УДК 541.13+621.357

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ І КОНТАКТНОГО ОБМІНУ НА АЛЮМІНІЇ ТА ЙОГО СПЛАВІ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

© 2000 Н.С.Опалєва, О.В.Сидоренко, В.І.Ларін, В.Д.Калугін

Представлені узагальнені результати розрахунків кінетичних параметрів анодних і катодних напівреакцій на алюмінії (АД-О) і його сплаві (Д-16) в розчинах різного складу. Встановлена кореляція між швидкістю корозійного руйнування Al-основи (сплаву) і характером зміни кінетичних параметрів струмоутворюючих напівреакцій.

Алюміній і його сплави широко використовуються в традиційних і нових галузях техніки. Відоме використання алюмінію як стабілізатора фази інтерметаліду Nb_3Ge. Зберігання надпровідних (НП) властивостей забезпечується в останньому випадку в результаті утворення НП-фази інтерметаліду $Nb_3Al_xGe_{1-x}$ (при дифузійному відпалі полішарової системи Nb-Al-Ge-Al [1]).

Із сказаного вище витікає, що в одних випадках конструкції з алюмінієвих сплавів підлягають природньому або примусовому корозійному руйнуванню; в інших випадках для вирішення спеціальних задач виникає необхідність нанесення на поверхню Al-конструкцій функціональних гальванічних покрить або використання гальванічних Al-шарів як стабілізаторів НП-фази. В обох випадках на поверхні алюмінію (його сплаву) відбуваються процеси саморозчинення (корозії) або витиснення більш позитивного металу з розчину (контактного обміну) [2], вивчення кінетичних закономірностей яких і склало предмет даного повідомлення.

Вивчення процесів корозії та контактного обміну на алюмінії та його сплавах при електроосадженні більш електропозитивних металів (Ag, Cu, Pb, Sn, Ge та ін.) являє собою як самостійний науковий, так і практичний інтерес у зв'язку з необхідністю вирішення прикладних задач, пов'язаних з нанесенням тонких (1-10мкм) свинцових, олов'яних або германієвих покрить на алюмінії (або його сплави) без будь-якого проміжного підшару або з електролітичним формуванням Al-шарів на вище вказані метали. Такі покриття повинні задовільняти комплексу вимог, зокрема, мати мінімальну пористість, добре зчеплення з основою, у випадку НП-металів – надпровідність, екрануючу здатність та інші важливі властивості. Можливість електроосадження міцно зчеплених з алюмінієвою основою металевих покрить визначається, в очевидь, повнотою гальмування процесів саморозчинення чи контактного виділення електроосадженого металу в момент занурення зразка в розчин. Кінетика цих процесів визначається як електрохімічними властивостями поверхні катоду, так і іонним складом розчину.

Дослідження кінетики корозійно-електрохімічної поведінки алюмінію (АД-0) та сплаву алюмінію (Д-16) подані як порівняння результатів розрахунку кінетичних характеристик анодних та катодних напівреакцій процесів, які моделюються за допомогою потенціодинамічних поляризаційних кривих ((ПД) $i-E$, i – густина струму, E – електродний потенціал) в галузі пасивного стану (інтервал pH = 2÷8) електроду [2]. (ПД) $i-E$ – залежності отримували за допомогою потенціостату П-5827 з реєстрацією їх на самописному потенціометрі КСП-4. Для вимірувань застосовували електоролітичну Н-подібного типу скляну герметичну ячейку. Проводили попередню продувку робочого розчину очищеним азотом. Поверхня дослідженного електрода – 1см^2, противоелектрода ~40 см^2. Потенціометричний вимірювальний ланцюг складався з робочого електрода та каломельного електрода порівняння; потенціали досліджених електродів перераховували у водневу шкалу.

Достовірність отриманних полярізаційних даних підтверджується практичним збігом залежностей в 5-6 циклах зняття їх у нових порціях розчинів (відносна похибка реєстрації величин ЕРС ланцюгу в диапазоні електродної полярізації до 2 В склала 0.3%).

Усі розчини електролитів готували з реактивів квалифікації не нижче "ч.д.а." на бідистильованій воді.

За допомогою графічного методу обробки анодних та катодних (ПД) $i-E$ кривих (рис.1) та цих кривих, перебудованих в координатах $\lg i-\Delta E$ [3], визначені та проаналізовані (табл.1) такі кінетичні характеристики: i_a^0, i_k^0, α_a, α_k (анодні та катодні струми обміну та коефіцієнти переносу відповідно), $i_{кор.}$ (або $i_{конт.}$) струми корозії (або контактного обміну) та $i_{кор.}^0$ (або $i_{конт.}^0$) – струми корозії обміну (або нульового контактного обміну) в розчинах, які містять різні окисники ($S_2O_8^{2-}$, H_3O^+, PbA_m^{2+mq} іони), активатори (Cl^- іони), а також їх суміші, на фоні 2М CH_3COONa. На рис.1. наведено схему визначення кінетичних характеристик $i_{кор.}$ ($i_{конт.}$) та $i_{кор.}^0$ ($i_{конт.}^0$). Струми обміну (i_a^0, i_k^0) коефіцієнти переносу (α_a, α_k) розраховували у відповідності з рекомендаціями [3]. Экстраполяцією лінійного відрізка залежності $\lg i-\Delta E$ на значення $\Delta E=0$ знаходили величину i^0. По тангенсу кута нахилу (b) лінійного відрізка $\lg i-\Delta E$ визначали α ($\alpha=0.059/(Z\cdot b)$, z – кількість електронів у електродній реакції).

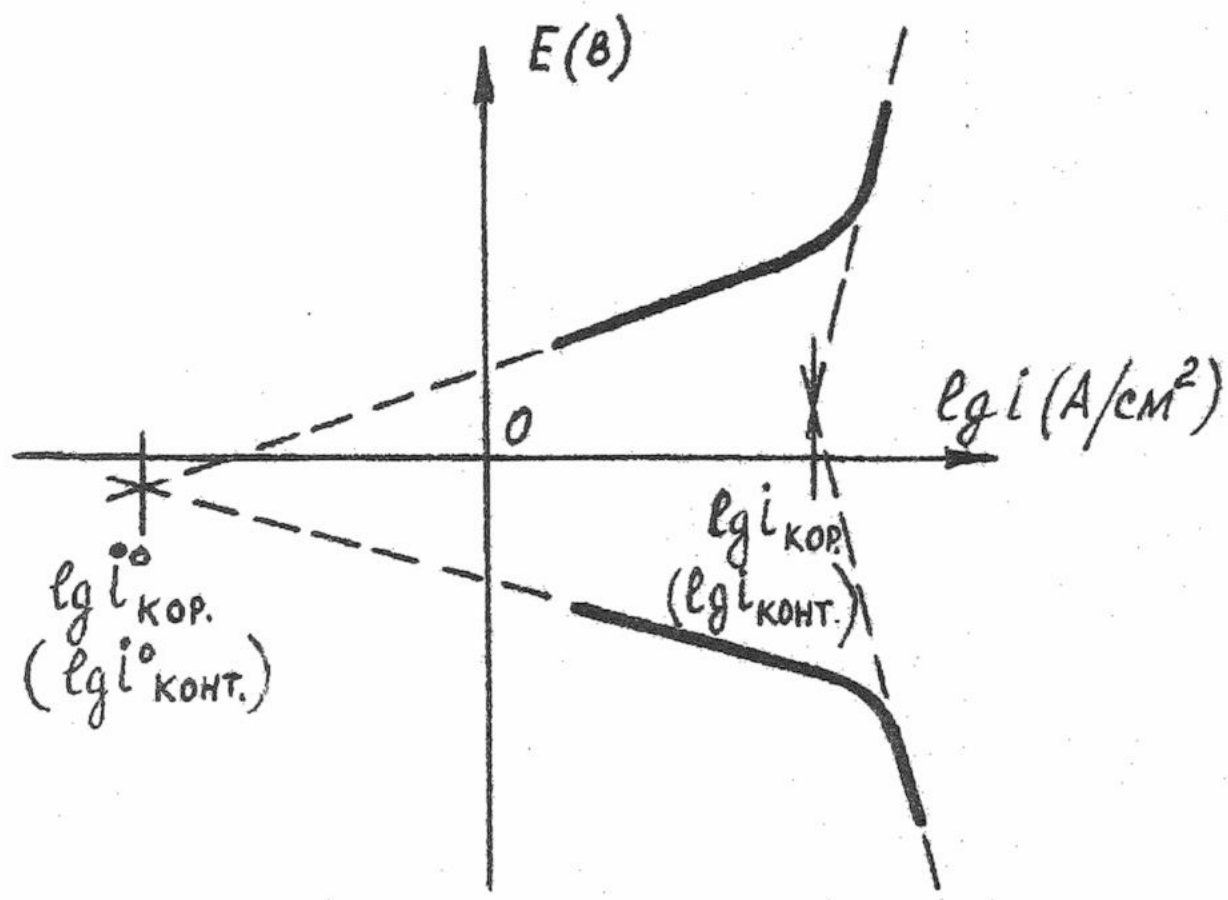

Рис.1 Принципова схема графічного розрахунку кінетичних параметрів.

Результати розрахунків кінетичних параметрів зведені в таблицю. Автори відзначають умовність використання кінетичних параметрів у випадках, коли вони формалізовані, тобто описують процеси, які виключають іонізацію основного металу (алюмінію) або розряд його іонів у вивчених водних розчинах електролітів.

Обгрунтованість застосування викладенних методик визначення кінетичних характеристик (i^0, α) стосовно наших модельних корозійно-електрохімічних систем підтверждується тим, що в усіх розчинних системах дослідженні електродні процеси проходять (на першому лінійному відрізку ($\lg i-\Delta E$) залежностей) за механизмом сповільненного розряду.

Як витікає з представлених в таблиці даних, у випадку анодного процесу – іонізації металу у розчинах 2 М CH_3COONa з додатками Cl^-, $S_2O_8^{2-}$, (Cl^- + $S_2O_8^{2-}$) – іонів величини i_a^0 на сплаві Д-16 систематично вищі, ніж на алюмінії (АД-0). Такий же характер співвідношення величин i_a^0 на Al і сплаві і у випадку розчинів з додатками PbA_m^{2+mq} іонів, однак при цьому виникають ускладнення через неоднозначність описання i_a^0 тільки одним з процесів. В цьому випадку можливий інший паралельно перебігаючий процес – електрохімічне окиснення PbA_m^{2+mq} частинок.

Величини i_k^0 для систем, що містять, як і для тих, що не містять Pb(II) частинки, мають приблизно однаковий порядок для АД-0 і Д-16, що свідчить про переважний перебіг на цих катодах однієї або декількох реакцій однакової природи з постійною швидкістю. Коефіцієнти α_a і α_k на АД-0 і Д-16 по групах електролітних систем практично мало відрізняються між собою, зберігають сталість із збільшенням концентрації окисників або активаторів.

У випадках присутності в розчинах частинок, які містять Pb (II), фізична суть струму корозії в системі, що моделюється, реалізується таким рівнянням $i_{кор.}=i_{конт.}$. З даних таблиці можна простежити тенденцію до зниження $i_{конт.}$ на сплаві в порівнянні з чистим

металом, але при сумісній присутності Pb (II), Cl^-, $S_2O_8^{2-}$ іонів ця тенденція виявляється слабо.

Аналіз даних таблиці 1 дозволяє встановити кореляцію (симбатний характер) між величинами $i_{кор.}$ (або $i_{конт.}$) та i_a^0 (або i_k^0) відповідно, яка в переважній мірі визначається іонним складом розчину.

Таблиця 1. Кінетичні параметри анодних та катодних процесів на АД-0 і Д-16 в розчинах різного хімічного складу

Розчини	$i_{кор.}$, А/см²	$i^0_{кор.}$, А/см²	i^0_a, А/см²	i^0_k, А/см²	α_a	α_k
2M NaAc + 0.05M $Pb(Ac)_2$	$4.0\cdot10^{-3}$ / $1.0\cdot10^{-3}$	$6.6\cdot10^{-7}$ / $1.3\cdot10^{-8}$	$1.6\cdot10^{-7}$ / $3.6\cdot10^{-7}$	$1.7\cdot10^{-3}$ / $1.8\cdot10^{-4}$	0.21 / 0.10	0.24 / 0.25
2M NaAc + 0.1M $Pb(Ac)_2$	$6.3\cdot10^{-3}$ / $1.6\cdot10^{-3}$	$3.0\cdot10^{-7}$ / $1.7\cdot10^{-8}$	$5.3\cdot10^{-8}$ / $7.2\cdot10^{-7}$	$6.6\cdot10^{-3}$ / $4.9\cdot10^{-3}$	0.22 / 0.11	0.01 / 0.01
2M NaAc + 0.167M $Pb(Ac)_2$	$1.0\cdot10^{-2}$ / $2.5\cdot10^{-3}$	$2.1\cdot10^{-7}$ / $2.3\cdot10^{-8}$	$1.2\cdot10^{-8}$ / $1.0\cdot10^{-6}$	$9.8\cdot10^{-3}$ / $8.9\cdot10^{-3}$	0.24 / 0.13	0.004 / 0.01
2M NaAc + 0.341M $Pb(Ac)_2$	$5.0\cdot10^{-3}$ / $4.0\cdot10^{-3}$	$7.2\cdot10^{-8}$ / $3.0\cdot10^{-8}$	$1.0\cdot10^{-7}$ / $1.5\cdot10^{-6}$	$1.3\cdot10^{-2}$ / $1.5\cdot10^{-2}$	0.20 / 0.09	0.01 / 0.01
2M NaAc + 0.005M NaCl	$3.4\cdot10^{-4}$ / $1.2\cdot10^{-4}$	$3.0\cdot10^{-7}$ / $2.8\cdot10^{-9}$	$4.6\cdot10^{-5}$ / $2.2\cdot10^{-4}$	$3.2\cdot10^{-11}$ / $4.0\cdot10^{-9}$	0.49 / 0.02	0.04 / 0.20
2M NaAc + 0.025M NaCl	$2.0\cdot10^{-3}$ / $1.0\cdot10^{-4}$	$5.9\cdot10^{-8}$ / $5.6\cdot10^{-10}$	$7.9\cdot10^{-4}$ / $5.0\cdot10^{-4}$	$2.0\cdot10^{-9}$ / $2.5\cdot10^{-9}$	0.02 / 0.07	0.44 / 0.20
2M NaAc + 0.05M NaCl	$5.0\cdot10^{-4}$ / $1.7\cdot10^{-4}$	$1.0\cdot10^{-8}$ / $3.0\cdot10^{-8}$	$2.0\cdot10^{-3}$ / $3.6\cdot10^{-3}$	$4.8\cdot10^{-9}$ / $1.8\cdot10^{-9}$	0.37 / 0.01	0.38 / 0.20
2M NaAc + 0.08M NaCl	– / $2.7\cdot10^{-4}$	– / $4.3\cdot10^{-8}$	$1.7\cdot10^{-4}$ / $8.0\cdot10^{-3}$	$2.3\cdot10^{-8}$ / $1.4\cdot10^{-9}$	0.59 / 0.001	0.38 / 0.19
2M NaAc + 0.005M $Na_2S_2O_8$	$2.5\cdot10^{-5}$ / $5.0\cdot10^{-5}$	$1.0\cdot10^{-6}$ / $2.5\cdot10^{-8}$	$4.0\cdot10^{-6}$ / $2.0\cdot10^{-4}$	$1.6\cdot10^{-10}$ / $6.0\cdot10^{-9}$	0.01 / 0.01	0.20 / 0.17
2M NaAc + 0.01M $Na_2S_2O_8$	$3.0\cdot10^{-6}$ / $7.0\cdot10^{-5}$	$7.0\cdot10^{-11}$ / $1.0\cdot10^{-6}$	$1.6\cdot10^{-6}$ / $1.6\cdot10^{-4}$	$4.3\cdot10^{-11}$ / $1.3\cdot10^{-8}$	0.10 / 0.01	0.22 / 0.16
2M NaAc + 0.05M $Na_2S_2O_8$	$2.3\cdot10^{-6}$ / $2.0\cdot10^{-5}$	$2.2\cdot10^{-8}$ / $6.0\cdot10^{-7}$	$2.8\cdot10^{-7}$ / $1.4\cdot10^{-5}$	$5.3\cdot10^{-9}$ / $1.0\cdot10^{-7}$	0.04 / 0.03	0.16 / 0.10
2M NaAc + 0.1M $Na_2S_2O_8$	$1.7\cdot10^{-5}$ / $1.6\cdot10^{-4}$	$1.8\cdot10^{-10}$ / $4.2\cdot10^{-6}$	$8.7\cdot10^{-7}$ / $2.0\cdot10^{-4}$	$8.0\cdot10^{-10}$ / $2.5\cdot10^{-7}$	0.16 / 0.01	0.17 / 0.12
2M NaAc + 0.005M NaCl + 0.005M $Na_2S_2O_8$	$3.4\cdot10^{-4}$ / $1.2\cdot10^{-4}$	$2.0\cdot10^{-9}$ / $4.0\cdot10^{-8}$	$2.5\cdot10^{-4}$ / $4.0\cdot10^{-4}$	$4.0\cdot10^{-15}$ / $6.3\cdot10^{-9}$	0.10 / 0.01	0.32 / 0.17
2M NaAc + 0.005M NaCl + 0.01M $Na_2S_2O_8$	$1.0\cdot10^{-3}$ / $1.2\cdot10^{-4}$	$2.8\cdot10^{-7}$ / $2.7\cdot10^{-7}$	$4.4\cdot10^{-4}$ / $2.0\cdot10^{-4}$	$7.6\cdot10^{-11}$ / $5.0\cdot10^{-9}$	0.09 / 0.01	0.19 / 0.20
2M NaAc + 0.341M $Pb(Ac)_2$ + 0.005M NaCl	$7.0\cdot10^{-3}$ / $5.6\cdot10^{-3}$	$1.2\cdot10^{-4}$ / $7.4\cdot10^{-8}$	$7.6\cdot10^{-5}$ / $5.0\cdot10^{-4}$	$5.5\cdot10^{-3}$ / $1.4\cdot10^{-2}$	0.10 / 0.03	0.13 / 0.01
2M NaAc + 0.341M $Pb(Ac)_2$ + 0.025M NaCl	$1.0\cdot10^{-2}$ / $1.2\cdot10^{-2}$	$2.5\cdot10^{-4}$ / $1.4\cdot10^{-5}$	$4.6\cdot10^{-4}$ / $2.0\cdot10^{-3}$	$3.0\cdot10^{-3}$ / $3.6\cdot10^{-2}$	0.54 / 0.02	0.33 / 0.10
2M NaAc + 0.341M $Pb(Ac)_2$ + 0.05M NaCl	$1.6\cdot10^{-2}$ / $2.7\cdot10^{-2}$	$1.0\cdot10^{-3}$ / $3.0\cdot10^{-3}$	$9.1\cdot10^{-4}$ / $2.3\cdot10^{-2}$	$5.8\cdot10^{-3}$ / $2.0\cdot10^{-2}$	0.37 / 0.002	0.15 / 0.01
2M NaAc + 0,341M $Pb(Ac)_2$ + 0.005M NaCl + 0.005M $Na_2S_2O_8$	$7.0\cdot10^{-3}$ / $8.0\cdot10^{-3}$	$2.0\cdot10^{-5}$ / $2.5\cdot10^{-7}$	$2.3\cdot10^{-5}$ / $5.0\cdot10^{-5}$	$3.0\cdot10^{-3}$ / $1.8\cdot10^{-2}$	0.11 / 0.06	0.44 / 0.01
2M NaAc + 0.341M $Pb(Ac)_2$ + 0.005M NaCl + 0.01M $Na_2S_2O_8$	$4.4\cdot10^{-3}$ / $1.0\cdot10^{-2}$	$2.3\cdot10^{-7}$ / $6.0\cdot10^{-7}$	$2.5\cdot10^{-7}$ / $2.2\cdot10^{-5}$	$1.6\cdot10^{-3}$ / $1.6\cdot10^{-2}$	0.16 / 0.08	0.51 / 0.01

Примітка: цифри, які стоять в чисельнику, відносяться до АД-О, а в знаменнику – до сплаву Д-16

На прикладах розглянутих корозійно-електрохімічних систем нами запропоновано характеризувати швидкість корозії (контактного обміну) матеріалів АД-0 та Д-16 величиною $i^0_{кор.}$ (або $i^0_{конт.}$), яка відрізняється від $i_{кор.}$ (або $i_{конт.}$) на 3-5 порядків (табл.1). Між тим, хоч симбатність ходу цих характеристик достатньо задовільна, однак подібні дослідження та запропонований підхід при порівняльній оцінці швидкості корозії металу потребують додаткової систематичної перевірки у гранично чистому експерименті по вольтамперометричним дослідженням у різних розчинних системах. Особливістю величин параметрів $i_{кор.}$ ($i_{конт.}$) та $i^0_{кор.}$ ($i^0_{конт.}$) являється їх незначна різниця для АД-0 і Д-16. Для сплаву ці параметри виявляються навіть декілька меншими, ніж для чистого алюмінію, хоч за i^0_a для АД-0 і Д-16, як встановлено вище, спостерігається зворотня залежність. Напевне, встановлене нами обернення кінетичних параметрів можна віднести на рахунок особливостей катодних реакцій, оскільки згідно зі схемою рисунка у графічних розрахунках $i^0_{кор.}$ (або $i^0_{конт.}$) та $i_{кор.}$ (або $i_{конт.}$) задіяно анодну та катодну напівреакції.

Логічним продовженням вивчення особливостей корозійно-електрохімічної поведінки алюмінію та його сплавів методом аналізу кінетичних параметрів являється вольтамперометричне дослідження процесів на Nb та металах іншої електрохімічної природи (Ge, Cu) не тільки в водних, але й в безводних розчинних системах, які містять Al (III). В останньому випадку реалізується електролітичне осадження Al, тонкі шари якого використані нами як стабілізатори НП-фази Nb-Se (в результаті утворення при термодифузійній обробці зразків стабільної фази $Nb_3Al_xGe_{1-x}$).

У випадку, коли в розчині присутні частинки, які містять Pb (II), $i_{кор.} = i_{конт.}$. Для АД-0 і Д-16 встановлена кореляція між величинами $i_{кор.}$ (або $i_{конт.}$) та $i^0_{кор.}$ (або $i^0_{конт.}$) відповідно, яка визначається іонним складом розчину.

За допомогою величин i^0_a, $i_{кор.}$ ($i_{конт.}$) для алюмінію (та його сплавів) можна задовільно описати характер корозійного руйнування цих матеріалів при електроосадженні свинцю. Раніше [4] нами встановлено, що в розчинах, які містять іони-окисники такого ряду: $S_2O_8^{2-} > Pb^{2+} > H_3O^+$, часткова участь деполяризаторів катодної реакції процессів корозійного руйнування основи зростає у вказаному напрямку. Дані таблиці 1 показують, що у тому ж порядку вимірюються струми корозії (цементації) в розчинах з цими окисниками — $(0.9\text{-}1.0)\cdot10^{-2}$, $(2\text{-}4)\cdot10^{-3}$, $(2\text{-}3)\cdot10^{-4}$, відповідно, що підтверджує правомірність використання кінетичних параметрів для описання загальних закономірностей перебігу корозійних процесів на алюмінії та його сплавах.

Результати оцінок кінетичних характеристик процесів корозії та контактного обміну на АД-0 і Д-16 у різних водних розчинах використані при розробці вимог електроосадження на ці метали тонких шарів свинцю, які наділені достатньою адгезією до основи, надпровідністю та магнитоекрануючими властивостями при температурі рідкого гелію.

Література

1. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Переверзева Е.Б., Сидоренко О.В. Тез. докл. XVI Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. 2. М. 1998. С.84-85.

2. Грицан Д.Н., Калугин В.Д., Опалева Н.С. Вестник Харьк. ун-та. №242. 1983. С.18-23.

3. Ротинян А.А., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 424 с.

4. Калугин В.Д., Грицан Д.Н., Опалева Н.С. Тез. докл. Респ.научно-технич.совещ. «Теория и практика применения ПАВ при электрокристаллизации металлов». Днепропетровск. 1983. С.21-22.

Поступила в редакцию 12 октября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). N.S.Opaleva, O.V.Sidorenko, V.I.Larin, V.D.Kalugin. Voltammetric study of corrosion processes and contact exchange on aluminium and its alloys in electrolytic solutions.

Generalized results of calculations of kinetic parameters for anodic and cathodic half reactions on aluminium (AD-0) and its alloy (D-16) in solutions of various compositions are represented. The correlation between the rate of Al- base (alloy) corrosion and the character of changes in kinetic parameters of current-generating half reactions has been determined.

УДК 541.135

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ МЕЖФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ НА НИОБИИ, ОЛОВЕ И МЕДИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ЛУЖЕНИЯ МЕТОДОМ АНАЛИЗА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

© 2000 В.Д.Калугин, Е.Б.Переверзева, Н.С.Опалева

На основе результатов анализа кинетических параметров (ток обмена i^{o}, коэффициент переноса α) электрохимического разряда олово-содержащих частиц в сернокислом, тетрафтороборатном, пирофосфатном и станнатном электролитах лужения на металлах различной электрохимической природы (олово, ниобий, медь) выявлена специфика установления равновесия на границе металл/раствор, высказаны представления о природе продуктов межфазных взаимодействий и влиянии их на процессы электрокристаллизации Sn-слоев на ниобии.

Результаты гравиметрических, потенциометрических и вольтамперометрических [1,2] исследований в растворах электролитов лужения на Nb- электроде не дают достаточно полной экспериментальной информации для уверенного суждения об особенностях кинетики разряда Sn(II)- и Sn(IV)-содержащих частиц и других параллельно протекающих электродных реакций без анализа результатов расчета кинетических параметров этих процессов. Для полного анализа особенностей кинетики процесса электролитического осаждения олова на ниобии авторами получена обширная электрохимическая информация (сняты катодные поляризационные кривые) для равновесных (Sn/Sn(II); Sn/Sn(IV), Sn(II)), и стационарных (Nb/Sn(II); Nb/Sn(II), Sn(IV); Cu/Sn(II); Cu/Sn(II), Sn(IV)) электродных систем.

С помощью метода катодной потенциодинамической вольтамперометрии ((ПД) $i_k - E_k$ – кривые) проведен расчет параметров кинетики разряда олово- и протон-содержащих частиц из растворов различного состава на металлах различной электрохимической природы (Sn, Nb, Cu) в водных растворах электролитов (тетрафтороборатный – ТФБ, сернокислый – СК, пирофосфатный – ПФ, станнатный – СТ), широко используемых в практике гальваностегии [3].

Количественное описание электродного процесса, лимитируемого замедленным разрядом, проводили с помощью кинетических параметров – тока обмена i^{o}, коэффициента переноса α, так как ток обмена характеризует кинетику равновесия между электродом и раствором при равновесном значении электродного потенциала, а коэффициент переноса отражает степень влияния электрического поля электрода на энергию активации электрохимической стадии и определяет также симметрию катодного и анодного процессов. Расчет кинетических параметров (i^{o}, α) для исследуемых процессов производили методом обработки полулогарифмических зависимостей $\lg i_k - \Delta E_k$ [4], поскольку все изученные в работе электродные системы характеризуются значительным отклонением от состояния равновесия ($\alpha zF\Delta E >> RT$). Экстраполяцией линейного участка (при $\Delta E = 0$) находили значение величины i^{o}, а по тангенсу угла наклона (b) линейного участка определяли значение α ($\alpha = 0.059 / z \cdot b$, z – заряд разряжающегося катиона).

Потенциодинамические катодные поляризационные кривые ((ПД) $i_k - E_k$ – кривые) снимали с помощью потенциостата П-5827 (регистрацию производили на потенциометре КСП-4). Измерения проводили в герметичной термостатированной стеклянной электролитической ячейке Н-образного типа. Все растворы электролитов готовили из реактивов квалификации «чда» на бидистиллированной воде. Воспроизводимость результатов поляризационных измерений подтверждена хорошей сходимостью зависимостей (ПД) $i_k - E_k$ в 5-ти параллельных опытах. Относительная погрешность при записи поляризационных кривых составляет 0.3%.

Количественные результаты, приведенные в таблицах 1-3, получены на основе расчетов кинетических параметров первой тафелевской зависимости $\lg i_k - \Delta E_k$. Нами принято, что обменное равновесие на Sn-электроде в растворах лужения описывается истинными параметрами (i_p^o, α_p). В случае Cu- и Nb-электродов кинетические параметры формализуются, так как описывают ситуацию стационарного электродного равновесия (i_c^o, α_c) или псевдоравновесия. Тем не менее, для этих электродов (Cu, Nb) характер изменения параметров в зависимости от концентрации компонент в растворе должен быть таким же, как и в случае равновесного оловянного электрода. Обоснованность применения изложенных методик определения кинетических характеристик (i^o, α) применительно к исследованным модельным коррозионно-электрохимическим системам подтверждается тем, что во всех растворных системах исследуемые электродные процессы протекают (на первом линейном участке зависимостей $\lg i_k - \Delta E_k$) по механизму замедленного разряда.

Выбор металлов (Sn, Nb, Cu) для изучения реакции разряда SnA_n^{2+nq}, SnA_n^{4+nq} – частиц мотивирован необходимостью вовлечения в исследования металлов различной электрохимической природы, как исключающих, так и предполагающих возможность протекания процессов саморастворения и (или) контактного обмена. Исходя из этих соображений, в ряду должны быть и более электроположительные, чем Sn (например, Cu), металлы.

Изучение влияния кислотности и добавок ПАВ на кинетику разряда металлоионов методом анализа кинетических параметров основано на предположении о неизменности природы замедленной стадии процесса, то есть на сохранении тафелевской зависимости. Можно при этом предположить, что введение лигандов в раствор и адсорбция ПАВ приводят к количественному изменению кинетических параметров стадии замедленного разряда. В случае нарушения тафелевской зависимости, связанного, например, с наложением диффузии, расчеты затрудняются и требуется применение специальных методов для разделения стадий и вычисления их параметров. В данных исследованиях для выбранных металлов, электролитных растворов и добавок ПАВ к ним установлено, что тафелевская зависимость сохраняется.

Результаты оценки влияния природы аниона, ПАВ и материала катода на величины кинетических параметров (i^o, α) процесса разряда олово-содержащих частиц и значения потенциалов неполяризованных электродов ($E_{стац}$) представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, для равновесных электродов (Sn/Sn(II), Sn/Sn(IV) при переходе от кислых (СК-, ТФБ-) к щелочным (ПФ, СТ-) электролитам токи обмена уменьшаются на 4 порядка. Снижение i^o и α, свидетельствует о замедлении стадии предварительной диссоциации пирофосфатных и станнатных комплексов олова в поле двойного электрического слоя и нарушении симметрии процесса. Такое объяснение подтверждает и закономерное снижение $E_{стац}$ с увеличением pH растворов. Как и предполагалось, введение добавок ПАВ молекулярного типа: фенол + столярный клей (Ф+СК), желатин (Ж), декстрин (Д) в растворы электролитов приводит к закономерному снижению скорости обмена на границе раздела электрод/раствор равновесной системы и фактическому постоянству α.

Данные расчета параметров стационарных равновесий (i_c^o, α_c) показывают (табл.1), что на Nb- и Cu-электродах в растворах лужения наблюдается противоположная Sn-электроду зависимость изменения кинетических параметров от pH и при введении добавок ПАВ. Обнаруженные эффекты антибатности кинетических параметров на этих электродах связаны, по-видимому, с различием параметров кристаллографических решеток разряжающегося металла и металла катода, особенностями взаимодействия ниобия и меди в щелочных растворах (образование ниобатов, купратов, участвующих в установлении стационарного электродного равновесия) и специфической адсорбцией частиц ПАВ на этих электродах в растворах лужения.

Как следует из данных табл.1, в кислых, нейтральных и даже в слабощелочных (ПФ) растворах лужения в ряду металлов: Sn, Nb, Cu имеет место систематическое уменьшение токов обмена, а в станнатных (щелочных) растворах наблюдается обратная зависи-

мость величин i^o. Из этих данных также видно, что значения i_c^o для Nb-электрода занимают промежуточное положение между таковыми для Sn- и Cu-электродов, в связи с чем предполагается, что потенциал неполяризованного Nb-электрода (в однотипных растворах лужения) находится также между значениями E_p^{Sn} и $E_{стац}^{Cu}$. Результаты измерений $E_{стац}^{Nb}$ подтвердили это предположение (табл.1). Из анализа результатов измерений $E_{стац}^{Nb}$, E_p^{Sn} и $E_{стац}^{Cu}$ вытекает простое следствие: чем положительнее потенциал исследуемого электрода по отношению к равновесному Sn-электроду, тем более искажены значения величин тока обмена исследуемого электрода (меньше их абсолютные значения).

Таким образом, сопоставительный анализ кинетических (i^o, α) и термодинамических (E_p, $E_{стац}$) параметров процесса разряда олово-содержащих частиц на Sn-, Cu-, Nb-элетродах дает основание полагать, что при электроосаждении олова на ниобий процесс контактного обмена формально подавлен, поскольку $i_c^{o\,(Nb)} << i_c^{o\,(Sn)}$ и $E_{стац}^{Nb} > E_p^{Sn}$. Однако такое соотношение токов обмена является, скорее всего, следствием первичных окислительных процессов на электроде при погружении металла в раствор, поэтому предполагаемая нами возможность электрохимической генерации Nb(IV), Nb(III), Nb(II)содержащих частиц на поверхности электрода с последующим переходом их в растворы (и включения в гальванический осадок) сохраняется.

Таблица 1. Значения токов обмена, коэффициентов переноса для процесса разряда олово-содержащих частиц на Sn-, Nb- и Cu-электродах и величин $E_{стац}$ (в скобках) неполяризованных электродов в различных растворах

Состав раствора, моль/л	pH	Sn		Nb[1)]		Cu	
		i_p^o, А/см^2	α_p	i_c^o, А/см^2	α_c	i_c^o, А/см^2	α_c
$SnSO_4$ 0.251 H_2SO_4 1.020	0.2	$0.5\cdot10^{-1}$ (−0.205)	0.35	$0.16\cdot10^{-10}$ (0.044)	1.18	$1\cdot10^{-21}$ (0.219)	1.18
$SnSO_4$ 0,251 H_2SO_4 1,020 Ф − 20 г/л, СК − 3 г/л	0.3	$0.1\cdot10^{-1}$ (−0.208)	0.37	$0.66\cdot10^{-5}$ (0.100)	0.13	$0.32\cdot10^{-18}$ (0.040)	1.48
$Sn(BF_4)_2$ 0.171 $HBF_{4\,своб.}$ 0.228 H_3BO_3 0.42	0.2	$0.21\cdot10^{-1}$ (−0.190)	0.18	$0.5\cdot10^{-14}$ (−0.033)	0.74	$0.16\cdot10^{-22}$ (0.140)	1.48
$Sn(BF_4)_2$ 0.171 $HBF_{4\,своб.}$ 0.228 H_3BO_3 0.42 Ж − 6 г/л	0.2	$0.3\cdot10^{-2}$ (−0.190)	1.13	$0.6\cdot10^{-5}$ (−0.044)	0.20	$0.16\cdot10^{-10}$ (−0.090)	1.97
$Sn_2P_2O_7$ 0.182 $K_4P_2O_7$ 0.757	10.0	$0.37\cdot10^{-3}$ (−0.614)	0.41	$0.35\cdot10^{-10}$ (−0.495)	0.18	$1\cdot10^{-14}$ (−0.301)	0.37
$Sn_2P_2O_7$ 0.182 $K_4P_2O_7$ 0.757 Д − 2 г/л	9.9	$0.58\cdot10^{-4}$ (−0.630)	0.49	$0.4\cdot10^{-8}$ (−0.495)	0.13	$1\cdot10^{-9}$ (−0.494)	0.20
$Na_2[Sn(OH)_6]$ 0.225 NaOH 0.30 NaAc 0.244	13.2	$1\cdot10^{-5}$ (−0.920)	0.15	$1\cdot10^{-11}$ (−0.858)	0.07	$1.6\cdot10^{-4}$ (−0.134)	0.03
$Na_2[Sn(OH)_6]$ 0.225 NaOH 0.30 NaAc 0.244 Д − 2 г/л	13.2	$0.54\cdot10^{-5}$ (−0.935)	0.14	–	–	$0.6\cdot10^{-4}$ (−0.172)	0.04

Примечание: 1) Поверхность ниобия анодно травлена и стабилизирована в растворе $K_4P_2O_7$ + $N_2H_4\cdot2HCl$.

Образование продуктов окисления Nb на поверхности электрода и в приэлектродном слое должно приводить к существенному изменению скорости разряда (осаждения) оловосодержащих частиц в растворах различной природы. Ранее нами [1] было рассмотрено влияние количества оксидов ниобия на поверхности электрода на скорость разряда олова в растворах с различным pH. На основе гравиметрических измерений рассчитаны значения скорости электроосаждения олова на ниобии в зависимости от плотности тока (i_k) и установлено, что скорость осаждения олова (V_{Sn}) в исследуемых растворах электролитов (независимо от вида предварительной обработки поверхности ниобия) снижается в ряду: ТФБ, СК > ПФ >> СТ. Такое расположение электролитов в ряду по снижению V_{Sn} связано, по-видимому, с увеличением скорости растворения оксидов ниобия и Nb-основы с повышением pH растворов. В исследованиях [2] установлено также превышение V_{Sn} на Nb-электродах с естественным оксидом по сравнению с электродами, не содержащими оксидов ниобия. Объяснение этому факту следует искать во влиянии оксидных слоев на кинетические (i_c^o, α_c) и термодинамические (ΔE_k) характеристики разряда как оловосодержащих частиц, так и реакции перенапряжения водорода (ΔE_{H_2}). В связи с этим изучен характер изменения кинетических параметров разряда олово-содержащих частиц на ниобии с различным содержанием оксидов на его поверхности. Различное содержание оксидов на ниобии обеспечивали использованием определенных методик снятия слоя фазового оксида с поверхности металла ($Nb_{ож}$ – поверхность ниобия обезжирена в трихлорэтилене; $Nb_{хт}$ – химическое травление в растворе смеси HF + HNO_3; $Nb_{ат}$ – анодное травление и химическая стабилизация поверхности ниобия от окисления), а контроль содержания оксидов осуществляли по величине $E_{стац}$.

Как видно из табл.2 (данные в скобках), в ряду $Nb_{ож}$, $Nb_{хт}$, $Nb_{ат}$ электродный потенциал систематически принимает менее положительные значения, что свидетельствует об уменьшении слоя оксида ниобия на поверхности. В последнем случае ($Nb_{ат}$) предполагается практически полное отсутствие оксидов (на основе рекомендаций [5]). Результаты расчетов i_c^o и α_c (табл.2) показывают, что токи обмена с ростом толщины слоя оксида имеют тенденцию некоторого роста, значения коэффициента симметрии (α_c) – практически не изменяются. В этом случае для однозначной трактовки этих результатов необходимо проанализировать также характер изменения параметра ΔE_{H_2} в растворах компонентов электролитов лужения (без ионов олова) в широком диапазоне pH.

При изучении кинетики выделения водорода (методом анализа кинетических параметров) на металлах указанного ряда (Sn, Nb, Cu) из растворов без ионов олова и содержащих их установлены следующие закономерности (табл.3): в растворах без ионов олова формальные i_c^o для процессов разряда H_3O^+ ионов в кислых растворах систематически меньше на меди, чем на олове или ниобии; в щелочных растворах значения i_c^o на олове возрастают на порядок по сравнению с кислыми растворами, на меди – практически не изменяются по порядку величин, а на ниобии – уменьшаются на несколько порядков. В последнем случае, судя по постоянству величин α_c с ростом pH растворов, природа электродного процесса радикально не меняется, и поэтому можно утверждать, что снижение i_c^o на Nb в щелочных растворах связано с интенсификацией процессов химического растворения основы [6] и торможением продуктами растворения процесса разряда протонсодержащих частиц. Учитывая, что в кислых растворах для олова и ниобия, свободного от оксидов, порядок величин i_c^o один и тот же, можно предположить, что на ниобии (без оксидов) величины ΔE_{H_2} того же порядка, что и на олове. Поляризационные измерения это предположение подтверждают [2].

При анализе данных i_c^o и α_c, полученных путем обработки "водородной волны" на поляризационных зависимостях в растворах, содержащих Sn(II)- или Sn(IV)-ионы, установлено, что результаты этой серии измерений (табл.3, данные в скобках) по величине i_c^o

оказываются завышенными на несколько порядков вследствие выделения водорода на электроде с очень развитой поверхностью (так как олово выделяется на предельном токе). Интервал значений α_c остается тем же, что и в случае исследования реакции перенапряжения водорода из растворов, не содержащих ионов олова. Большой разброс величин α_c и i_c^o на различных материалах катода в растворах, содержащих олово, в зависимости от pH и наличия ПАВ свидетельствует о низкой надежности полученных данных и отсутствии их объективной информативности в вопросе о влиянии указанных факторов на кинетику процесса выделения водорода.

Таблица 2. Значения токов обмена и коэффициентов переноса для процесса разряда олово-содержащих ионов и величины $E_{стац}$ (данные в скобках) неполяризованного ниобия, содержащего различные количества оксидов, в различных растворах

Состав раствора, моль/л	$Nb_{ож}$		$Nb_{хт}$		$Nb_{ат}$	
	i_c^o, А/см^2	α_c	i_c^o, А/см^2	α_c	i_c^o, А/см^2	α_c
$SnSO_4$ 0.251 H_2SO_4 1.020	$0.5\cdot10^{-10}$ (0.187)	0.60	$0.56\cdot10^{-6}$ (0.156)	0.27	$0.16\cdot10^{-10}$ (0.044)	1.18
$SnSO_4$ 0.251 H_2SO_4 1.020 Ф – 20 г/л, СК – 3 г/л	$0.87\cdot10^{-5}$ (0.330)	0.13	$0.7\cdot10^{-5}$ (0.275)	0.15	$0.66\cdot10^{-5}$ (0.100)	0.13
$Sn(BF_4)_2$ 0.171 $HBF_{4\ своб.}$ 0.228 H_3BO_3 0.42	$0.8\cdot10^{-6}$ (0.132)	0.25	$0.1\cdot10^{-5}$ (0.118)	0.18	$0.5\cdot10^{-14}$ (−0.033)	0.74
$Sn(BF_4)_2$ 0.171 $HBF_{4\ своб.}$ 0.228 H_3BO_3 0.42 Ж – 6 г/л	$1.0\cdot10^{-7}$ (0.154)	0.25	$0.35\cdot10^{-6}$ (0.206)	0.16	$0.6\cdot10^{-5}$ (−0.044)	0.20
$Sn_2P_2O_7$ 0.182 $K_4P_2O_7$ 0.757	$0.14\cdot10^{-8}$ (−0.210)	0.23	$1.10\cdot10^{-10}$ (−0.210)	0.23	$0.35\cdot10^{-10}$ (−0.495)	0.18
$Sn_2P_2O_7$ 0.182 $K_4P_2O_7$ 0.757 Д – 2 г/л	$0.18\cdot10^{-12}$ (−0.230)	0.30	$0.36\cdot10^{-10}$ (−0.286)	0.25	$0.4\cdot10^{-8}$ (−0.495)	0.13
$Na_2[Sn(OH)_6]$ 0.225 NaOH 0.30 NaAc 0.244	$0.74\cdot10^{-5}$ (−0.560)	0.07	$0.35\cdot10^{-5}$ (−0.677)	0.08	$1.0\cdot10^{-11}$ (−0.858)	0.07

Сопоставительный анализ кинетических параметров реакции выделения водорода на различных металлах позволяет предположить, что в щелочных растворах, не содержащих ионов олова, на Nb-электроде формальный ток обмена существенно снижается в результате интенсивного образования продуктов взаимодействия материала основы со щелочью (ниобатов), которые образуются также и в щелочных растворах лужения и, по-видимому, будут включаться в гальванический осадок.

Результаты сопоставления кривых (ПД) $i_k - E_k$ на Nb с различным содержанием оксидов в растворах компонентов электролитов (без олова), а также величин кинетических параметров (i_c^o, α_c, табл.3) реакции перенапряжении водорода позволяют однозначно интерпретировать данные по V_{Sn}: увеличение V_{Sn} на ниобии с оксидным слоем связано с уменьшением ΔE_k (с ростом i_c^o, табл.2) разряда олово-содержащих частиц и с ростом ΔE_{H_2} на оксиде ниобия. Увеличение ΔE_{H_2} на оксиде ниобия в кислых растворах составляет ≅0.28-0.35 В, в щелочных ≅0.66-1.13 В (в диапазоне i_k = 20-200 А/м^2). Вклад добавок ПАВ (Ф+СК, Ж,Д), используемых для регулирования структуры электролитических осадков олова, в величину ΔE_{H_2} невелик: в кислых растворах он составляет 30-60 мВ, а в щелочных – 10-15 мВ [2].

Таблица 3. Значения токов обмена и коэффициентов переноса для процесса разряда протон-содержащих (H_3O^+, H_2O) частиц на Sn-, Nb- и Cu- электродах в растворах компонентов электролитов лужения (не содержащих ионы олова) и в растворах электролитов лужения (данные в скобках)

Состав раствора, моль/л	Sn		Nb[1)]		Cu	
	i_c^0, А/см^2	α_c	i_c^0, А/см^2	α_c	i_c^0, А/см^2	α_c
H_2SO_4 1.020	$0.3\cdot10^{-6}$ ($0.1\cdot10^{-3}$)	0.49 (0.40)	$0.76\cdot10^{-6}$ ($0.12\cdot10^{-3}$)	0.30 (0.54)	$0.33\cdot10^{-7}$ ($0.5\cdot10^{-5}$)	0.42 (0.42)
H_2SO_4 1.020 Ф – 20 г/л, СК – 3 г/л	$0.25\cdot10^{-6}$ ($0.25\cdot10^{-5}$)	0.50 (0.25)	$0.7\cdot10^{-6}$ ($0.55\cdot10^{-5}$)	0.27 (0.26)	$0.87\cdot10^{-7}$ ($0.42\cdot10^{-3}$)	0.37 (0.15)
HBF_4 0.228 H_3BO_3 0.42	$0.22\cdot10^{-6}$ ($0.8\cdot10^{-2}$)	0.50 (0.20)	$0.36\cdot10^{-6}$ ($0.8\cdot10^{-5}$)	0.28 (0.37)	$0.44\cdot10^{-8}$ ($0.5\cdot10^{-3}$)	0.45 (0.14)
HBF_4 0.228 H_3BO_3 0.42 Ж – 6 г/л	$1.0\cdot10^{-6}$ ($0.1\cdot10^{-5}$)	0.40 (0.26)	$0.5\cdot10^{-6}$ ($0.18\cdot10^{-4}$)	0.27 (0.23)	$1.0\cdot10^{-8}$ ($0.17\cdot10^{-4}$)	0.42 (0.27)
$K_4P_2O_7$ 0.757	$1.0\cdot10^{-5}$ ($0.16\cdot10^{-6}$)	0.16 (0.84)	$0.7\cdot10^{-9}$ ($0.25\cdot10^{-7}$)	0.25 (0.22)	$0.57\cdot10^{-7}$ ($0.4\cdot10^{-4}$)	0.24 (0.15)
$K_4P_2O_7$ 0.757 Д – 2 г/л	$0.16\cdot10^{-5}$ ($0.87\cdot10^{-6}$)	0.20 (0.60)	$0.4\cdot10^{-9}$ ($0.2\cdot10^{-7}$)	0.26 (0.22)	$0.26\cdot10^{-8}$ ($0.4\cdot10^{-4}$)	0.31 (0.17)
NaOH 0.30	$0.25\cdot10^{-5}$ (–)	0.35 (–)	$0.5\cdot10^{-10}$ (–)	0.27 (–)	$0.25\cdot10^{-7}$ (–)	0.27 (–)
NaOH 0.30 NaAc 0.244	$0.19\cdot10^{-5}$ ($0.58\cdot10^{-4}$)	0.34 (0.20)	$1.0\cdot10^{-9}$ ($0.3\cdot10^{-15}$)	0.25 (0.42)	$1.0\cdot10^{-6}$ ($0.17\cdot10^{-6}$)	0.20 (0.20)

Примечание: [1)] Поверхность ниобия анодно травлена и стабилизирована в растворе $K_4P_2O_7$ + $N_2H_4\cdot2HCl$.

Итогами проведенных исследований являются следующие положения:

– показана возможность использования результатов анализа характера изменения кинетических параметров для описания особенностей установления электродного равновесия с участием нефарадеевских реакций в межфазном слое и установлена возможность влияния процесса переноса продуктов межфазных процессов в раствор и в слой формируемого электролитического осадка олова;

– результаты расчетов кинетических параметров процессов разряда олово- и протон-содержащих частиц на Nb-электроде дополнили наши представления о причинах увеличения скорости электроосаждения олова из различных растворов лужения по оксидному слою (Nb_2O_5 + Nb_2O_3), а также подтвердили наши представления о специфическом поведении Nb-электрода в сильно щелочных растворах лужения;

– установленные на основе выявления специфики изменения кинетических параметров эффекты формирования межфазного (на границе электрод/раствор) равновесия использованы при разработке технологических условий создания бислойных структур типа Nb-Sn, при термическом отжиге которых в специальных условиях формируется сверхпроводящая фаза интерметаллида Nb_3Sn с заданными физическими свойствами [7, 8].

Литература

1. Калугин В.Д., Грицан Д.Н., Переверзева Е.Б., Науменко Т.А. Вестник Харьк. ун-та. 1987. №300. С.39-43.

2. Переверзева Е.Б., Калугин В.Д., Науменко Т.А. Вестник Харьк. ун-та. 1993. №378. С.61-65.

3. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание /Под ред. П.М.Вячеславова. Л.: Машиностроение, 1977. 96 с.

4. Антропов Л.. Теоретична електрохімія. Київ: Либідь, 1993. 544 с.

5. А.С. 662624 (СССР). Способ подготовки поверхности металлов перед нанесением гальванических покрытий / И.А.Витиня, Б.А.Крукле, Б.А.Пурин, Д.И.Белый. Опубл. в Б.И. №18, 1979.

6. Калугин В.Д., Переверзева Е.Б. Защита металлов. 1991. – Т.27. №4. С.678-680.
7. Калугин В.Д., Переверзева Е.Б., Козинец В.В., Павин Д.Б. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т.5. №8. С.1534-1540.
8. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Переверзева Е.Б., Сидоренко О.В. В кн. XVII Мендел. съезд по общ. и прикл. химии. Рефераты докл. и сообщ. 2. М.: РАН, 1998. С.84-85.

Поступила в редакцию 21 августа 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). V.D.Kalugin, E.B.Pereverzeva, N.S.Opaleva. Investigation of the nature of the interphase processes on Nb, Sn, Cu in solutions of electrochemical tinning by the method of kinetic parameters analysis.

The analysis of kinetic parameters of electrochemical discharge (current of exchange i^0, transfer coefficient α) of tin – containing particles in sulphate, tetrafluoroborate, pyrophosphate, stannate tinning electrolite solutions on the metals of different electrochemical nature was made. The specific features of the equilibrium establishment on the metal/solution interface were revealed, the concept of the nature of interphase interaction products and their influence on the electrocrystallisation of Sn layers on Nb were formulated.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.13

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ДИЭТИЛФОСФАТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ АМИДАХ. УЧЕТ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ

© 2000 Т.Ю.Мирная, А.Г.Николайчук, А.С.Крыжановская, В.А.Подолянко, В.А.Малышева

Исходя из полученных значений коэффициента *B* уравнения Джонса-Дола для ионов и ионных пар диэтилтиофосфатов щелочных металлов и тетрабутиламмония в диметилформамиде и гексаметилфосфортриамиде сделан вывод о более сильной сольватации ионов по сравнению с ионными парами в гексаметилфосфортриамиде по сравнению с диметилформамидом, а также более низких температурах. Отмечены аномально низкие значения *B* для диэтилтиофосфат-иона.

Ранее [1] нами приведены и обсуждены значения коэффициентов B уравнения Джонса-Дола

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc\,, \qquad (1)$$

описывающего зависимость относительной вязкости η_r (η – вязкость раствора электролита, η_0 – растворителя) от концентрации c электролита, для растворов солей диэтилтиофосфорной кислоты в N,N-диметилформамиде (ДМФ) и гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) при различных температурах. Коэффициент A описывает межионное взаимодействие и может быть теоретически рассчитан по уравнению Фалькенгагена [2], а эмпирический коэффициент B согласно общепринятому мнению характеризует взаимодействие иона с растворителем. Произведено разделение B на ионные составляющие с использованием реперного электролита – тетрафенилбората тетрабутиламмония [1]. Однако диэтилтиофосфаты щелочных металлов и тетраалкиламмония, за исключением тетрафенилбората тетрабутиламмония, являются ассоциированными в исследованных растворителях [3], поэтому более корректным является использование модифицированного уравнения Джонса-Дола

$$\eta_r = 1 + A(2c)^{1/2} + B_И\alpha c + B_{ИП}(1-\alpha)c\,, \qquad (2)$$

в котором $B_И$ и $B_{ИП}$ – коэффициенты, относящиеся к ионам и ионным парам, соответственно, а α – степень диссоциации электролита. В настоящем сообщении приводятся результаты "разделения" коэффициента B на указанные составляющие.

$B_И$ и $B_{ИП}$ определяли из концентрационной зависимости η_r с использованием линейного метода наименьших квадратов. Коэффициент A определяли по уравнению Фалькенгагена, а степень диссоциации α – из закона разбавления Оствальда

$$K_Д = \alpha^2 c f^2/(1-\alpha) \qquad (3)$$

Значения констант диссоциации электролитов $K_Д$ были определены ранее [3], средние ионные коэффициенты активности f рассчитывали по второму приближению теории Дебая-Хюккеля, причем необходимые для этого значения параметра наибольшего сближения ионов вычисляли из $K_Д$ с использованием уравнения Фуосса [4].

Полученные значения коэффициентов $B_И$ и $B_{ИП}$ в дм^3/моль приведены в табл.1.

Значения $B_И$ несколько больше, чем $B_{ИП}$, что свидетельствует о несколько большей сольватации ионов по сравнению с ионными парами, хотя различие и невелико. Сравнение значений B для растворов в ДМФ и ГМФТА позволяет заключить, что последний растворитель обладает большей сольватирующей способностью по отношению ко всем исследованным электролитам.

Таблица 1. Значения коэффициентов $B_И$ и $B_{ИП}$ для диэтилтиофосфатов щелочных металлов и тетрабутиламмония в диметилформамиде и гексаметилфосфортриамиде

Электролит	$B_И$					$B_{ИП}$				
	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C
ДМФ										
$NaPSO(C_2H_5O)_2$	1.07	1.08	1.01	1.06	0.95	0.79	0.79	0.82	0.81	0.88
$KPSO(C_2H_5O)_2$	1.63	1.26	1.38	1.37	1.10	0.74	0.80	0.79	0.77	0.79
$(н\text{-}Bu)_4\ NPSO(C_2H_5O)_2$	1.17	1.14	1.10	1.08	1.05	0.32	0.79	0.82	1.07	1.01
ГМФТА										
$LiPSO(C_2H_5O)_2$	1.93	1.75	1.71	1.58	1.64	1.42	1.46	1.23	1.29	1.16
$NaPSO(C_2H_5O)_2$	1.81	1.69	1.54	1.56	1.16	1.32	1.24	1.22	0.92	1.25
$KPSO(C_2H_5O)_2$	1.74	1.78	1.76	1.85	1.66	1.08	1.03	0.73	0.77	0.88
$(н\text{-}Bu)_4\ NPSO(C_2H_5O)_2$	2.11	2.03	1.98	1.95	1.63	1.52	1.33	1.29	1.18	1.25

С ростом температуры значения B в общем убывают, то есть сольватация и ионов и ионных пар несколько ослабляется.

Для разделения полученных значений $B_И$ на составляющие, относящиеся к отдельным ионам, мы использовали значения B для иона тетрабутиламмония [1], поскольку Bu_4NBPh_4 является сильным электролитом в изученных растворителях, и для него $B_И = B$. Полученные значения представленны в таблице 2.

Таблица 2. Значения $B_И$ для ионов щелочных металлов тетрабутиламмония и диэтилтиофосфат-иона в диметилформамиде и гексаметилфосфортриамиде

Ион	ДМФ					ГМФТА				
	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C
Li^+	–	–	–	–	–	1.18	1.05	1.03	0.90	1.24
Na^+	0.78	0.83	0.79	0.87	0.78	0.92	0.99	0.86	0.88	0.76
K^+	1.34	1.01	1.16	1.18	0.93	0.99	1.08	1.08	1.37	1.26
$(н\text{-}Bu)_4N^+$	0.88	0.89	0.88	0.89	0.88	1.36	1.33	1.30	1.27	1.23
$PSO(C_2H_5O)_2^-$	0.29	0.25	0.22	0.19	0.17	0.75	0.70	0.68	0.68	0.40

Здесь наиболее заметны малые значения $B_И$ для диэтилтиофосфат-иона (особенно в ДМФ), которые, как указывалось [1], трудно объяснить, исходя из его размеров и распределения зарядов в нем.

Литература

1. Мирная Т.Ю., Николайчук А.Г., Подолянко В.А., Святская Т.Н. Вестник ХГУ. Химия, №2, 1998. С.175-177.
2. Falkenhagen H. Theorie der Elektrolyte. S. Hirzel Verlag. Leipzig, 1971. 558 s.
3. Подолянко В.А., Мирная Т.Ю. Калянова Р.М., Майстрова Т.А., Кабачник М.И. Журнал общей химии. 1995. Т.65. Вып.10. С1593-1596.
4. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд. Ин. Лит., 1963. 646 с.

Поступила в редакцию 16 ноября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). T.Yu.Mirnaya, A.G.Nikolaichuk, A.S.Kryzhanovskaya, V.A.Podolyanko, V.A.Malisheva. The viscosity of the diethyltiophosphates soiutions in organic amides. Consideration of the ions association.

The values of the coefficient *B* of the Jones-Dole equation for ions and ion pairs of alkaline metal cations diethylthiophosphates and tetrabutylammonium in dimethylformamide and hexamethylphosphorictriamide have been determined. Based on the *B* values, stronger solvatation of the ions as compared with ion pairs is revealed. The solvation ability is stronger in the case of hexamethylphosphorictriamide. Increase of temperature makes the solvation of all the species weaker in the both solvents. Abnormally low values of the coefficient *B* obtained for the diethylthiophosphate ion were also found.

УДК 541.135

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ НИТРАТА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСАНТОВ

© 2000 А.А.Правда, А.П.Радченкова, В.И.Ларин

Результаты поляризационных измерений, обсуждаемые в настоящей работе, показывают существенные изменения кинетики электроосаждения меди из нитратного раствора в присутствии комплексообразователей.

Ранее [1] нами было показано, что введение в нитратный электролит меднения таких добавок, как винная ($C_4H_6O_6$), лимонная ($C_6H_8O_7$) кислоты и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) позволяет получать блестящие покрытия от светло-розовых до черно-розовых, с ясно выраженной текстурой. Методами меченых атомов и экстракции в водную фазу установлено [2] обратимое включение комплексов меди в электролитически выделенные покрытия. Высказано предположение, что наблюдаемые изменения механизма электроосаждения меди, а также структуры катодных осадков обусловлены способностью анионов образовывать с поверхностью металла хемосорбированные комплексы или компактные кластеры из адсорбированных частиц, которые становятся затем центрами электрокристаллизации и источником неметаллических включений.

В настоящей работе исследовано влияние комплексообразования Cu(II) с изучаемыми добавками на кинетику электроосаждения меди из нитратных электролитов меднения.

Поляризационные измерения проводили на потенциостате П-5848 в термостатируемой ячейке при температуре 298 К. Изменение потенциала регистрировали самопишущим потенциометром КСП-4. Рабочим служил медный электрод площадью 10^{-4} м^2, анодом – платиновая сетка с рабочей поверхностью 10^{-2} м^2. В нитратный электролит состава (в моль/л): 0.125 $Cu(NO_3)_2$; 0.25 HNO_3 вводили лиганды в пределах концентраций 0.0005 – 0.02 моль/л.

Предварительные расчеты позволили оценить равновесный состав лигандов и комплексных соединений меди в исследуемых растворах. Диаграммы Бьеррума показали, что в кислом нитратном электролите они находятся в виде высокопротонированных форм. Поэтому равновесная концентрация комплексных частиц меди с вышеуказанными добавками очень мала. Так, например, расчет показал, что в электролите с концентрацией винной кислоты 0.005 моль/л она составляет всего 0.064%, а с увеличением концентрации добавки в 4 раза возрастает до 0.36%.

Результаты эксперимента свидетельствуют о существенном изменении кинетики электроосаждения меди в присутствии исследуемых добавок. В частности, при введении лигандов в раствор нитрата меди появляется дополнительный излом на $E - \lg i$ кривых. Изломы на кривых менее четко выражены при минимальных концетрациях винной кислоты (0.0005 и 0.01 моль/л). Как видно из рис.1а, увеличение концентрации винной кислоты от 0.0005 до 0.02 моль/л вызывает рост поляризации катодного процесса. Очевидно, причиной такого поведения является процесс комплексообразования, поскольку разряд комплексных ионов, как правило, происходит при более отрицательных потенциалах по сравнению с обычными гидратированными ионами [3]. При этом качество покрытий в интервале минимальных концентраций является неудовлетворительным: они отличаются неоднородностью, то есть состоят из полублестящих и блестящих участков. Оптимальной для винной кислоты является концентрация 0.02 моль/л, которая позволяет получать качественные блестящие покрытия. Катодные выходы по току меди во всех случаях примерно одинаковы и составляют около 50%.

Ход кривых на рис.1.б показывает, что лимонная кислота и трилон Б оказывают одинаковое влияние на кинетику катодного процесса. Это, вероятно, объясняется большей прочностью комплексов меди с указанными лигандами по сравнению с тартратными вследствие меньшей степени протонирования. Интересным является тот факт, что второй участок кривых ограничен примерно одинаковыми значениями предельной плотности тока для обоих лигандов. Это может быть обусловлено близкими

значениями констант устойчивости комплексов меди (логарифмы констант образования комплексов типа CuHL для $C_6H_8O_7$ и Трилона Б соответственно равны 22.3 и 21.8) [4]. Работая с данными электролитами в интервале катодных плотностей тока 200-400 А/м^2, можно получать блестящие равномерные покрытия меди.

Установлено, что значения коэффициентов *b* уравнения Тафеля, рассчитанные по результатам эксперимента, уменьшаются с увеличением устойчивости комплекса. Их величины, полученные для участка II кривых 2 и 3 рис. 1б, составляют 43-44 мВ, что свидетельствует об участии двух электронов в элементарном акте разряда. Для электролитов, содержащих винную кислоту (участок II кривых 2, 3 и 4 рис.1.а), *b* имеет гораздо большие значения (110-180 мВ), что свидетельствует об одноэлектронном переходе.

Таким образом, анализ результатов исследований кинетики катодного процесса в нитратных электролитах меднения в присутствии винной, лимонной кислот и трилона Б показывает, что их влияние на структуру и качество покрытий обусловлено комплексообразованием и участием комплексных соединений в электродном процессе.

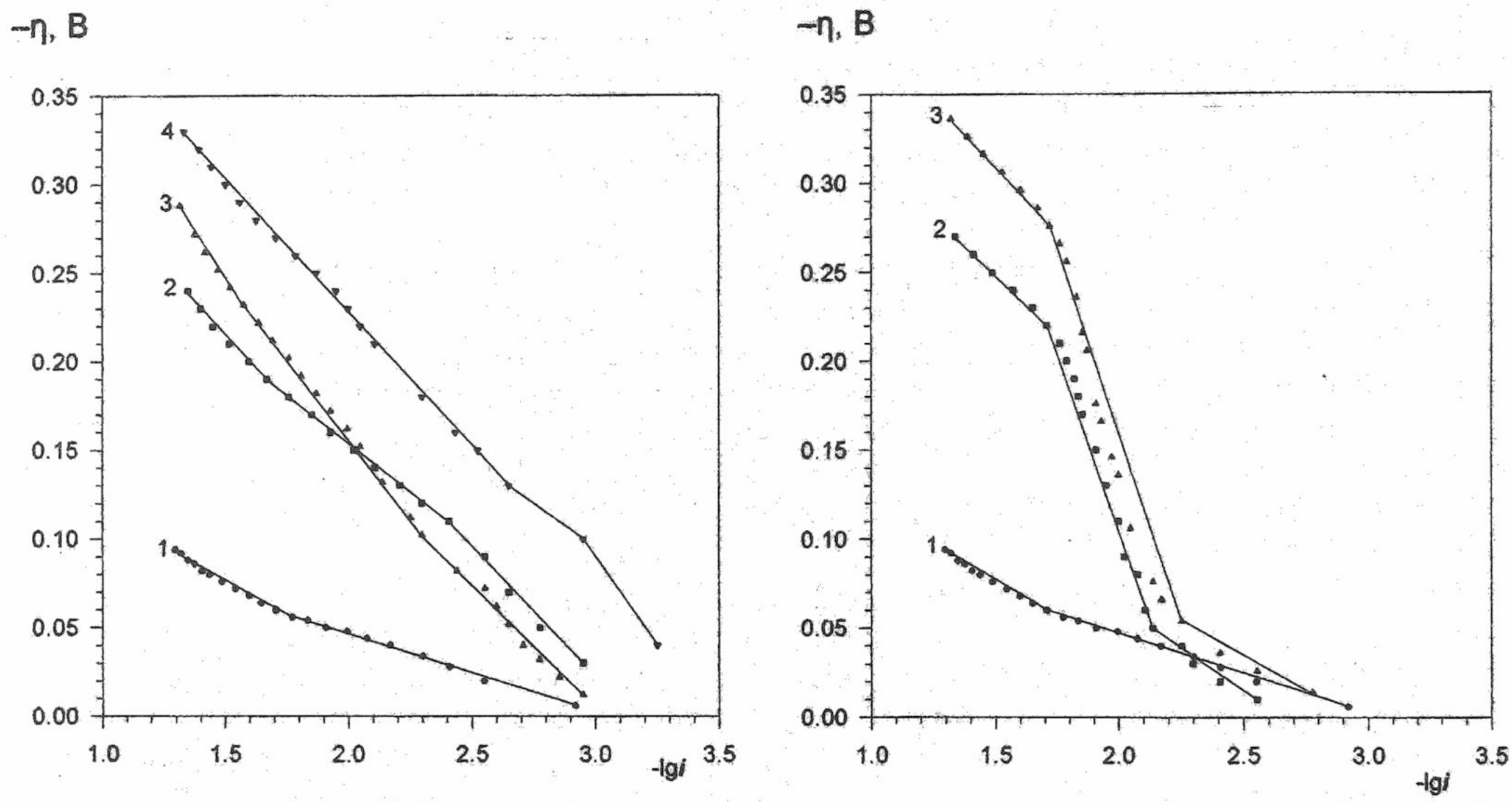

Рис.1. Поляризационные кривые электроосаждения меди из электролита состава (моль/л) 0.125 $Cu(NO_3)_2$, 0.25 HNO_3 + добавка:
Кривые: а) 1 – без добавки, 2 – 0.0005 $C_4H_6O_6$, 3 – 0.005 $C_4H_6O_6$, 4 – 0.02 $C_4H_6O_6$.
б) 1 – без добавки, 2 – 0.003 $C_6H_8O_7$, 3 – 0.005 Трилон Б.

Литература

1. Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А. Тез. IV украинской республиканской конференции по электрохимии. Харьков. 1984. С.36-37.

2. Грицан Д.Н., Пенцова Г.В., Радченкова А.П., Правда А.А. Журнал прикладной химии. 1989. Т. . №1. С.33-37.

3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с.

4. Smith R.M., Martell A.E. Critical Stability Constants. Inorganic complexes. V.4. N.Y.: Plenum Press, 1976. 256 p.

Поступила в редакцию 23 ноября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). A.A.Pravda, A.P.Radchenkova, V.I.Larin. Kinetics of copper electrodeposition from nitrate solutions in the presence of complexing agents.

According to polarization measurements presented in this paper, complexing agents considerably modify the kinetics of copper electrodeposition from nitrate solutions.

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

ЛЕОНИД ПЕТРОВИЧ АДАМОВИЧ

(к 90–летию со дня рождения)

Харьковские химики с глубоким уважением и самыми теплыми чувствами вспоминают одного из замечательных педагогов и ученых нашего факультета, известного аналитика и блестящего лектора, доктора химических наук, профессора Леонида Петровича Адамовича.

Леонид Петрович Адамович родился 20 сентября 1910 года в Москве. Школу закончил в Полтаве. В 1928 году поступил в Харьковский институт народного образования (ХИНО) и закончил его в 1932 году. С 1932 года начал работать ассистентом Харьковского университета.

Первая научная работа Л.П. Адамовича опубликована в 1933 году, а первая статья по аналитической химии — разработка нового потенциометрического способа определения марганца, хрома и ванадия в одной навеске стали — в 1935 году [Заводская лаборатория. 1935. Т.4. №10. С.1155-1161]. Последующие исследования посвящены экспрессному анализу легированных сталей и применению органических реагентов для определения ионов металлов (например, ауринтрикарбоновой кислоты — для открытия алюминия; Заводская лаборатория. 1938. Т.7. №12. С.1315-1316). Накануне Великой Отечественной войны Леонид Петрович защищает кандидатскую диссертацию, посвященную электрографическому определению железа, никеля и меди в алюминиевых сплавах, и становится одним из 17 доцентов и кандидатов наук химического факультета.

С 1943 по 1945 годы Л.П. Адамович — в рядах Советской Армии, участвует в боевых действиях против Германии и Японии.

В 1946 году, после демобилизации, Леонид Петрович возвращается в Харьковский университет, где и работает все последующие годы на кафедре качественного анализа (объединенной впоследствии с кафедрой количественного анализа в единую кафедру аналитической химии, а в 1967 году переименованной в кафедру химической метрологии).

В 1963 году Л.П. Адамович защищает в ГЕОХИ им. В.И. Вернадского АН СССР докторскую диссертацию «Спектрофотометрическое изучение аналитических систем, содержащих бериллий и некоторые другие элементы». С 1964 года — профессор. Читает общий курс «Аналитическая химия», спецкурсы «Анализ металлов», «Изучение ионных равновесий» и другие.

Основным направлением научной деятельности Л.П. Адамовича было изучение комплексных соединений, имеющих аналитическое значение. В этом плане им исследовались, главным образом, взаимодействия органических реагентов с ионами металлов. В рамках данного цикла работ было, в частности, изучено взаимодействие альберона с ионами бериллия [Журн. аналит. химии. 1962. Т.17. №6. С.678-684], предложен реагент нафтохром зеленый G для определения бериллия и алюминия [Журн. аналит. химии. 1963. Т.18. №4. С.420-424], торон – для определения лития, бериллия и тория, а кроконовая кислота — для качественного открытия натрия и калия, гравиметрического определения бария в присутствии кальция, а также для спектрофотометрического определения железа [Журн. аналит. химии. 1971. Т.26. №3. С.545-547; 1972. Т.27. №9. С.1726-1730].

Л.П. Адамовичу принадлежит разработка нового спектрофотометрического метода исследования комплексных соединений в растворах в условиях ступенчатого

комплексообразования [Журн. неорг. химии. 1959. Т.4. №7. С.1552-1557; 1960. Т.5. №4. С.787-790; 1961. Т.6. №6. С.1267-1271]. Им предложен метод добавок в спектрофотометрическом анализе [Журн. аналит. химии. 1962. Т.17. №8. С.912-916].

Десятки лет Леонид Петрович проработал рука об руку с заведующим кафедрой профессором Н.П. Комарем, учебник которого «Основы качественного химического анализа» он перевел на украинский язык. Многолетнее сотрудничество связывало его с доцентом кафедры неорганической химии М.С. Новаковским, цикл работ Леонид Петрович выполнил совместно с доцентом кафедры химической метрологии А.Л. Гершунсом.

В последние годы Л.П. Адамович занимался проблемой разработки чувствительных и в то же время селективных методов количественного определения ионов меди и серебра с использованием экстракционных вариантов спектрофотометрии [Журн. аналит. химии. 1974. Т.29. №11. С.1905-1911; 1975. Т.30. №9. С.1704-1706; 1982. Т.37. №10. С.1782-1784]. Серия работ Л.П. Адамовича связана также с исследованием ионных равновесий ксантеновых красителей в водных растворах [Журн. аналит. химии 1978. Т.33. №4. С.822-824; 1980. Т.36. №8. С.1495-1502; Журн. физич. химии. 1979. Т.53. №2. С.356-359].

Л.П. Адамович подготовил 7 кандидатов наук. Его перу принадлежит более ста печатных работ, в том числе обзор «Фотометрия и спектрофотометрия соединений бериллия» (Труды химического факультета и Научно-исследовательского института химии Харьковского государственного университета. 1957. Т.18. С.143-151). Сам Леонид Петрович своими главнейшими работами считал следующие: «Спектрофотометрическое изучение аналитических систем, содержащих бериллий» (Харьков: Изд. ХГУ, 1963), «Руководство к лабораторным занятиям по качественному анализу» (Харьков: Изд. ХГУ, 1968) и «Рациональные приемы составления аналитических прописей» (Харьков: Изд. ХГУ, 1973).

Последнее заглавие содержит, как нам кажется, очень свойственное характеру Л.П. Адамовича слово: «Рациональные». Рациональность и скрупулёзность в подходе к решению сложнейших научных проблем были, можно сказать, его жизненным credo. Прогрессивные подходы к постановке исследований и к математической обработке их результатов органически сочетались у него с постоянным применением остроумных, подчас всеми забытых приемов и «рецептов» старой, доброй аналитической химии, которыми он со всеми охотно делился.

Лекции Леонида Петровича были безупречны — он успевал разъяснить все, что действительно необходимо для понимания данной темы, и не затратить времени ни на что второстепенное. В каждой фразе чувствовались глубокое проникновение в предмет, интеллигентность и широкая эрудиция.

Л.П. Адамовича отличала исключительная аккуратность и пунктуальность в работе. Не будет преувеличением сказать. что это вызывало естественное желание подражать ему у всех, кто с ним общался. Посчастливилось учиться у Леонида Петровича, а затем работать с ним и авторам настоящей заметки.

Требовательность и принципиальность сочетались в нем с необычайной доброжелательностью и заботливостью. Даже тяжело заболев, Леонид Петрович мужественно боролся с недугом, продолжал участвовать в жизни кафедры и факультета.

Умер Л.П. Адамович 19 ноября 1984 года в Харькове.

Заслуги Леонида Петровича высоко оценены. Он был награжден Орденом Красной Звезды, Орденом Отечественной войны II степени и 11 медалями («За боевые заслуги», «За победу над Германией», «За победу над Японией», «За взятие Кенигсберга», «Ветеран труда» и другими).

Многие ученики и последователи Леонида Петровича плодотворно трудятся на благо нашего народа, храня благодарную память о своем учителе.

Н.О. Мчедлов-Петросян, С.А. Шаповалов

АЛЕКСАНДР МАРТЫНОВИЧ ШКОДИН

(к 90-летию со дня рождения)

Александр Мартынович Шкодин – один из выдающихся советских физико-химиков второй половины 20 столетия – родился в феврале 1910 года в с. Радьковка Прохоровского уезда Курской губернии (ныне Белгородская область, Российская Федерация), закончил в 1935 году химический факультет Харьковского государственного университета. После окончания университета работал научным сотрудником в научно-исследовательском институте пищевой промышленности (г.Харьков), в 1941 году защитил кандидатскую диссертацию.

Как и большинству своих сверстников, Александру Мартыновичу пришлось сменить любимое занятие наукой на винтовку. Защищая Родину в 1941-1945 годах, он участвовал в боях за Сталинград, освобождал Донбасс, Крым, Прибалтику. Войну закончил в 1945 году в Восточной Пруссии.

За заслуги в Великой Отечественной Войне А.М.Шкодин был удостоен правительственных наград: орденов "Красной Звезды" и "Отечественной войны II степени" и 9 медалей "За отвагу", "За оборону Сталинграда", "За взятие Кенигсберга" и другие.

В 1945 году А.М.Шкодин был приглашен Н.А. Измайловым на должность доцента кафедры физической химии Харьковского университета. Наряду с педагогической работой А.М. Шкодин с этого периода приступает к исследованию диссоциации кислот, оснований и солей в кислых растворителях. Результаты этих исследований были обобщены им в 1961 году в докторской диссертации "Исследование влияния кислых растворителей на диссоциацию и свойства электролитов", которая получила высокую оценку специалистов. Установленные в докторской работе закономерности и научные результаты современны и сегодня. Они вошли в справочную и учебную литературу. Им было, в частности, предложено известное уравнение, связывающее произведение Писаржевского-Вальдена со значением диэлектрической проницаемости растворителя. Область научных интересов Александра Мартыновича не ограничивалась одной лишь физико-химией растворов электролитов. Так, в этот же период под его руководством выполнен ряд коллоидно-химических исследований, посвященных устойчивости пен, а результаты исследования диссоциации электролитов оказались существенными для аналитической химии.

С 1961 года Александр Мартынович заведовал лабораторией электрохимии растворов НИИ химии ХГУ, с 1962 года – профессор кафедры физической химии Харьковского университета. Оставаясь работать по совместительству в НИИ химии, Александр Мартынович с 1964 г. по 1980 г. заведует кафедрой неорганической химии Харьковского университета. Это был наиболее плодотворный период в его научной работе. Исключительные трудолюбие, настойчивость и любовь к науке позволили ему подготовить за эти годы более двадцати кандидатов химических наук. Александр Мартынович действительно был влюблен в науку. Даже во время болезни он приглашал к себе (в больницу или домой) аспирантов и сотрудников для обсуждения результатов и текстов статей, авторефератов, тезисов и т.п. Его научные интересы всегда оставались в области физико-химии растворов. Совместно со своими учениками им были выполнены многочисленные экспериментальные исследования сольватации, ассоциации, электродвижущих сил, электропроводности электролитов в индивидуальных и смешанных растворителях в широком диапазоне температур (5-180 °С). У своих учеников он

воспитывал точность и аккуратность в эксперименте и трактовке результатов, краткость и ясность в изложении текста. Научные выводы в его работах были нередко смелыми, но всегда научно обоснованными. Для объяснения закономерностей изменения свойств электролитов в смешанных растворителях Александр Мартынович одним из первых приходит к выводу о необходимости тщательного исследования смешанного растворителя различными физико-химическими методами.

Под руководством А.М. Шкодина выполнена серия работ по неводному титрованию, получившему высокую оценку специалистов. Не случайно проф. В.Д. Безуглый, редактор коллективной монографии "Титриметрические методы анализа неводных растворов", предложил Александру Мартыновичу написать к ней главу, посвященную физико-химическим основам аналитической химии неводных растворов.

В 1975-1980 годах А.М.Шкодиным был предложен метод теоретического расчета термодинамических характеристик сольватации ионов, в основу которого положена концепция образования полости в объеме иона, позволяющий вычислить изменения ионных энтальпий, энтропий и энергий Гиббса сольватации в неводных растворителях в широком интервале температур.

А.М. Шкодин – автор более 200 научных работ.

На протяжении 10 лет (1970-1980 г.г.) А.М. Шкодин возглавлял редколлегию "Вестника Харьковского университета", был председателем оргкомитета I Всесоюзной конференции по электропроводности (1975 г.), членом правления областного отделения Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.

Умер Александр Мартынович 24 ноября 1987 года.

Среди воспитанников А.М. Шкодина – В.И. Булавин, Н.Д. Волкова, И.Н. Вьюнник, А.М. Жолновач, Н.К. Левицкая, Е.Н. Михайлова, А.Г. Николайчук, В.А. Подолянко, Л.Я. Шаповалова и многие другие.

Александра Мартыновича всегда отличали простота в общении с людьми, трудолюбие, пунктуальность, честность, доброжелательность, целеустремленность, широта научного кругозора, умение полностью подчинить себя интересам науки, умение заинтересовать неводными растворами других.

Таким помнят его близкие, друзья, ученики, сотрудники.

Память об Александре Мартыновиче вдохновляет на дальнейшее развитие тех задач физико-химии растворов, над которыми так плодотворно он работал.

И.Н. Вьюнник

ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ ТОЛМАЧЕВ

(к 85-летию со дня рождения)

Владимир Николаевич Толмачев родился 12 ноября 1915 года в г. Харькове. Его трудовая деятельность началась со студенческой скамьи. Поступив в 1933 г. на химический факультет Харьковского государственного университета, он одновременно работал токарем на авторемонтном заводе (1932 – 1934 г.г.), лаборантом научно-исследовательского института химии Харьковского университета (1935 – 1937 г.г.), ассистентом Харьковского полиграфического института (1937 – 1938 г.г.), младшим научным сотрудником научно-исследовательского института стройматериалов (1938 – 1939 г.г.). В 1938 г. Владимир Николаевич закончил университет, после чего служил в рядах Красной Армии (1939 –1941 г.г.). С 1941 г. началась научная деятельность В.Н. Толмачева в научно-исследовательском институте черной металлургии, а затем Великая Отечественная война – войска Юго-Западного и Первого Белорусского фронтов (1941 – 1945 г.г.). После демобилизации Владимир Николаевич возвращается в стены родного университета на должность младшего научного сотрудника Научно-исследовательского института химии при Харьковском госуниверситете, а в 1950 году под руководством Н.П. Комаря защищает кандидатскую диссертацию на тему "Исследование некоторых комплексных соединений кобальта, имеющих значение в колориметрии". Дальнейшая научная деятельность Владимира Николаевича связана с развитием исследований в области спектрофотометрии многокомпонентных смесей: методами определения констант кислотной ионизации реагентов, математическим анализом диаграмм состав - свойство, расчетом состава и констант образования комплексных соединений, применяемых в спектрофотометрическом анализе. Цикл работ по этой проблеме был завершен защитой В.Н. Толмачевым в 1964 году докторской диссертации "Спектрофотометрическое исследование реакций комплексообразования в растворах".

В этот же период (1950 – 1964 г.г.) Владимир Николаевич успешно сочетает научную деятельность с преподавательской. В 1958 году, став доцентом кафедры органической химии, он щедро использует свой запас знаний для создания специализации, способствующей развитию физической органической химии; он читает новые спецкурсы по физико-химическим методам исследования и термодинамике реакций химических соединений, издает конспекты лекций "Физико-химические свойства органических соединений" и монографию "Электронные спектры поглощения органических соединений и их измерение". При этом он активно включается в создание на кафедре лаборатории физико-химических и спектральных методов исследования и развивает цикл работ, связанный с процессами комплексообразования α, β-ненасыщенных кетонов с Н-кислотами и кислотами Льюиса в растворах.

Посещение В.Н. Толмачевым в 1959 – 1960 г.г. Московского государственного университета, общение с заведующим кафедрой физико-химии полимеров академиком В.А. Каргиным и его сотрудниками привлекают внимание Владимира Николаевича к новой проблеме, связанной с реакционной способностью полимеров. В результате в эти же годы по его инициативе на химическом факультете ХГУ вводится новая дисциплина "Высокомолекулярные соединения" и открывается специализация, основой которой Владимир Николаевич считал решение научных задач, связанных с изучением особенностей реакций образования высокомолекулярных комплексных соединений. Таким

образом ученый возвратился к своим любимым комплексным соединениям, но на более "высоком" – макромолекулярном уровне.

С 1965 года и до своей кончины, 28 марта 1990 года, В.Н. Толмачев был заведующим кафедрой технической химии Харьковского госуниверситета. В соответствии с новой, им открытой специализацией, он разработал программы и создал конспекты лекций новых спецкурсов: по физико-химии полимеров, реакционной способности полимеров и мономеров, технологии и химическим превращениям полимеров, высокомолекулярным комплексным соединениям, а также перестроил полностью курс химической технологии и создал конспект лекций по этой дисциплине. Понимая необходимость тесной взаимосвязи между учебным и исследовательским процессами, Владимир Николаевич ставил задачу расширения и интенсификации научной деятельности коллектива в направлении изучения комплексообразующих полимеров, их комплексов, а также поиск областей практического использования этих объектов. Будет справедливым отметить, что на Украине В.Н. Толмачев был одним из первых, если не первым, кто предложил и подробно сформулировал теоретические аспекты вышеуказанной проблемы, решение которых в виде научных разработок дало большой экономический эффект. Эти достижения были неоднократно отмечены медалью ВДНХ СССР.

Многогранна и общественная деятельность В.Н. Толмачева. Многие годы он член редколлегии журналов "Известия ВУЗов СССР", "Вестник Харьковского университета", член химической секции Северо-Восточного центра АН УССР, химической секции Научного Совета Минвуза УССР. За заслуги в области развития высшего образования Владимир Николаевич Толмачев награжден знаком Минвуза СССР "За отличные успехи в работе", за изобретательскую деятельность – нагрудным знаком "Изобретатель СССР". В списке его трудов монография, учебные пособия, более 350 научных работ, 10 авторских свидетельств и рационализаторских предложений. Под его руководством защищено 20 кандидатских диссертаций.

Талантливый ученый, прекрасный педагог, жизнелюбивый, пунктуальный, честный труженик в любой сфере деятельности, Владимир Николаевич умел дать правильный совет, отбросить все ненужное и принять конструктивное решение. За эти качества в многочисленных научных коллективах его называли честным ученым. Такой и останется память о нем в сердцах благодарных ему коллег и учеников.

Л.В. Мирошник

АЛЕКСЕЙ АНДРЕЕВИЧ АЛЬБИЦКИЙ

(к 140-летию со дня рождения и 80-летию со дня смерти)

До 1903 года кафедра органической химии в нашем университете возглавлялась Г.И. Лагермарком, который был также и ректором. После ухода Лагермарка в отставку (1902 г.) заведование кафедрой перешло в 1903 году к А.А. Альбицкому.

Алексей Андреевич Альбицкий приступил к работе в Харьковском Императорском университете в начале XX века, будучи уже вполне зрелым, сформировавшимся химиком, представителем знаменитой казанской химической школы.[1]

Родился А.А. Альбицкий 13 мая 1860 г. в городе Кинешме Костромской губернии в семье чиновника. По окончании гимназии в Рыбинске поступил в Санкт-Петербургский университет, который окончил в 1882 г. со степенью кандидата. В это время общий курс химии читал Д.И. Менделеев, курс органической химии – А.М. Бутлеров, а преподавание аналитической химии велось под руководством Н.А. Меншуткина. Затем Альбицкий переезжает в Казань и приступает к работе в Казанском университете в лаборатории выдающегося русского химика-органика профессора А.М. Зайцева. Через год, в 1883 году, получает должность сверхштатного ассистента при доцентуре по аналитической химии. В это же время появляются первые публикации А.А. Альбицкого. Работая лаборантом в лаборатории Ф.М. Флавицкого,[2] Алексей Андреевич опубликовал в 1887 г. в Журнале Русского Химического Общества статью «О некоторых свойствах и превращениях диметилаллена (валериленена Ребуля)». В 1888 г. Альбицкий становится приват-доцентом, с 1889 читает курс качественного анализа.

В целом на протяжении казанского периода своей научной деятельности Альбицкий работает в непосредственном научном контакте с А.М. Зайцевым. В конце этого периода Алексей Андреевич пишет две наиболее важные работы: «О некоторых превращениях олеиновой и других близких к ней кислот» (1898 г.) и «К вопросу о стереоизомерии в ряду непредельных одноосновных кислот» (1902 г.), которые были опубликованы в виде отдельных изданий; вторая из них была защищена Альбицким в качестве диссертации на степень доктора химии. В том же году избирается экстраординарным профессором Казанского университета по кафедре технологии и технической химии.

Работы Альбицкого по стереохимии дают пример перехода одних стереоизомеров в другие. Он предпринял обширное экспериментальное исследование цис-транс- изомерии олеиновой и элаидиновой, а также эруковой и брассидиновой кислот. Эти трудоемкие работы были выполнены им весьма тщательно. Для выяснения строения трех изомерных стеариновых кислот и непредельных – олеиновой и элаидиновой, а также трех диоксибегеновых кислот и непредельных – эруковой и брассидиновой, Альбицкий изучал

---

[1] Автор настоящей заметки пользуется случаем выразить глубокую признательность директору музея Казанской химической школы казанского университетаТ.Д. Сорокиной, любезно предоставившей в его распоряжение материалы об А.А. Альбицком

[2] Крупнейший русский химик Ф.А. Флавицкий (1848-1917), работавший в то время в Казани, учился в Харьковском университете (1865-1869), окончил физико-химическое отделение. Был учеником Н.Н. Бекетова. Известен своими классическими работами по химии терпенов; занимался также исследованием твердофазных реакций, теорией растворов, и другими проблемами. С 1907 – член-корреспондент Академии Наук. Подробнее см. книгу А.С. Ключевича «Флавиан Михайлович Флавицкий» Изд. Казанского университета. 1978. 125 с.

реакции присоединения хлорноватистой кислоты к непредельным кислотам. Им был усовершенствован метод Бенедикта и Ульцера определения гидроксильных групп в оксикислотах. Кроме того, в магистерской диссертации Альбицкого описан также оригинальный метод получения ангидридов жирных кислот нагреванием их в течение нескольких часов до 150 °С с уксусным ангидридом[3].

После переезда в Харьков А.А. Альбицкий, помимо работы в Харьковском университете, был в 1904 году избран еще и профессором Харьковского Ветеринарного института. В Харькове принимал участие в организации Высших Женских Курсов Общества Взаимопомощи трудящихся женщин, с 1909 по 1910 состоял председателем Совета этих курсов. С 1910 по 1912 – секретарь физико-математического факультета Харьковского университета.

За время работы в Харькове организовал новую органическую лабораторию университета, участвовал в организации нового химического корпуса около клиник, занятого впоследствии Медицинским Институтом. В 1909 произошел переход лаборатории органической химии в новое помещение[4]. Альбицкий организовал хорошо поставленный практикум и расширил объем преподавания органической химии. Экспериментальными исследованиями в Харьковский период Альбицкий, вероятно, уже не занимался.

В 1913 году, в связи с истечением тридцатилетия службы, уходит в отставку с должности заведующего кафедрой органической химии (с 1915 эту должность занял К.А. Красуский, учитель А.И. Киприанова и Ю.О. Габеля), и становится заведующим кафедрой неорганической химии, читает соответствующий курс.

Тяжелейшие условия жизни в Харькове в годы гражданской войны, смерть близких и тяжелая болезнь подорвали силы ученого. Умер А.А. Альбицкий 1 сентября 1920 года в Харькове.

Н.О. Мчедлов-Петросян

---

[3] Более подробные сведения о жизни и деятельности А.А. Альбицкого можно найти в: К.А. Красуский. УХЖ 1925. Т.1. Вып.3. С.297-303; Е.С. Хотинский, Б.М. Красовицкий. Труды НИИ Химии ХГУ. 1955. Т.13. С.74.

[4] Это двухэтажное здание и сейчас хорошо видно, если смотреть на Университетскую горку с Полтавского Шляха. До переезда университета в 1959 году в новое здание на первом этаже этого корпуса размещалась кафедра органической хими, а на втором – технической.

65 ЛЕТ НАЗАД

65 лет тому назад, в конце 1935 года, вышел первый том Трудов Института химии Харьковского государственного университета [1]. Это событие совпало с 130-летием Харьковского университета, которому и был посвящен данный том. В состав редколлегии вошли Е.С. Хотинский, Н.А. Валяшко, И.Н. Францевич, П.П. Козакевич, П.К. Мигаль, Н.А. Измайлов. Том начинается предисловием, в котором, в частности, сказано: "Науково-дослідний інститут хемії утворився всього п'ять років тому з відокремлених науково-дослідних кафедр. В 1933 році був приєднаний до університету, з яким він становить одне ціле. Об'єднання окремих кафедр в інститут уможливило координувати роботу окремих лабораторій і планувати роботу всього інституту, а це сприятливо відбилось на якості роботи, на результатах".

Все 12 статей, содержащихся в этом сборнике, свидетельствуют о том, что в те трудные годы научные исследования велись с высокой интенсивностью. Многие из этих работ и сегодня читаются с интересом. Заключает каждую статью краткий реферат на французском языке.

Том начинается статьями по органической химии. Это сообщения Г.В. Коршуна и К.В. Ролл «Спектры поглощения пиррола и его производных», Е.С. Хотинского «О механизме образования пиррольного кольца при сухой перегонке слизевоаммонийных солей», Б.З. Амитина и С.А. Литкевича «О пределе и скорости реакции образования анилида пирослизевой кислоты при ее взаимодействии с анилином», А.И. Киприанова «Алкаминокислоты (оксиалкаламинокислоты), их синтез и их превращения», Ю.О. Габеля «Взаимодействие α-окисей с аминами ароматического ряда», а также П.М. Бугая «Казеїн, як суміш декількох фракцій казеїну».

Далее следуют статьи преимущественно физико-химического содержания: І.Н. Францевич, Н.Ф. Лашко «До питання температурної залежності пластичної міцності металів»; М.И. Зильберфарб, М.А.Рабинович «Металлическое перенапряжение в присутствии коллоидов»; М.А. Рабинович, Е.Н. Мандрыка, К.М. Васильченко, Е.П. Ситник «Электрометрическое титрование кислот в бензоле»; П.П. Козакевич «Действие нейтральных солей в неводных растворителях»; Н.А. Измайлов, К.К. Сигаловская «О динамической активности угольных фильтров»; Р.С. Янкелевич «Влияние примеси на взаимную смесимость жидкостей». Последняя статья, самая длинная в рассматриваемом томе (60 страниц), представляет собой диссертацию автора, выполненную под руководством П.П. Козакевича. Под его руководством в ХГУ были подготовлены и другие диссертации, например, диссертация И.М. Аршанского «Высаливающее действие нейтральных солей» (1938 г.).

Обращает на себя внимание высокий уровень исследований П.П. Козакевича и его группы, сконцентрированных на изучении сольватации в водных и неводных растворах как электролитов, так и неэлектролитов, а также адсорбции, поверхностного натяжения растворов и взаимосвязи поверхностных и объемных свойств растворов. Судя по имеющейся в этом томе информации, П.П. Козакевич был в то время руководителем физико-химической лаборатории НИИ химии при ХГУ. В предвоенный период опубликовал ряд статей в Z. phys. Chem., Bull. Soc. chim. France, а также в Журнале общей химии. В послевоенное время эта фамилия более не упоминается в данном журнале, и отсутствует в библиографической сводке печатных работ химиков ХГУ [2]. Согласно данным, опубликованным недавно [3], Павел Павлович Козакевич родился в 1898 году в Перми, после окончания Одесского университета с 1923 года работал в Харькове. С 1931 по 1941 годы – профессор физической химии Харьковского технологического института. Дальнейшие сведения из биографии этого ученого вызывают немалое огорчение и досаду. С ноября 1941 года он работал в оккупированном Харькове руководителем отдела социальной опеки городской управы. После повторной оккупации Харькова был назначен немецким командованием 15 марта 1943 года обербургомистром города. Должность эту занимал до 30 апреля 1943 года. После войны П.П. Козакевич жил во Франции и работал в области металлургии, занимался исследованием поверхностных и объемных свойств расплавов металлов и оксидов металлов. В журнале 'Rev. metallurgie' и

в ряде других изданий за период 1949–1974 гг. опубликовано около четырех десятков работ П.П. Козакевича (Paul Kozakevich) по данной тематике.

Возвращаясь к журналу, особое внимание хотелось бы обратить на следующие два обстоятельства. Во-первых, хотя отдельные места и могут сейчас показаться архаичными, следует сравнивать уровень журнала не с уровнем современной нам химии, а с уровнем публикаций в ведущих советских и международных журналах тридцатых годов. Тогда приходится констатировать, что в нашем университете в те годы велись исследования довольно высокого класса.

Во-вторых, интересен возраст многих авторов, уже тогда зарекомендовавших себя крупными исследователями. Так, Ю.О. Габелю было 44 года, А.И. Киприанову – 39, П.П. Козакевичу – 37, И.Н. Францевичу – 30, а Н.А. Измайлову – 28 лет (!). Всего через пару лет в печати появилась знаменитая работа Киприанова (совместно с Г.Т. Пилюгиным), «Несимметричные цианиновые красители», доказавшая существование явления, несколько позже названного «девиацией», а через три года – статья Измайлова (совместно с М.С. Шрайбер) «Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармации», в которой был открыт повсеместно используемый сейчас метод тонкослойной хроматографии.

Немалую инициативу и заинтересованность в научной работе проявляли в те годы многие студенты факультета. Любопытно, что предшественником Трудов Института химии был «Науковий бюлетень», идея издания которого, выдвинутая студентом Б. Красовицким, была поддержана тогдашним проректором по научной части И.Н. Буланкиным [4]. Редактором этого издания стал аспирант П.М. Бугай, заместителем – Г.Р. Виногоров, а в состав редколлегии вошли, наряду с преподавателями, например, профессором Е.С. Хотинским, также и студенты Борис Красовицкий, Федор Резник и Александр Гершунс. В 1934 году были выпущены два номера: первый – при помощи стеклографа, а второй – типографским способом в только что созданной университетской типографии.

1. Труди інституту хемії (Travaux de l'Institut de chimie). Харків. Видання ХДУ, 1935. Т.1. 223 с.

2. Труды химического факультета и научно-исследовательского института химии Харьковского государственного университета им. А.М. Горького. 1955. Т.13. С.163-218.

3. Ярмыш А.Н., Головко А.Н., Добреля Л.П., Пикина В.В. Во главе города. Руководители Харьковского городского самоуправления. Биографический словарь. Харьков: Криница, 1998. 160 с.

4. Красовицкий Б.М. Мои учителя и сверстники. Харьков. Фолио, 1996. С.20, 21.

Н.О. Мчедлов-Петросян

ХРОНИКА

Міжнародна конференція "ХАГ – 2000"

В місті Харкові на базі двох ВУЗів – Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна та Національної фармацевтичної академії України з 2 по 5 жовтня 2000 р. відбулась міжнародна конференція "Хімія азотовмісних гетероциклів (ХАГ–2000)", яка була присвячена пам'яті видатного українського хіміка, д.х.н., професора, академіка НАН України Федора Семеновича Бабичева (1917-2000).

В засіданнях конференції взяли участь майже 200 делегатів, з яких 159 прибули з 24 міст України і представляли 38 науково-дослідних установ, ВУЗів та інших структур, а також зарубіжні делегати з Росії, Белорусі, Польщі, які активно співпрацюють з науковцями України протягом багатьох років. В роботі конференції взяли участь 2 академіки та 3 члени-корреспонденти НАН України, 24 доктори наук та майже 60 кандидатів наук. В збірнику друкованих матеріалів конференції опубліковано 246 тез наукових повідомлень, співавторами яких є 520 авторів з України та інших держав. На пленарних засіданнях було заслухано 33 усні наукові доповіді, для стендових сесій було запропоновано 213 стендових повідомлень.

Робота конференції проходила за трьома науковими напрямками: "Синтез азотовмісних гетероциклів та механізми реакцій їх утворення", "Будова азотовмісних гетероциклів, їх властивості та реакційна здатність", "Біологічна активність речовин з азотовмісними гетероциклами". Це дозволило висвітлити результати всіх наукових досліджень, які ведуться у такій важливій і перспективній галузі органічної хімії, якою є хімія азотовмісних гетероциклів. А значний інтерес вітчизняних та зарубіжних вчених до конференції, їх бажання виступити з усними доповідями та активна участь у наукових дискусіях засвідчили високий рівень цих досліджень та важливість результатів, одержаних українськими вченими. Конференція ще раз відзначила і особливо акцентувала увагу на ефективній та взаємозацікавленій співпраці хіміків-синтетиків та фахівців, що працюють в фармації і медицині.

Конференція з хімії азотовмісних гетероциклів проводиться на Україні вдруге. Перша – ХАГ-1997 – також відбулася в Харкові на базі університету та академії. Тому в рішенні конференції знайшов відображення аналіз розвитку цього наукового заходу. Було відмічено, що не всі пропозиції, внесені до ухвали ХАГ-1997, були реалізовані, перш за все з економічних причин. Однак, деяки з ухвалених пропозицій не знайшли свого вирішення через відсутність чітко визначених відповідальних виконавців та термінів виконання. На майбутнє рекомендовано більш уважно здійснювати відбір усних доповідей, можливо навіть зменшивши їх кількість, організувати щоденний огляд, аналіз та обговорення стендових повідомлень, залучивши до цього провідних вчених – делегатів конференції, продовжити активне впровадження в наукову практику української хімічної термінології. Рекомендовано розпочати роботу по створенню вітчизняного "Журналу органічної хімії". Було відмічено, що ефективній та результативній роботі делегатів, зростанню авторитету конференції також сприяв її високий організаційний рівень, чітка і злагоджена діяльність робочих груп. Прийнято рішення зробити конференцію "Хімія азотовмісних гетероциклів" традиційною для м. Харкова, надати їй статут міжнародної і проводити один раз у 3 роки на базі Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна та Національної фармацевтичної академії України. Фірмі IF LAB Ltd доручено забезпечити розміщення відповідної інформації в мережі Internet. Наступну конференцію планується скликати у жовтні 2003 р.

В.Д.Орлов

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует статьи на русском, английском и украинском языках. К публикации принимаются:

- обзоры (по согласованию с редколлегий);
- оригинальные статьи, объем до 6-10 журнальных страниц;
- краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц (не более 2 иллюстраций – таблиц или рисунков).

В оформлении текста работы (ссылки на литературу, рубрикация статьи и т.д.) необходимо следовать примеру статей, помещенных в последних выпусках журнала. Редакция принимает текст рукописи в двух экземплярах. В случае положительного решения рецензентов окончательный текст подается в одном экземпляре и в электронном варианте в формате Microsoft Word. Статья *обязательно должна содержать* резюме на русском (либо на украинском) и английском языках, должны быть также приведены название статьи и фамилии авторов на английском языке.

В электронном варианте статьи не допускается любое форматирование, связанное с размещением текста на странице (вставка кадров, пустых строк, ручная расстановка переносов и т.д.). Таблицы и рисунки должны быть расположены там, *где это нужно по смыслу*. Желательно использовать стандартные шрифты: Times New Roman, Arial, Symbol. Поля страницы: верхнее и нижнее – 2.5 см, левое – 3 см, правое – 2 см.

В журнале принято использование десятичной точки. Все уравнения, таблицы и рисунки нумеруются. Желательно все символы и обозначения набирать с использованием редактора MS Equation. Все химические символы (в том числе Hal, Ph, An^- и т.п.), обозначения математических функций (lg, sin, exp ...), а также символы греческого алфавита имеют прямое начертание; прочие выделяются курсивом (например, $\pi = cRT$). Необходимо внимательное выполнение этих требований на диаграммах и в математических формулах. Рисунки, графики и диаграммы лучше приводить в векторных форматах, но возможна публикация и оригинальных фотографий.

Редакция оставляет за собой право возвращать авторам для доработки тексты статей, содержащие большое число грамматических или стилистических ошибок.

Уважаемые авторы, при получении корректуры Вашей статьи, которая может содержать небольшие замечания или правку редакторов, Вы должны дать *письменное* согласие на исправления и при необходимости привести ответы на замечания.

Збірник наукових праць
№495
Хімія
Вип.6(29)

Технічний редактор: С.В.Єльцов
Фото на обкладинці: Л.І.Афанасьєв

Підписано до друку 29.12.2000. Формат 60х84/16.
Умовн.-друк. арк.22,5 , обл.-вид. арк. 21,37.
Зам. №372. Наклад 120 примірників. Ціна договірна.

61077, Харків, пл. Свободи, 4. ХНУ ім. В.Н.Каразіна.
Видавничий центр "Різо" Харківського університету.