мощности исследуемого сигнала. Он представлял собой операционный усилитель К284УД1А, который работал в режиме повторения напряжения. Эти меры позволяли добиться входного сопротивления потенциометра (по постоянному току) более 10^9 Ом , а входной емкости — около 10^{-11} Ф .

При столь высоких длительностях импульсов тока запись хронопотенциограмм могла производиться простым электрохимическим прибором и позволяла легко выделять на кривых $E-t$ определенные фазы развития электродных процессов, исключая из рассмотрения нефаарадеевские токи [3].

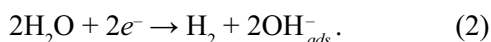
Часть исследований выполнена с использованием метода вращающегося дискового электрода с кольцом [4]. Диск (т.е. исследуемый электрод) изготавливали из меди, а кольцо — из меди или из графита. Коэффициент конвективного переноса продуктов анодного растворения диска (это комплексные ионы с ядром Cu^+) составлял 0.50 ± 0.01 . Методика использования диска с кольцом описана в [3].

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее ярким и легко интерпретируемым явлением влияния процесса на процесс можно наблюдать в концентрированном растворе NaCl. Катодный импульс тока восстанавливает молекулы воды по схеме



где OH_s^- — гидроксидные ионы в приэлектродной зоне раствора. Из-за ничтожной буферной емкости раствора ($b \sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$) образующиеся ионы OH_s^- повышают pH приэлектродной области раствора (pH_s) на несколько единиц (до 12 и более [3]). Часть гидроксидных ионов адсорбируется на гидрофильной поверхности электрода [5—7]:

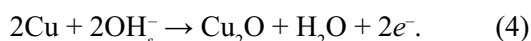


Таким образом, при прохождении катодного импульса тока создаются такие условия, что электрод фактически оказывается погруженным в раствор $\text{NaCl} + \text{NaOH}$. Достижимая при этом поверхностная концентрация OH_s^- зависит от многих причин: способа подготовки поверхности электрода, высоты (i_K) и длительности (t_K) катодного импульса тока, гидродинамического режима поляризации и пр.

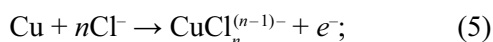
Очевидно, что при смене направления тока анодное поведение металла некоторое время будет определяться тем составом раствора, который непосредственно граничит с поверхностью электрода. В первую очередь будут потребляться ионы OH_{ads}^- , возникшие в реакции (2):



$(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ — соединение адсорбционного типа [3]. По мере исчерпания OH_{ads}^- в анодное окисление будут включаться ионы OH_s^- , не продифундировавшие в глубь раствора:



Дальнейшее прохождение анодного тока вызывает реакцию, хорошо известную для концентрированных хлоридных сред [8,9]:



здесь $n=2, 3$ или 4 , в зависимости от концентрации ионов Cl^- в растворе.

Последующее включение катодного тока будет вновь сопровождаться образованием ионов OH_s^- и OH_{ads}^- , но не сразу, а после того, как закончатся процессы восстановления окисленных форм меди: $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, Cu_2O и $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$. Теперь уже речь идет о влиянии анодных продуктов на протекание катодных процессов.

Весь набор превращений представляют хроноамперограммы на рис. 1. Первый анодный импульс тока вызывает анодное растворение в активном состоянии по схеме (5), где (в 1M Cl^-) образуются комплексные ионы CuCl_2^- . Участок хронопотенциограммы ab указывает начальный потенциал ($E_a = -0.07\text{ В}$) и стационарное значение ($E_b = 0.10\text{ В}$) анодного потенциала процесса (5). Последняя величина достигается через 2—3 с после включения анодного импульса тока. При изменении направления тока образовавшиеся ионы CuCl_2^- частично восстанавливаются до металлической меди, что регистрируется участком bc . Последний легко наблюдается в неподвижном растворе и на стационарном электроде, где скорость массопереноса CuCl_2^- определяется диффузией. В размешиваемом

растворе и на вращающемся диске участок bc укорачивается или вообще исчезает. Далее потенциал электрода быстро смещается в область потенциалов процессов (1) и (2) (участок de), где создаются интермедиаты OH_{ads}^- и OH_s^- , обеспечивающие влияние процесса на процесс.

После переключения направления внешнего тока (точка e) адсорбированные на электроде ионы OH_{ads}^- , теряя электрон, превращаются в адсорбционное соединение $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ [3]. Процесс (3) возможен при потенциалах отрицательнее потенциала процесса (4) и тем более процесса (5). На рисунке ему отвечает участок fg хронопотенциограммы 1, завершающийся в точке g при потенциале начала анодного растворения E_a . И, наконец, участок gh — это участок растворения меди в активном состоянии (5).

По рис. 1 легко заметить, что отрезок растворения gh занимает по времени около 70 % от продолжительности анодного импульса.

При такой постановке эксперимента (стационарный электрод в неподвижном растворе с ничтожной буферной емкостью, $i_K \gg i_A$) влияние продуктов катодной реакции на анодную особенно представительное. Оно становится еще более внушительным, когда катодный импульс значительно превосходит анодный: $i_K \gg i_A$. Здесь количество ионов OH_{ads}^- и OH_s^- , образовавшихся в катодном полупериоде, может стать настолько большим, что в дальнейшем весь анодный заряд будет затрачен

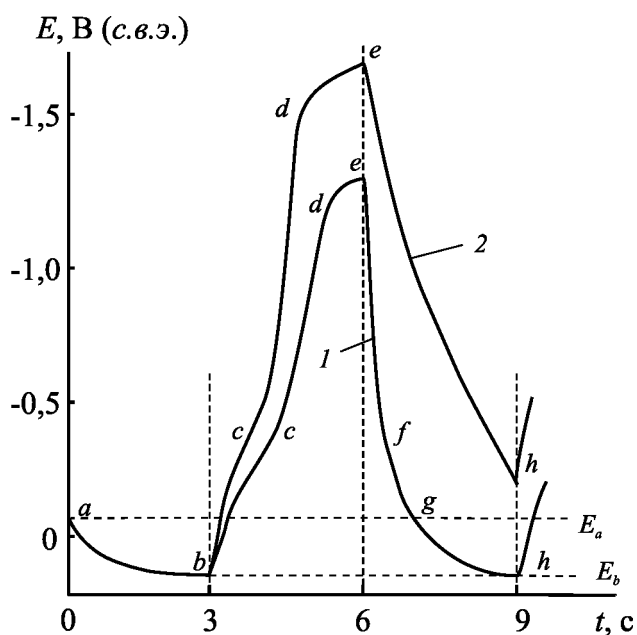


Рис. 1. Хронопотенциограммы знакопеременной поляризации ($t_A = t_K = 3\text{ с}$) медного электрода в неподвижном растворе 1M NaCl : $i_A = 0,3\text{ мА/см}^2$; $i_K = 4$ (1) и $i_K = 10\text{ мА/см}^2$ (2)

на образование нерастворимых продуктов окисления меди (реакции (3) и (4)), а не на растворение (5). Такую возможность поясняет хронопотенциограмма 2 на рис. 1. К концу второго анодного импульса потенциал электрода остается ниже потенциала образования ионов CuCl_2^- . Речь идет о кардинальном изменении анодного поведения меди.

Представленная очередность электродных превращений подсказывает ряд простых способов снижения их взаимосвязи. Очевидно, для этого нужны меры, ограничивающие участие ионов OH_{ads}^- и OH_s^- в анодных реакциях.

Ускорение массопереноса в приэлектродной зоне легко достигается размешиванием раствора или применением вращающегося дискового электрода. Конвективная диффузия OH_s^- от электрода в глубь раствора сокращает участок fg и удлиняет участок gh . Например, в размешиваемом растворе 1М NaCl, при таком же токовом режиме поляризации, процесс растворения (5) занимает вдвое большую часть анодного полупериода (до 60%) по сравнению с той его частью, что представлена на рис. 1. Одновременно резко сокращается участок bc , где протекает обратное осаждение меди на электрод, но увеличивается продолжительность выделения водорода и генерации ионов OH_{ads}^- и OH_s^- (участок de). Следовательно, измененные гидродинамические условия опыта немедленно сказываются и на эффективности влияния одного парциального процесса на другой.

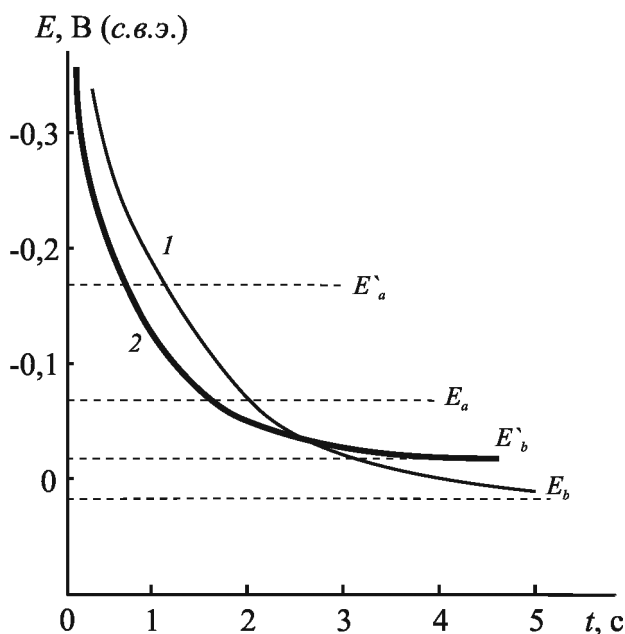
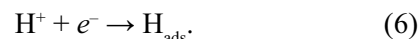


Рис. 2. Хронопотенциограммы окисления ($i_A = 1 \text{ мА/см}^2$) медного электрода в размешиваемых растворах 1М HCl (1) и 4М HCl (2) после 5 с катодного процесса ($i_K = 8 \text{ мА/см}^2$)

Неменьшие возможности регулирования взаимных связей электродных процессов дает замена раствора NaCl раствором NaCl + HCl и особенно раствором HCl. Такие растворы, как известно обладают гораздо большей буферной емкостью, а значит, они способны обеспечить высокую стабильность pH_s . Для растворов HCl переход pH_s в щелочную область вообще принципиально исключен, т.к. существование ионов OH^- в отсутствие ионов Na^+ невозможно. Однако возможно образование ионов OH_{ads}^- на гидрофильной поверхности меди [5—7]. Они и в кислых средах будут участвовать в реакции (3), выступая как посредник связи парциальных процессов. Правда, эта связь уже не столь представительна, как в нейтральных растворах NaCl.

Заметим, что в растворах любой буферной емкости не исключена и посредническая роль адсорбированного атомарного водорода:



При смещении электродного потенциала в положительную область реакция (6) протекает в обратном направлении, выполняя такую же роль, как и реакция (3). Однако получить убедительные доказательства участия H_{ads} в рассматриваемых процессах не удалось.

На рис. 2 даны хроноамперограммы окисления медного электрода в размешиваемых растворах 1М и 4М HCl после 5 с катодной поляризации. Особенность поляризации состояла в значительном превосходстве катодного тока над анодным. В противном случае влияние продуктов катодной реакции на анодную было бы незаметным. Рисунок выполнен так, что отсчет времени ($t=0$) начинается с момента включения второго импульса анодного тока. Как и следовало ожидать, время достижения начального потенциала E_a в 1М HCl (кривая 1, $E'_a = -0.07 \text{ В}$) и в 4М HCl (кривая 2, $E'_a = -0.16 \text{ В}$) заметно различаются: в первом случае оно составляет 2.3 с, а во втором — менее 1 с. Различие стационарных потенциалов (E_b) анодного процесса (5) связано с разным составом комплексов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$.

Для оценки эффективности влияния продуктов катодной реакции на анодное растворение меди по уравнению (5) был введен специальный параметр, равный отношению заряда, пошедшего на процесс (5), к полному заряду анодного полупериода [3]:

$$\xi = \frac{Q_A^*}{Q_A}. \quad (7)$$

Отношение (7) может быть определено экспериментально методом вращающегося дискового

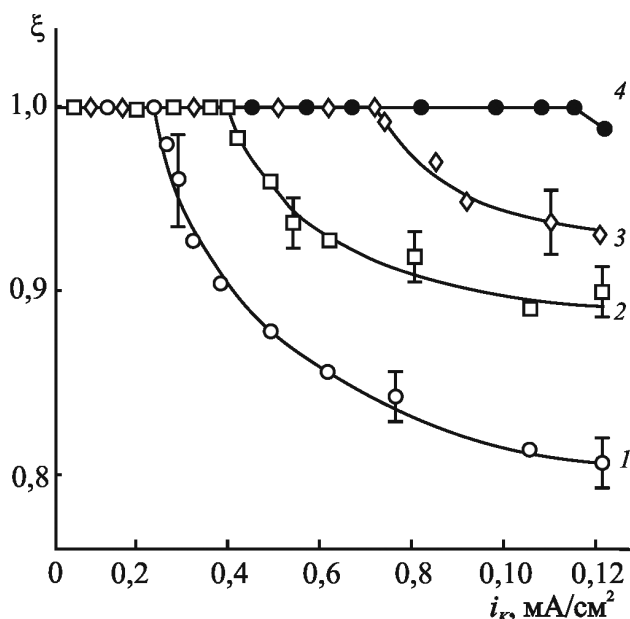


Рис. 3. Зависимость параметра χ на вращающемся медном диске ($w=4$ об/с; $i_A=0,27$ mA/cm²), после 3 с катодной поляризации, от величины i_k в 1М NaCl (1); 0.99М NaCl + 0.01М HCl (2); 0.9М NaCl + 0.1М HCl (3) и 1М HCl (4) [3]

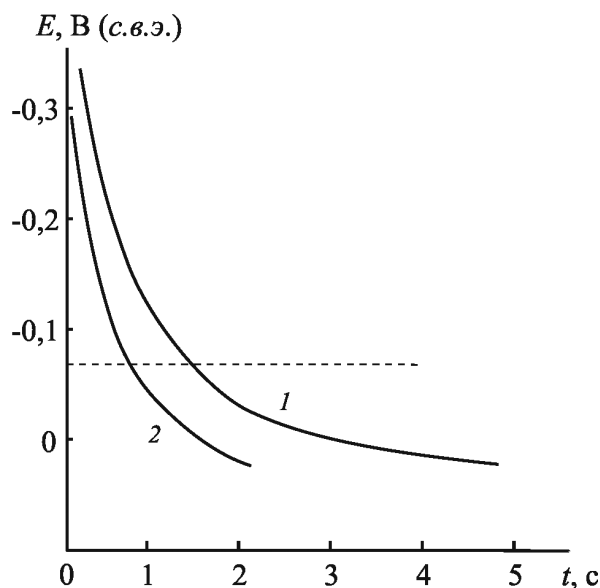
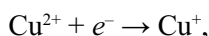


Рис. 4. Хронопотенциограммы окисления ($i_A=1$ mA/cm²) медного электрода в размешиваемых растворах 1М HCl (1) и 1М HCl + 0.02М CuCl₂ (2) после 5 с катодного процесса ($i_k=8$ mA/cm²)

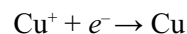
электрода с кольцом. Восстанавливая или окисляя на кольцевом электроде продукты анодного растворения диска ($\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$), можно по потенциостатическим хроноамперограммам кольца установить заряд Q_A^* , затраченный на реакцию (5).

На рис. 3 приведены зависимости χ от плотности тока в катодном полупериоде (при $i_A = \text{const}$) для 1 М Cl⁻ с разным содержанием NaCl и HCl [3]. Быстрый переход (уже при $i_k=0.3$ mA/cm²) к снижению χ характерен для нейтрального раствора NaCl, в котором катодная реакция (1) вызывает сильнейшее повышение pH_s. Но с ростом концентрации HCl величина χ сохраняет значение, равное 1 ± 0.03 , во все большем интервале i_k . В 1М HCl уменьшение χ намечается только при $i_k > 1.2$ mA/cm². Таким образом, высокая кислотность раствора при одновременной высокой его буферной емкости¹ способствует подавлению взаимосвязи катодных и анодных реакций.

Аналогичный результат может быть получен, если в рабочем растворе есть добавки окислителей, катодное восстановление которых не образует ионов OH⁻. К примеру, введение в хлоридный раствор небольших количеств CuCl₂ создает конкуренцию процессу (1), поскольку в катодных реакциях



¹ Раствор 1М HCl имеет буферную емкость около 2,3 моль/л.



нет генерации OH⁻. Отсюда легко объясним очень быстрый переход от катодных процессов (1) и (2) к анодному растворению (5) (рис. 4, ср. кривые 1 и 2). Такое же влияние на протекание анодных реакций оказывают и иные окислители из этого класса: Fe³⁺, S₂O₈²⁻, Cr³⁺.

Сильнейшее подавление взаимосвязи электродных реакций вызывает амальгамирование поверхности медного электрода. Тончайший полупрозрачный слой ртути, нанесенный на электрод, вызывает, по данным [5—7], потерю гидрофильности поверхности меди и резкое уменьшение времени перехода от катодного процесса (2) к процессу (5). На рис. 5 хронопотенциограмма 2 указывает время перехода около 1 с, тогда как на неамальгамированной поверхности оно втрое выше (хроноамперограмма 1). Трудности в интерпретации этого результата состоят в том, что на амальгамированной поверхности число адсорбированных атомов H_{ads}, так и адсорбированных ионов OH_{ads}⁻, крайне мало. Поэтому отдать предпочтение посреднической роли какой-то одной из названных частиц очень трудно.

Противоположное влияние оказывают микрокристаллики платины, нанесенные на поверхность рабочего электрода. Обладая высокой гидрофильностью поверхности [5—7] и хорошо адсорбируя

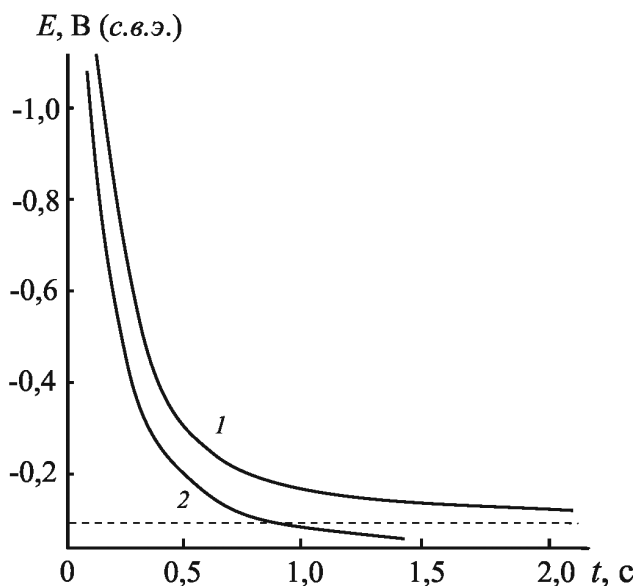


Рис. 5. Хронопотенциограммы окисления медного электрода ($i_A = 1 \text{ мА/см}^2$) в размешиваемом растворе 1М НСl после 5 с катодного процесса ($i_K = 8 \text{ мА/см}^2$): 1 — немодифицированная поверхность, 2 — амальгмированная поверхность

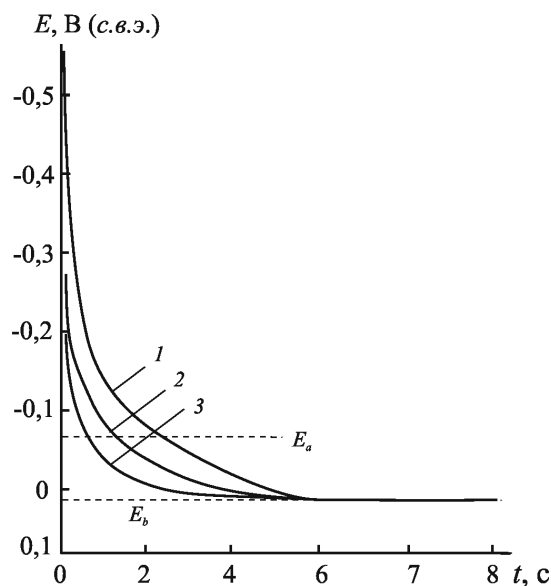


Рис. 6. Хронопотенциограммы окисления медного электрода в размешиваемом растворе 1М НСl после 5 с катодного процесса ($i_K = 8 \text{ мА/см}^2$) и паузы перед включением анодного тока ($i_A = 1 \text{ мА/см}^2$) в 0 (1), 5 (2) и 15 с (3)

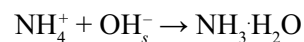
водород, платина многократно удлинняет время перехода от реакции (3) к реакции (5).

Эффективность влияния продуктов катодной реакции на анодное окисление убывает, если между катодным и анодным импульсом тока создать достаточно продолжительную паузу ($i = 0$). В течение паузы ионы OH_{ads}^- нейтрализуются ионами H^+ , а ионы OH_s^- диффундируют в глубь раствора. Если взаимовлияние обеспечивается еще и атомарным водородом H_{ads} , то вследствие рекомбинации атомов ($\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$) водород из анодного процесса тоже исключается. Пауза, таким образом, сокращается время достижения потенциала процесса (5). Согласно рис. 6 в 1М НСl потенциал $E_a = -0,07 \text{ В}$ в отсутствие паузы достигается приблизительно за 2.6 с (кривая 1); пауза в 5 с уменьшает это время до 1.4 с (кривая 2), а в 15 с — до 0.6—0.7 с (кривая 3).

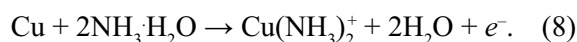
Последствия взаимного влияния парциальных процессов могут быть совершенно иными, если в катодных превращениях возникают комплексообразователи с ионами Cu^+ . Один из примеров тому — переменноточковая поляризация в концентрированном растворе NH_4Cl .

Кинетика анодного растворения меди в этой среде та же, что и в нейтральных или подкисленных растворах NaCl . Катионы NH_4^+ комплексных соединений с Cu^+ , по-видимому, не образуют, т.е. продуктами анодного процесса по-прежнему будут

хлоридные комплексы $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$. Однако в результате катодной генерации ионов OH_s^- и ионной реакции



в приэлектродной зоне раствора образуется аммиак — комплексообразователь с Cu^+ -ионами². В итоге последующее анодное растворение меди будет протекать в аммиачно-хлоридной среде:



Процесс (8) возможен при более низком потенциале, чем процесс (5).

Следует пояснить, что образование $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в приэлектродной зоне повышает величину pH_s до 8—9.5 единиц. Одновременное присутствие в растворе комплексообразователя и гидроксидных ионов предопределяет возможность окисления меди как до растворимой формы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$, так и до малорастворимых $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ и Cu_2O . Первое имеет место после прохождения очень сильного катодного импульса тока (концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ около 0.5 М), а второе — при невысоких i_K (концентрация ~ 0.01 —0.05 М). Поэтому параметр x , измеренный с помощью дискового электрода с кольцом, оказывается в довольно сложной, немонотонной, плохо воспроизводимой зависимости от i_K , t_K и иных условий эксперимента.

² Константа устойчивости комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ равна $7,4 \cdot 10^{10}$, а комплекса CuCl_3^{2-} — $2,0 \cdot 10^5$ [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При знакопеременной поляризации медного электрода в хлоридных растворах продукт катодной реакции — гидроксидные ионы OH_{ads}^- и OH_s^- — выступают в роли интермедиата, создающего взаимосвязь (взаимное влияние) парциальных электродных реакций. Наиболее представительное влияние процесса на процесс наблюдается в неподвижном нейтральном растворе NaCl (буферная емкость около $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Подавление или устранение этого влияния может быть достигнуто многими способами, которые ограничивают или исключают участие названных интермедиатов в электродных процессах: ускорением массопереноса в приэлектродной зоне раствора (размешивание раствора, вращение электрода); заменой нейтрального раствора NaCl на кислые растворы NaCl + HCl или на HCl (высокая буферная емкость); введением в рабочий раствор окислителей, катодное восстановление которых не вызывает изменение pH_s (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$); модифицированием электродной поверхности, повышающей ее гидрофобность (амальгамирование); созданием паузы между катодными и анодными импульсами тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайловский Ю. Н. Коррозия титана в растворах серной и соляной кислот при поляризации переменным током / Ю. Н. Михайловский // Журн. физ. химии. — 1964. — Т. 38, № 6. — С. 1612—1615.
2. Каданер Л. И. Электрохимический метод приготовления растворимых соединений рутения и иридия / Л. И. Каданер, Т. Н. Загребельная, И. П. Владимирова // Журн. прикл. химии. — 1967. — Т. 40, № 6. — С. 1378—1380.
3. Куксина О. Ю. Растворение меди, α - и β -латуней в хлоридных средах при поляризации прямоугольным инфранизкочастотным переменным током : дис. ... канд. хим. наук / О. Ю. Куксина. — Воронеж, 2006. — 178 с.
4. Фрумкин А. Н. О кольцевом дисковом электроде / А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 126, № 1. — С. 115—119.
5. Маричев В. А. О возможности исследования адсорбции гидроксил-ионов на металлах методом контактного электросопротивления / В. А. Маричев // Электрохимия. — 1997. — Т. 33, № 9 — С. 1069—1076.
6. Маричев В. А. Метод контактного электросопротивления для исследования *in situ* поверхности металлов в электролитах. Кинетика субмонослойного окисления меди и серебра в щелочных и хлоридных растворах / В. А. Маричев // Электрохимия. — 1999. — Т. 35, № 4. — С. 466—473.
7. Маричев В. А. Аномальная проводимость водных растворов в субмикронных трещинах и зазорах. Особенности щелочных растворов / В. А. Маричев // Защита металлов. — 2003. — Т. 39, № 2. — С. 125—132.
8. Казанцев А. А. К вопросу об анодном растворении меди в растворах галогенидов / А. А. Казанцев, В. А. Кузнецов // Электрохимия. — 1983. — Т. 19, № 1. — С. 92—95.
9. Lee H. P. Kinetics and mechanisms of Cu electrodis-solution in chloride / H. P. Lee, K. Nobe // J. Electrochem. Soc. — 1986. — V. 133, № 10. — P. 2035—2043.
10. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. — 998 с.

Кондрашин Владимир Юрьевич — доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: volchovlad@yandex.ru, тел.: (473) 249-29-95

Kondrashin Vladimir Yu. — docent of physical chemistry department, Voronezh State University; e-mail: volchovlad@yandex.ru, tel.: (473) 249-29-95