УДК 541.49+546.73+620.197.3

## АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРАХ

© 1995 г. М. В. Рылкина, С. П. Чернова, И. Б. Широбоков, С. М. Решетников, А. Ю. Чиканова, Е. Х. Шарипова

> Удмуртский государственный университет, г. Ижевск Поступила в редакцию 30.09.94 г.

Потенциодинамическим методом исследовано анодное растворение кобальта в перхлоратных растворах. Предложены схемы анодного растворения кобальта, рассчитаны константы скорости лимитирующих стадий процессов с использованием нелинейного регрессионного анализа.

В соответствии с теоретической концепцией Я.М. Колотыркина [1] электрохимическое растворение металлов включает стадии химического и адсорбционно-химического взаимодействия металлической поверхности с компонентами раствора, что можно рассматривать как поверхностное комплексообразование. Известно, например [2], что характер воздействия фторидов на пассивное железо зависит от рН среды и концентрации фторида. При этом растворение и ингибирование металла протекает через образование комплексов разного состава. Интересной представляется проблема возможности предсказания анодного поведения металла в присутствии комплексообразующих веществ по данным об устойчивости объемных комплексов. Кобальт, как и его соседи из подсемейства железа, образует устойчивые комплексы в объеме раствора. Это позволяет использовать кобальт в качестве модельного металла для изучения теоретических аспектов анодного растворения металлов в условиях объемного комплексообразования.

В последнее время при изучении механизма ионизации металлов и разряда их ионов в растворах, содержащих комплексообразующую добавку, многие исследователи рассматривают схему реакции как включающую ряд параллельных процессов [3]. С этой точки зрения интересным представляется теоретическое обоснование анодного растворения железа в работах Бек-Нильсен [4 - 7], где в области анодных потенциалов железного электрода наблюдались две тафелевы области, описываемые разными механизмами и связанные переходной областью. Переход между областями объяснен появлением разнозаряженных промежуточных соединений. Теоретическая основа для рассмотрения сопряженных, параллельных реакций является относительно новой и может быть использована и для других металлов, например кобальта, что и сделано в данной работе.

Потенциодинамические поляризационные кривые (0.5 мВ/с) получали при помощи потенциостата ПИ-50-1 с двухкоординатными самописцами ПДА1 и ЛКД4-003. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный – платиновый. В качестве исследуемого электрода применяли армированный в эпоксидную смолу поликристаллический кобальт (97.85% Со), имеющий рабочую поверхность 0.5 см<sup>2</sup>. Перед началом измерений ее зачищали наждачной бумагой, обезжиривали этиловым спиртом и промывали бидистиллятом.

Фоновым электролитом служил 0.1 М раствор перхлората натрия. Исследования проводили в интервале рН 1.7 - 9.5. Кислотность среды регулировали добавлением HClO<sub>4</sub> или NaOH при сохранении постоянной ионной силы раствора.

Все поляризационные измерения проводили в естественно аэрируемых растворах при  $20 \pm 2^{\circ}$ С. Рабочий электрод поляризовали при катодном потенциале  $E_{\kappa} = -0.6$  В в течение 10 мин. Затем, после установления потенциала свободной коррозии ( $E_{\kappa op}$ ), снимали анодные поляризационные кривые. Все потенциалы, приведены по шкале стандартного водородного электрода.

Используя метод наименьших квадратов, с помощью ПЭВМ рассчитывали порядки реакции по гидроксид-ионам ( $m_{OH} = d \lg i_a/d p H$ ). Отбирали только результаты с высоким коэффициентом корреляции ( $R \ge 0.95$ ). Для расчета констант скорости лимитирующих стадий процессов применяли нелинейный регрессионный анализ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кобальт в естественно аэрируемых перхлоратных растворах в исследуемой области рН не переходит в пассивное состояние, что соответствует выводам, сформулированным А.М. Сухотиным [8], который данное явление объясняет сильным активирующим действием перхлорат-ионов.



**Рис.** 1. Поляризационные кривые кобальта в растворах 0.1 М NaClO<sub>4</sub>. рН указан у кривых.

Вид анодных кривых кобальтового электрода изменяется в зависимости от pH среды (рис. 1).

При  $E_a \ge 0.15$  В достигается предельный ток, средняя плотность которого  $i_{np} = 5.6$  А/дм<sup>2</sup> не зависит от pH раствора.

В интервале pH 1.7 - 4.0  $E_{\text{кор}}$  кобальта в 0.1 M NaClO<sub>4</sub> закономерно уменьшается, в интервале pH 4.0 - 6.0 – почти не изменен, а при pH > 8.0 – повышается в результате формирования на электроде пассивной пленки:

pH 1.7 2.00 2.40 3.00 4.00 5.00 6.00 8.00 9.50 E<sub>kop</sub>, B -0.13 -0.13 -0.18 -0.18 -0.23 -0.22 -0.21 -0.14 -0.13

На основании зависимости Екор от рН и диаграммы Пурбэ [9] целесообразно рассматривать анодное поведение кобальта в двух интервалах рН, исследованных в настоящей работе: 1.7 - 6.0 и 6.0 - 9.5. Можно считать, что в первом интервале рН кобальт растворяется в перхлоратных растворах с образованием ионов Со<sup>2+</sup> и на его поверхности не образуется каких-либо термодинамически устойчивых кислородсодержащих соединений. В интервале рН 6.0 - 9.5 на поверхности могут образовываться кислородсодержащие соединения: СоО, Со(ОН)<sub>2</sub>. Следовательно, растворяться может как сам металл, так и его оксиды и гидроксиды. Так, при рН 9.5 в интервале E<sub>a</sub> от -0.05 до 0.05 В растворение замедляется, возможно, в связи с образованием и накоплением на поверхности кобальта указанных выше кислородных соединений, затем следуют слабо выраженный участок активного растворения и область предельного тока.

Порядок реакции по гидроксид-ионам  $m_{OH^-}$ меняется в зависимости от области pH (рис. 2). В области pH от 1.7 до 6.0 он рассчитан на двух участках, так как только в этом случае по методу наименьших квадратов получается высокий ко-



Рис. 2. Влияние pH на  $\lg i_a$  кобальта в 0.1 M NaClO<sub>4</sub> при  $E_a = -0.08$  B.

эффициент корреляции. В кислой среде  $m_{OH^-}$  положителен и составляет  $1.1 \pm 0.05$ , скорость анодного растворения кобальта с увеличением pH возрастает. При pH 3.0  $m_{OH^-}$  изменяет знак. В слабокислых средах он равен  $-0.30 \pm 0.05$ , в щелочных  $-0.40 \pm 0.05$ , т.е. процесс в них с увеличением pH замедляется. Отрицательные  $m_{OH^-}$  формально соответствуют тому, что при анодном растворении ионы OH<sup>-</sup> вытесняются из поверхностного комплекса. При анодном растворении молибдена в сульфатном растворе в широкой области pH также получена зависимость lgi<sub>a</sub>-pH, имеющая три участка, причем в области, близкой к pH 7, прослеживается нулевой порядок по OH<sup>-</sup>-ионам [10].

Для объяснения найденной закономерности сделаны следующие предположения. Известно, что ионы кобальта не образуют комплексных соединений с перхлорат-ионами в объеме раствора [11], но можно предположить образование на поверхности промежуточных адсорбционных комплексов с перхлорат-ионами. Образование гидроксокомплексов СоОН<sup>+</sup> и Со(ОН)<sub>2</sub> в объеме раствора согласно долевому распределению [12] происходит лишь в области рН > 8.0. Однако в интервале рН 2.0 - 8.0 адсорбция молекул воды на поверхности электрода может, видимо, приводить к формированию поверхностных гидроксокомплексов Со(II), которые принимают непосредственное участие в растворении металла.

Механизмы, предложенные ранее [13], не объясняют всех особенностей анодного растворения кобальта в широкой области рН раствора. Учитывая этот факт, а также имеющиеся в работах [3, 14, 15] мнения о том, что механизм растворения кобальта включает параллельные

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ том 31 № 5 1995

502



**Рис. 3.** Экспериментальные (штриховые) и теоретические (сплошные) поляризационные кривые кобальта в 0.1 М NaClO<sub>4</sub> при pH 2, 6, 8.

лимитирующие стадии, а адсорбция промежуточных продуктов соответствует изотерме Лэнгмюра, предложены следующие схемы анодного растворения кобальта в перхлоратных растворах.

Схема I:

$$Co + H_2O \xrightarrow{k_1} [CoOH]_{agc} + H^+ + e,$$
 (1)

$$[CoOH]_{agc} \xrightarrow{k_2} CoOH^+ + e, \qquad (2)$$

$$CoOH^+ + H^+ \xrightarrow{k_3}_{k_{-3}} Co^{2+} + H_2O,$$
 (3)

$$[\text{CoOH}]_{\text{agc}} + \text{ClO}_{4}^{-} \underbrace{\overset{k_{4}}{\underset{k_{-4}}{\leftarrow}}} [\text{CoOHClO}_{4}]_{\text{agc}} + e, \quad (4)$$

$$[\text{CoOHClO}_4] \xrightarrow{k_5} \text{Co}^{2+} + \text{OH}^- + \text{ClO}_4^-.$$
(5)

Стадии (1), (3) и (4) – равновесные, а (2) и (5) – лимитирующие, причем стадия (2) – электрохимическая.

Общая скорость процесса равна сумме скоростей лимитирующих стадий:

$$i_{\rm a} = i_2 + i_5,$$
 (6)

$$i_{a} = k_{2}\theta_{1}\exp(\alpha F E/RT) + k_{5}\theta_{2}, \qquad (7)$$

где  $k_2$  и  $k_5$  – соответствующие константы скорости, а  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  – степени заполнения поверхности [CoOH]<sub>адс</sub> и [CoOHClO<sub>4</sub>]<sub>адс</sub> соответственно;  $\alpha$  – коэффициент переноса. После ряда преобразований можно получить следующее уравнение анод-

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ том 31 № 5 1995

ного тока:

$$i_{a} = \left\{ k_{2}K_{1}C_{H^{+}}^{-1} \exp\left[ (1+\alpha) FE/RT \right] + k_{5}K_{1}K_{4}C_{H^{+}}^{-1}C_{CIO_{4}}^{-}\exp\left(2FE/RT\right) \right\} : \left\{ 1 + K_{1}C_{H^{+}}^{-1} \times (8) \right\} \\ \times \exp(FE/RT) + K_{4}K_{1}C_{CIO_{4}}^{-}C_{H^{+}}^{-1} \exp\left(2FE/RT\right) \right\},$$

где  $K_1, K_4$  – константы равновесия обратимых стадий процесса,  $C_{H^*}, C_{ClO_4^-}$  – молярные концентрации гидратированных ионов водорода и перхлорат-ионов соответственно.

Схема II:

ſ

$$\operatorname{Co} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \underbrace{\stackrel{k_{1}}{\leftarrow}_{k_{-1}}}_{k_{2}} [\operatorname{CoOH}]_{agc} + \operatorname{H}^{+} + e, \qquad (9)$$

$$[CoOH]_{agc} + H_2O \xrightarrow{\kappa_2}_{k_{-2}}$$
(10)

$$\frac{k_2}{k_{-2}} \left[ \text{Co(OH)}_2 \right]_{\text{agc}} + \text{H}^+ + e, \tag{10}$$

$$\operatorname{Co}\left(\operatorname{OH}\right)_{2}_{a \operatorname{gc}} + \operatorname{ClO}_{4}^{-\frac{\kappa_{3}}{k_{-3}}}$$
(11)

$$\overset{k_3}{\underset{k_{-3}}{\longrightarrow}} \text{CoOH}^+ + \text{ClO}_4^- + \text{OH}^-,$$

$$[\text{CoOH}]_{\text{agc}} \xrightarrow{k_4} \text{CoOH}^+ + e, \qquad (12)$$

$$CoOH^+ \xrightarrow{k_5}_{k_{-5}} Co^{2+} + OH^-,$$
 (13)

$$[\text{CoOH}]_{\text{agc}} + \text{ClO}_4^{-\frac{k_6}{k_{-6}}} [\text{CoClO}_4]_{\text{agc}} + \text{OH}^-, (14)$$

$$\left[\operatorname{CoClO}_{4}\right]_{anc} \xrightarrow{k_{7}} \operatorname{Co}^{2+} + \operatorname{ClO}_{4}^{-} + e.$$
(15)

В данной схеме стадии (12) и (15), определяющие скорость процесса, являются электрохимическими. За счет стадий (9) и 10), приводящих к образованию поверхностных гидроксокомплексов, облегчается переход кобальта в пассивное состояние. Скорость процесса определяется скоростью лимитирующих стадий:

$$i_a = i_4 + i_7,$$
 (16)

$$i_{a} = k_{4}\theta_{1}\exp(\alpha F E/RT) + k_{7}\theta_{2}\exp(\alpha F E/RT), \quad (17)$$

где  $k_4$ ,  $k_7$  – константы скоростей,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  – степени заполнения поверхности [CoOH]<sub>адс</sub> и [CoClO<sub>4</sub>]<sub>адс</sub> соответственно. Схеме II соответствует следующее кинетическое уравнение:

$$i_{a} = \{ k_{4}K_{1} \exp \left[ (1 + \alpha) FE/RT \right] + k_{7}K_{1}K_{6}C_{CIO_{4}}C_{OH^{-1}}^{-1} \times \\ \times \exp \left[ (1 + \alpha) FE/RT \right] \} : \{ C_{H^{+}} + K_{1} \exp (FE/RT) + \\ + K_{1}\exp (FE/RT) + \\ + K_{1}K_{6}C_{CIO_{4}}C_{OH^{-}}^{-1} \exp (FE/RT) \},$$
(18)

где  $K_1$  и  $K_6$  – константы равновесия обратимых стадий процесса,  $C_{OH^-}$  – молярная концентрация ОН<sup>-</sup>-ионов.

При pH 2.0 - 8.0 действует механизм, обозначенный схемой I. При pH > 9.5 на поляризационной кривой выделяются два отрезка с разными тафелевыми наклонами (рис. 1). На первом отрезке  $E_a = -0.05 - 0.05$  В действует схема II, на втором ( $E_a = 0.05 - 0.2$  В) – схема I. Единственное различие состоит в том, что в стадии (3) не принимают участия ионы гидроксония, концентрация которых в щелочных растворах ничтожна.

Дальнейшая задача состояла в подборе констант  $K_1, K_4, K_6, k_2, k_5, k_4$  и  $k_7$  в кинетических уравнениях (8) и (18) с учетом того, что при постоянном pH, но значительном изменении потенциала тоже может происходить смена механизмов. В расчетах исходили из предположения, что металлам семейства железа должны быть свойственны общие особенности анодного растворения. На основании этого в качестве первого приближения выбраны значения констант, определенные Лоренцом для железа [14]. Были приняты  $\alpha = 0.5; K_1 = 0.5; K_4 = K_6 = 10, C_{C10_4^-} = 0.1$  М, причем делалось это так, чтобы рассчитанная по одному из кинетических уравнений кривая совпадала с экспериментальной поляризационной кривой. Из набора констант выбирали те, которые имели наименьшее среднее квадратичное отклонение. Полученные результаты представлены ниже и на рис. 3.

Константы анодного растворения кобальта в 0.1 М NaClO<sub>4</sub> рассчитаны по кинетическому уравнению (8):

pН	α	$K_1$	k <sub>2</sub> , А/см <sup>2</sup>	$K_4$	<i>k</i> <sub>5</sub> , А/см²
2	0.3	0.50	$1.13\times10^{-3}$	10	$7.92\times10^{-3}$
3	0.3	0.50	$2.70\times10^{-3}$	10	$5.40 \times 10^{-3}$
4	0.3	0.50	$3.52\times10^{-5}$	10	$6.86\times10^{-3}$
6	0.5	0.50	$4.39\times10^{-6}$	10	$5.99\times10^{-3}$
8	0.5	0.50	$8.79\times10^{-6}$	10	$4.36\times10^{-3}$
9.5	0.4	$1.22 \times 10^{-5}$	$8.24 \times 10^{-7}$	$2.72 \times 10^{-2}$	$9.74 \times 10^{-3}$

Константы анодного растворения кобальта в 0.1 М NaClO<sub>4</sub> рассчитаны по кинетическому уравнению (18):

pH 
$$\alpha$$
  $K_1$   $k_4$ , A/cm<sup>2</sup>  $K_6$   $k_7$ , A/cm<sup>2</sup>  
9.5 0.4 1.04 × 10<sup>-3</sup> 3.41 × 10<sup>-5</sup> 6.95 × 10<sup>-3</sup> 1.74 × 10<sup>-5</sup>

В области pH 2.0 - 8.0 константы равновесных стадий  $K_1$  и  $K_4$  (схема I) не изменяются. Константы лимитирующих стадий меняются в следующем порядке:  $k_2$  увеличивается в 2.39 раза в области pH от 2 до 3 и уменьшается в 76.7 раза в области pH от 3 до 4, а в растворах, близких к нейтральным, она достигает минимума; в тех же пределах pH константа  $k_5$  практически не изменяется. Соответствие экспериментальных и рассчитанных поляризационных кривых представлено на рис. 3.

Поскольку  $m_{OH^-} > 0$ , скорость анодного процесса увеличивается с повышением концентрации ОН<sup>-</sup>-ионов в электролите и  $k_2$  возрастает в области pH 2.0 - 3.0. Кроме того, эта константа в  $5.0 \times 10^6$ и  $1.2 \times 10^7$  раза больше (при pH 2 и 3 соответственно), чем константа гидролиза комплекса CoOH<sup>+</sup> ( $K_{runp} = 2.24 \times 10^{-10}$ , [12]), который, следовательно, при таких pH неустойчив в объеме раствора. В интервале pH 3 - 8 величина  $m_{OH^-} < 0$  и константа  $k_2$ уменьшается.

В интервале pH 2 - 6 объемный комплекс CoOH<sup>+</sup> не существует, поэтому адсорбционный комплекс [CoOH]<sub>адс</sub>, который в лимитирующей стадии переходит в раствор, подвергается дальнейшему распаду с образованием гидратированных ионов кобальта (II). Сравнительно небольшое значение  $k_2$  при pH 6 обусловлено, видимо, тем, что образующийся на стадии (1) промежуточный поверхностный комплекс [CoOH]<sub>адс</sub> может подвергаться дальнейшему окислению, которое протекает параллельно стадии (2). С другой стороны, можно считать, что при переходе от pH 6 к более щелочным растворам происходит смена механизмов.

Малость изменений  $k_5$  может быть связана с тем, что скоростьопределяющая стадия (5) обусловливает возникновение предельного тока при высоких  $E_a$ .

Расчет поляризационной кривой для рН 9.5 выполнен с использованием схем I и II. Из результатов видно, что константы равновесных стадий К<sub>1</sub>,  $K_4$  и  $K_6$  зависят от pH среды, но при этом остаются больше, чем константы лимитирующих стадий. Константы  $k_2$  и  $k_4$  описывают одинаковые стадии в обеих схемах – (2) и (12) соответственно. На первом отрезке поляризационной кривой они больше, чем на втором, и это объясняет причину того, что при pH > 6 облегчен переход кобальта в пассивное состояние, связанный с накоплением на его поверхности кислородсодержащих соединений. Поскольку  $k_4 > k_2$ , разрушение [CoOH]<sub>алс</sub> на первом участке кривой происходит медленнее, что приводит к накоплению его на поверхности электрода. Одновременно на поверхности по реакции (10)образуется адсорбционный комплекс [Со(ОН)<sub>2</sub>]<sub>адс</sub>. Поэтому переход кобальта в раствор в виде СоОН+ происходит по двум реакциям: (11) и (12). Константы  $k_2$  и  $k_4$  уменьшаются и, как и в предыдущем случае, превышают К<sub>гидр</sub> СоОН<sup>+</sup> и Со(OH)<sub>2</sub> (для Со(OH)<sub>2</sub>  $K_{гидр} = 1.58 \times 10^{-19}$  [12]).

В кислой и почти нейтральной области поверхностные комплексы кобальта подвергаются распаду, образуя в растворе гидратированные ионы кобальта(II), а в щелочной среде этот переход протекает медленнее и с образованием гидроксокомплексов кобальта(II). Константа скорости лимитирующей стадии в щелочных растворах меньше, так как объемные гидроксокомплексы кобальта(II) далее не диссоциируют.

Таким образом, из расчетов следует, что константа  $k_2$  линейно зависит от рН:

$$\lg k_2 = a + b \mathrm{pH},$$

где *a* = -2.1; *b* = -0.48.

Величина  $k_7$  меньше, чем  $k_5$ . Причина этого, возможно, в том, что стадия (15) в схеме II определяет переход с первого отрезка поляризационной кривой ко второму. Подобно кислым средам стадия (5) (схема I) определяет предельный ток, который не зависит от pH, поэтому и величина  $k_5$ изменяется незначительно.

Константы  $k_5$  и  $k_7$  соответствуют лимитирующим стадиям (5) и (15) перехода адсорбционных смешанно-лигандных комплексов кобальта и комплексов с перхлорат-ионами в раствор. Поскольку  $k_7 < k_5$ , можно предположить, что [CoOHClO<sub>4</sub>]<sub>адс</sub> менее устойчив, чем [CoClO<sub>4</sub>]<sub>адс</sub>, тем более, что кобальт в них имеет разную степень окисления.

Таким образом, по предложенным схемам на основании рассчитанных констант можно в первом приближении оценить связь между комплексообразованием на поверхности и в объеме и особенностями анодного растворения кобальта в перхлоратных растворах.

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ том 31 № 5 1995

## выводы

1. Исследовано анодное растворение кобальта в перхлоратных растворах в интервале рН 1.7 - 9.5. При переходе от кислых сред к щелочным механизм растворения меняется, что обусловлено разным составом промежуточных поверхностных соединений.

2. Предложены схемы анодного растворения кобальта, подразумевающие наличие параллельных лимитирующих стадий. На основании схем рассчитаны константы кинетических уравнений, изменяющиеся в зависимости от pH среды в согласии с изменением порядка реакции по гидроксид-ионам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНИТИ, 1971. Т. 7. С. 5.
- Рейнгеверц М.Д., Лимонова Л.П. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 3. С. 243.
- 3. El Miligy A.A., Geana D., Lorenz W.I. // Electrochim. acta. 1975. V. 20. № 4. P. 273.
- Bech-Nielsen G. // Electrochim. acta. 1976. V. 21. № 8. P. 627.
- Bech-Nielsen G. // Electrochim. acta. 1973. V. 18. № 9. P. 671.
- 6. Bech-Nielsen G., Reeve J.C., Trifonova V.S. // Communications of the department of chemistry. Bulgarian academy of sciences. 1985. V. 18. № 3. P. 428.
- 7. Bech-Nielsen G., Reeve J.C. // Electrochim. acta. 1982. V. 27. № 9. P. 1321.
- Сухотин А.М., Лисовая Е.В. Природа и свойства пассивирующих пленок на железе, кобальте, хроме // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНИТИ, 1986. Т. 12. С. 61.
- Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. М.: Химия, 1964. Т. 3. С. 781.
- Симонова Н.П., Батраков В.В., Горичев И.Г. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 1. С. 39.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 255.
- Колонин Г.Р. Комплексообразование железа, кобальта, никеля и меди в водных растворах с неорганическими лигандами. Новосибирск: СО АН СССР, Ин-т геологии и геофизики, 1984. 55 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.10.84, № 7151/84.
- Чернова С.П., Рылкина М.В., Решетников С.М., Корнев В.И. // Химический журнал уральских университетов. Пермь.: Изд-во Пермского университета, 1994. Вып. 2. С. 105.
- 14. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 320 с.
- 15. *Киш Л*. Кинетика электрохимического растворения металлов. М.: Мир, 1990. 272 с.