

состояние, а также плавление и кристаллизацию безводного ацетата натрия. Установлены температуры и энтальпии этих превращений в условиях непрерывного нагревания одних и тех же образцов. Выявлены условия кристаллизации водного и безводного ацетата натрия.

*Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований
Министерства образования и науки Украины в рамках темы Ф-25.1/009*

Литература

1. Данилин В. Н., Долесов А. Г. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы на основе ацетата натрия // Краснодар: Кубанский гос. техн. ун-т. Интернет-сайт: kubstu.ru/fams/dopoln8.htm 2007г.
2. Данилин В. Н., Долесов А. Г., Шурай П. Е., Ефимов О. Д. Использование криогенных аккумуляторов тепла в устройствах космической техники // Краснодар: Кубанский гос. техн. ун-т. Интернет-сайт kubstu.ru/fams/dopoln8.htm. 2007г.
3. Naumann R., Emons H.-H. Кристаллогидраты солей, как тепловые аккумуляторы // Sitzung – Sber. Acad. Wiss. DDR. Math. – Naturwiss. – Techn., 1986. — № 3. — P. 31–44.
4. Levitsky E. A., Aristov Yu. I., Tokarev M. M., Parmon V. N. «Chemical Heat Accumulators» - a new approach to accumulating low potential heat // Solar Energy Materials Solar Celes., 1996. — V. 44. — № 3. — P. 219–235.
5. Линсберг В. Д., Ткач М. Р., Гольстром В. А. Аккумуляция тепла. — Киев: Техника, 1991. — 210 с.
6. В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. М.: Высшая школа. 1981г., 334с.
7. Александров В. Д., Баранников А. А. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях // Журнал физ. химии, 2000. — Т. 74. — № 4. — С. 595–599.
8. Александров В. Д., Постников В. А. Переохлаждение при кристаллизации фенола // Журнал физ. химии, 2005. — Т. 75. — № 8. — С. 1357–1361.
9. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянца. — М.: Советская энциклопедия, 1983. — 792 с.

О Александров В.Д., Щebetовская Н.В., Самойлова Е.С., Фролова С.А., 2008

УДК 621.794.42:546.56

Ларин В. И., Хоботова Э. Б., Егорова Л. М., Добриян М. А. (Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА(III)

Определены кинетические параметры реакции растворения меди в растворах хлорида железа(III). Показано, что процесс лимитируется диффузией. Активаторами процесса являются комплексы $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$.

Изучение поведения меди и ее сплавов в растворах очень важно как с практической, так и с теоретической точки зрения. На практике процессы растворения меди протекают при ее размерной обработке и травлении. Химическое сопротивление металла зависит не только от его природы и структуры, но и от состава агрессивной среды, поэтому вопрос о роли компонентов раствора в процессе растворения металлической фазы всегда занимал одно из центральных мест в коррозионной науке. В настоящее время стала общепризнанной теория растворения металлов с участием компонентов раствора, в том числе и металлокомплексов. Для них характерны гомогенные

жидкофазные окислительно-восстановительные реакции, кинетика которых подробно изучена в ряде работ [1–4].

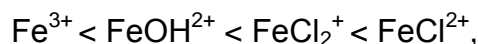
В растворе хлорида железа(III) наиболее устойчивыми комплексами являются FeCl_2^+ , менее стабильны FeCl^{2+} и совсем малая устойчивость у нейтральных и анионных комплексов, соответственно, FeCl_3 и FeCl_4^- [5, 6]. Наиболее значимой частицей в концентрированных солянокислых растворах является $[\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ [7]. В солянокислых растворах наблюдается последовательное формирование гидроксильных и хлоридных комплексов Fe(III). Среди основных гидроксокомплексов Fe(III) можно назвать одноядерные FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и двухядерные $\text{Fe}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ [8–10].

Перенос электрона в жидкой фазе затруднен из-за того, что для любых центральных частиц, отличающихся на единицу заряда, взаимодействие с окружением будет различным, поэтому значения энергии при переносе электрона существенно отличаются. Скорости обменных редокс-реакций сильно зависят от присутствия в растворе тех или иных видов лигандов ионов металлов. Процессы переноса электрона в системах $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, а также общие аспекты этого вопроса освещены в ранних работах [2, 11–17]. Авторами работы [11] показано, что введение в раствор Fe(II) и Fe(III) ионов хлора в концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ приводит к ускорению реакции переноса электрона на 2–3 порядка. Константы обмена $\text{Fe}^{2+}/\text{FeHal}^{2+}$ следуют в ряду $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$, в таком же порядке увеличивается прочность мостиков $\text{Fe}^{2+} - \text{Hal} - \text{Fe}^{3+}$, и уменьшается способность аниона переносить электрон и претерпевать гомолитический разрыв связи [13]. Этот порядок влияния ионов галогена противоположен так называемому «нормальному» порядку, когда скорость восстановления комплексов возрастает с увеличением размера галоген-иона [17]. Для галогенидных комплексов железа наиболее вероятно образование мостиков по внутрисферному механизму, хотя нельзя отрицать и возможности внешнесферного механизма с частичным образованием мостиков, а также влияния данных анионов через облегчение взаимодействия между двумя положительно заряженными ионами [13]. Другим важным обстоятельством, установленным в работе [18], является увеличение скорости обмена электроном между двумя формами железа при увеличении числа галогенид-ионов в комплексе Fe(III). Либби в работе [19] была найдена линейная зависимость между каталитическим действием хлорид-ионов на электронный перенос в системе $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и концентрацией ионов хлора. Скорость обмена электроном возрастает с увеличением ионной силы раствора и уменьшением кислотности [20].

Для того, чтобы комплексы выполняли каталитические функции, они должны быть достаточно лабильными. Каталитическое действие металлокомплекса определяется не только видом лигандов, но и их количеством во внутренней координационной сфере. Это полностью подтверждается примерами различных окислительно-восстановительных реакций, катализируемых комплексами меди(II) и железа(III) [21, 22]. Чаще всего катализ наблюдается при образовании галогенидных комплексов Cu(II) и Fe(III), однако роль Cl^- , Br^- , I^- -ионов как активаторов различна. Так, в работах [8, 22] показано, что изучаемая реакция ускоряется при замене Cl^- на Br^- и при насыщении координационной сферы Fe(III) галогенид-ионами.

Данные о влиянии вида комплексных частиц Fe(III) на растворение меди в литературе крайне ограничены. С этой точки зрения интересны выводы исследований [23, 24], в которых был определен оптимум концентрации раствора FeCl_3 , соответствующий максимальной скорости растворения меди. Наличие его авторы связывают с устанавливающимся соотношением

комплексных частиц, расположенных в ряду увеличения их активности по отношению к ионизации меди следующим образом



при условии, что молекулы FeCl_3 неактивны. А дальнейшее уменьшение скорости объясняется [25] образованием в травильных растворах ферриферрохлоридных комплексных ионов, стадия распада которых является замедленной. Накапливающиеся соединения Cu(I) могут окисляться в растворе ионами Fe(III) . По данным работы [26] реакция



является обратимой. Она описывается кинетическим уравнением первого порядка по каждому иону металла и обратно пропорциональной зависимостью от C_{H^+} .

Целью работы являлось исследование физико-химических закономерностей кинетики и механизма стадийного процесса химического растворения меди в растворах FeCl_3 , влияния ионного состава раствора, процессов комплексообразования и реакционной способности образующихся металлокомплексов на скорость данного процесса.

Для определения скорости химического растворения меди использовались гравиметрический и титриметрический методы анализа. Согласно гравиметрическому методу, среднюю скорость растворения вычисляли по формуле

$$v = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau}, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (2)$$

где m_0 и m — массы образца до и после растворения соответственно; S — геометрическая площадь поверхности медного образца (во всех экспериментах $S = 0,64 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$); τ — время растворения.

Кинетику растворения меди в растворах различного состава изучали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Диски изготавливались из меди марки М-99. Установка позволяла варьировать скорость вращения электрода в интервале 0–90 об·с⁻¹. С помощью метода ВДЭ были получены хорошо воспроизводимые результаты. Важным обстоятельством являлось то, что ВДЭ при $\omega = 60\text{--}70$ об·с⁻¹ позволил имитировать гидродинамические условия струйного травления меди в производственных условиях. Метод ВДЭ позволил рассчитать скорость растворения, не зависящую от общего объема раствора в случае, когда концентрация продукта реакции далека от насыщения.

Титриметрически концентрация меди(II) определялась при помощи трилона Б и индикатора мурексида. Концентрацию ионов Fe(II) определяли потенциометрическим титрованием раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Для установления содержания общего железа проводили определение суммарной концентрации железа и меди в растворе, а затем по разности находили содержание железа. Титрование проводили раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого.

Расчеты диаграмм распределения комплексов, константы устойчивости некоторых из них и растворимости соединений Cu(I) проводили по проекционному методу.

Природа поверхностных соединений на меди в растворах различного состава установлена с помощью рентгенофазового метода. Показано, что основной пассивирующей фазой на меди в растворах CuCl_2 и FeCl_3 является CuCl .

Результаты химических анализов по определению концентраций ионов меди и железа в растворе позволили оценить такую характеристику травильных растворов как их емкость. Различают емкость полную и рабочую. Полная емкость показывает количество меди, которое может быть растворено в 1 л раствора до полной потери им травильной способности. Рабочая травильная емкость соответствует такой концентрации меди в растворе, при которой скорость травления снижается вдвое по сравнению со свежим раствором. В наших экспериментах для 2,5 моль·л⁻¹ раствора FeCl₃ полная емкость (20°C) равна 1,32 моль·л⁻¹ Cu(II). При 40°C рабочая емкость составляет 0,78 моль·л⁻¹ Cu(II). Для суммарной реакции травления при учете образования CuCl₂ это соответствует полезному коэффициенту использования FeCl₃ 104,8 и 60,8% соответственно. Высокий коэффициент использования в первом случае объясняется участием в процессе растворения образующегося CuCl₂.

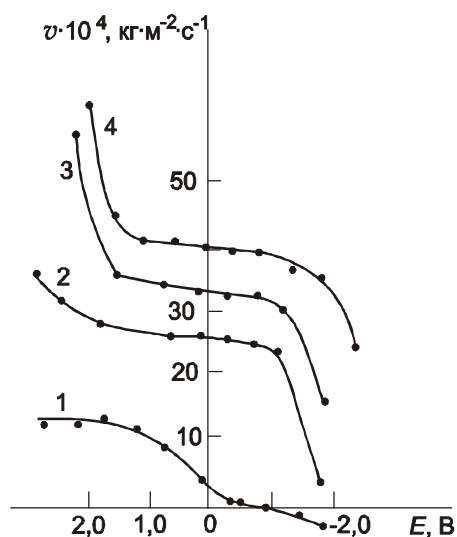
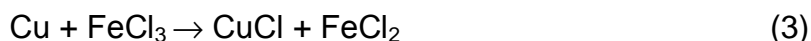


Рис. 1. Зависимость скорости растворения меди (v) от потенциала (E) в 1,0 моль·л⁻¹ FeCl₃ при скоростях вращения дискового электрода ω , об·с⁻¹: 1 — 0; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 70

имеет электрохимическую природу. В области $E > 1,0$ В скорость растворения меди не зависит от потенциала, однако это не может служить абсолютным критерием растворения по химическому механизму. В случае последнего скорость растворения, измеренная гравиметрическим методом, должна быть больше скорости, рассчитанной по плотности анодного тока, чего не наблюдается. Скорости растворения, определенные двумя методами, имеют одинаковую величину по всей области потенциалов.

Независимость скорости растворения меди от E в области выше 1,0 В можно объяснить усиливающимся экранированием электрода по мере накопления малорастворимого CuCl



Возрастание скорости растворения меди за счет анодного растворения CuCl наблюдается в области положительных потенциалов, не указанной на рис. 1.

При постепенном увеличении ω до 70 об·с⁻¹ (кривые 2–4, рис. 1) v , E -зависимость приобретает S-образный вид: в области потенциалов от $-1,0$ до $+1,0$ В скорость растворения меди мало зависит от E . При $E > 1,0$ В скорость резко

возрастает; при $E < 1,0$ В действует эффект катодной защиты. Наклон участка от $-1,0$ до $+1,0$ В уменьшается с ростом ω . При $\omega = 70$ об·с⁻¹ скорость практически не зависит от E . Иначе говоря, проявляющаяся с ростом ω независимость скорости растворения меди от E обуславливается экранированием электрода хлоридом меди(II) несмотря на интенсивное вращение и вероятное снятие рыхлой части осадка CuCl с поверхности. Однако с ростом ω пассивация электрода уменьшается, о чем свидетельствует увеличение v (кривые 2–4, рис. 1). Вероятно, растворение меди протекает через поры и трещины слоя CuCl.

Сравнение значений скорости, рассчитанных по данным гравиметрии и по анодному току для условий $\omega = 70$ об·с⁻¹, показало некоторое превышение $v_{\text{грав}}$. Однако этот факт не является доказательством преобладания химического механизма растворения. Из представленных первичных данных можно предположить, что, вероятно, растворение меди протекает по двум параллельным путям: электрохимическому и химическому. Последний путь приводит к пассивации поверхности меди.

Данные по определению скорости растворения меди были использованы при установлении значений основных параметров макрокинетики, а именно константы скорости реакции (k), энергии активации (E_a) и порядка реакции по компонентам раствора — участникам реакции.

Константу скорости реакции находили расчетным и графическим путями. Так как рассматриваемый процесс является гетерогенным, упрощенное кинетическое уравнение его можно записать в виде

$$-\frac{dc}{C} = \frac{kS}{v} d\tau, \quad (4)$$

где C — концентрация FeCl₃; k — константа скорости реакции; τ — время от начала реакции.

После интегрирования получаем

$$k = \frac{v \ln \frac{C_0}{C_0 - x}}{S \cdot \tau}, \quad (5)$$

где x — концентрация прореагировавшего окислителя. Уравнение (5) было использовано для расчета k при различных температурах, значения приведены в табл. 1. Данные k были использованы для графического определения E_a по наклону прямой, построенной в координатах $\lg k - 1/T$. При растворении меди в растворах FeCl₃ найдено, что $E_a = 12,8 \pm 1,02$ кДж·моль⁻¹, а в растворах CuCl₂ — $E_a = 22,5 \pm 1,8$ кДж·моль⁻¹. Значения E_a для медно- и железохлоридных растворов свидетельствуют о диффузионном лимитировании процесса. Довольно высокое значение $E_a = 31,8 \pm 2,3$ кДж·моль⁻¹ для медноаммиачных растворов свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле реакции [27].

Таблица 1. Изменение константы скорости реакции (k , м·с⁻¹) растворения меди в растворах FeCl₃ при различных температурах

Температура, °С	Значение k , м·с ⁻¹
20	$(2,8 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$
25	-
30	$(3,01 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$
40	$(3,38 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$
50	$(4,16 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$
60	$(5,08 \pm 0,29) \cdot 10^{-5}$

При оценке точности растворения (травления) использовали параметр — фактор травления K , равный отношению глубины вытравленного участка (a) к отклонению (ϵ) бокового травления в верхней части сечения от его основания

$$K = \frac{a}{\epsilon}. \quad (6)$$

Сечения вытравленных участков в большинстве случаев имели форму перевернутой трапеции с некоторым нависанием над ней резиста. Чем меньше отличается ширина этой трапеции в верхней части от ширины нижней части сечения, тем более точным считается процесс травления. Максимальная точность травления соответствует $K \rightarrow \infty$, когда $\epsilon \rightarrow 0$. Наибольшая точность травления отмечается в растворах, в которых процесс растворения меди протекает с диффузионным контролем [28]. Такими растворами являются кислые растворы CuCl_2 , FeCl_3 и их смеси. В данном случае на участке вытравливаемого металла под резистом образуется застойная зона с большей вязкостью раствора, в которой толщина диффузионного слоя будет значительно выше, чем у основания травящейся зоны. Фактор травления в растворах CuCl_2 и FeCl_3 равен нескольким единицам. Для сравнения отметим, что для растворов, в которых травление происходит с активационным контролем, фактор травления стремится к единице $K \rightarrow 1$ [28]. Фактор травления определяли с помощью тест-плат, имеющих медный слой толщиной 0,6 мкм, напыленный в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) на хромированные (0,1 мкм) подложки, выполненные из оптического борсиликатного стекла марки К-8, с использованием защитного негативного фоторезиста ФН-11. Подтравливание измеряли на микроскопе в сечении платы, перпендикулярном линии рисунка на расстоянии 10 мм от края.

Выявление взаимосвязи между кинетическими показателями процесса растворения меди и межйонными взаимодействиями в растворе очень важно для понимания механизма растворения металла. Общеизвестный автокаталитический механизм ионизации меди, предложенный В.В. Лосевым и А.И. Молодовым в работах [29, 30], применим к разбавленным растворам меди(II) на фоне анионов, не образующих комплексы с медью(II) — катализатором. Установленные ими закономерности нельзя распространить на всю концентрационную область растворов меди, либо применить к растворам, содержащим анионы, образующие комплексы с медью(I) и (II). Ранее в работах [31, 32] было показано, что в меднохлоридных растворах каталитическую активность по отношению к процессу растворения меди проявляют комплексные частицы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Замедляющее ионизацию меди действие частиц $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ заметно выражено, как и противоположное ему — каталитическое действие у частиц $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$ имеет промежуточные свойства. Он не препятствует возрастанию скорости ионизации меди, присутствуя в растворе в избыточном количестве, при условии сохранения достаточного числа каталитически-активных частиц $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ и малого числа $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$.

С целью выяснения взаимосвязи между механизмом ионизации меди и межйонными взаимодействиями в растворе FeCl_3 нами были проведены эксперименты по установлению природы комплексных частиц. В результате исследования химического растворения меди стало ясным существенное влияние концентрации определенных компонентов раствора и реакций комплексообразования на изменение скорости процесса растворения меди в растворах FeCl_3 .

Для растворов FeCl_3 проведены расчеты распределительных диаграмм комплексных частиц. Хлорид железа(III) нельзя рассматривать как катализатор

процесса, так как он не регенерируется. Для того, чтобы проследить индивидуальное влияние комплексных частиц Fe(III) на ионизацию меди были выбраны растворы с низким содержанием FeCl₃. Растворение меди в растворах более высокой концентрации приводит к быстрому накоплению в растворе каталитических комплексов [Cu(H₂O)₄Cl₂], то есть процесс фактически протекает в смеси FeCl₃ и CuCl₂. Кроме того, в литературе отсутствуют сведения об устойчивости железо-хлоридных комплексов в концентрированных растворах. В силу данных причин выбор концентраций растворов FeCl₃ был ограничен в пределах 0,025–0,060 моль·л⁻¹. Расчет равновесных ионных концентраций показал, что преобладающими частицами в растворе являются аква-комплексы [Fe(H₂O)₅Cl]²⁺ и [Fe(H₂O)₄Cl₂]⁺ (таблица 2). Возрастание C_{Cl⁻} приводит к росту концентрации [Fe(H₂O)₄Cl₂]⁺ и уменьшению — [Fe(H₂O)₅Cl]²⁺.

Таблица 2. Распределительная диаграмма железо-хлоридных комплексов

C _{Cl⁻} , моль·л ⁻¹	α _{Fe³⁺}	α _{FeCl²⁺}	α _{FeCl₂⁺}	α _{FeCl₃}
0,50	0,220	0,469	0,306	0,005
0,70	0,147	0,440	0,403	0,010
0,85	0,113	0,411	0,460	0,016
1,00	0,090	0,387	0,504	0,019
1,35	0,057	0,332	0,583	0,028
1,50	0,048	0,311	0,607	0,034
2,00	0,029	0,257	0,666	0,048
2,50	0,020	0,216	0,701	0,063
3,20	0,013	0,175	0,729	0,083
4,00	0,008	0,143	0,744	0,105

Сопоставление этих результатов с данными рис. 2 показывает совпадение областей концентраций Cl⁻-ионов, в которых наблюдается увеличение скорости ионизации меди и преобладание комплексных частиц [Fe(H₂O)₅Cl]²⁺ и [Fe(H₂O)₄Cl₂]⁺. Помимо этого, с ростом концентрации железо-хлоридных растворов доля [Fe(H₂O)₄Cl₂]⁺ увеличивается быстрее, чем уменьшается доля [Fe(H₂O)₅Cl]²⁺. Присутствие указанных комплексов при дальнейшем росте C_{Cl⁻} приводит либо к более медленному возрастанию скорости процесса (рис. 2; кривые 3, 4), либо к его стабилизации (кривые 1, 2, 5). Рост скорости растворения меди связан с более устойчивым ростом концентрации [Fe(H₂O)₄Cl₂]⁺ и медленным уменьшением концентрации [Fe(H₂O)₅Cl]²⁺ по мере увеличения общей концентрации железа(III).

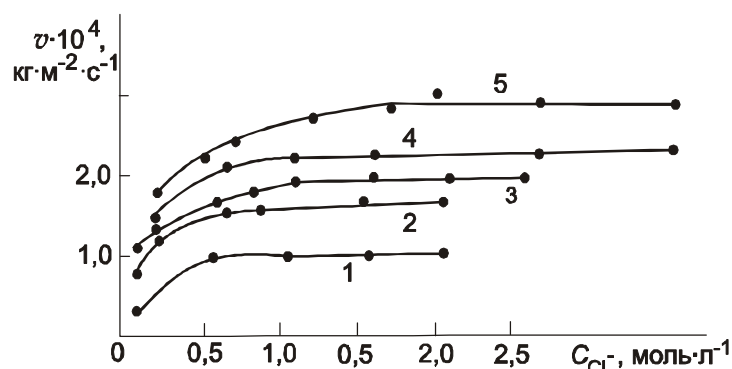


Рис. 2. Зависимость скорости растворения меди от концентрации Cl⁻-ионов (добавки NaCl) в растворах FeCl₃, моль·л⁻¹: 1 — 0,025; 2 — 0,035; 3 — 0,040; 4 — 0,050; 5 — 0,060 при ω = 68 об·с⁻¹

Полученные данные согласуются с выводами работ [23, 24] о различном влиянии хлоридных комплексов железа(III) на ионизацию меди и с предложенным рядом активности комплексных частиц Fe(III), согласно которому ускорение растворения меди происходит в присутствии комплексов [Fe(H₂O)₅Cl]²⁺ и, в большей степени, [Fe(H₂O)₄Cl₂]⁺. Одной из причин этого является увеличение константы

скорости обмена электроном в системе Fe(II)/Fe(III) при образовании данных комплексов [18, 20]. По данным работы [20] k , моль⁻¹·с·л⁻¹: Fe²⁺/Fe³⁺ — 0,087; Fe²⁺/FeCl²⁺ — 9,7; Fe²⁺/FeCl₂⁺ — 15,0. То есть, при комплексообразовании железа с Cl⁻-ионами происходит увеличение скорости каталитического процесса на стадии передачи электрона от Cu(I) к окислителю, которым в данном случае является комплекс [Fe(H₂O)₅Cl]²⁺ или [Fe(H₂O)₄Cl₂]⁺.

Связывание Fe(III) в прочные комплексы также уменьшает скорость растворения меди. Так, введение маннита (таблица 3), образующего комплексы только с ионами железа(III), снижает скорость ионизации меди, но не в такой мере, как добавки анионов, координируемых медью(II) и железом(III): F⁻, C₂O₄²⁻ и CH₃COO⁻. Даже при высоких концентрациях маннита процесс тормозится незначительно, так как маннит не влияет на каталитическую активность хлоридных комплексов Cu(II).

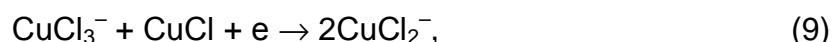
Таблица 3. Зависимость скорости растворения меди (v) в растворе 0,25 моль·л⁻¹ FeCl₃ от концентрации добавок маннита (C₆H₁₄O₆) при различных потенциалах (25°C)

Концентрация C ₆ H ₁₄ O ₆ , моль·л ⁻¹	E _{стац.} , В	$v \cdot 10^4$, кг·м ⁻² ·с ⁻¹ при потенциалах, В							
		-1,45	-0,75	-0,25	E _{стац.}	+0,75	+1,25	+1,55	+1,95
0,05	0,25	6,1	7,9	8,6	8,8	9,2	9,9	10,0	12,4
0,10	0,22	5,0	7,6	8,4	8,6	9,1	9,0	10,2	12,1
0,15	0,22	5,1	6,8	8,1	8,2	9,0	10,1	10,3	12,0
0,25	0,20	4,7	6,7	7,2	7,6	8,0	8,2	9,1	11,8
0,30	0,20	4,3	6,3	6,9	6,8	7,2	7,5	8,4	10,5

В противоположном случае, то есть при формировании в растворе прочных комплексов меди(II) и при переводе железа в восстановленную ионную форму (Fe(II)), процесс ингибируется полностью. Введение в 0,5 моль·л⁻¹ раствор FeCl₃ тиомочевины в концентрации 0,5 моль·л⁻¹ уменьшает скорость растворения меди в 45 раз. Первоначальное ее значение равнялось 2·10⁻³ кг·м⁻²·с⁻¹.

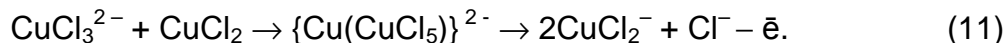
Однако не наблюдается полной корреляции между устойчивостью комплексов Fe(III) с различными анионами, величиной константы обмена электроном в Fe(II)/Fe(III)-системе и скоростью ионизации меди. Например, менее стабильными являются нитратные комплексы Fe(III), но скорость растворения Cu выше в случае хлорида. Анализируя причины ускорения реакции, нельзя упускать из виду накапливание ионов Cu(II) и через их комплексы влияния на протекание ионизации металла.

В работе [33] было показано, что для кислых растворов CuCl₂ механизм растворения меди складывается из следующих реакций



Решающая роль каталитических комплексов Cu(II) состоит в том, что при их участии происходит растворение пленки CuCl (9) и перенос меди(I) в объем раствора в виде нестойкого комплекса CuCl₂⁻, где и происходит его окисление

до меди(II) при непосредственном соударении с частицами окислителя с полной регенерацией катализатора — CuCl_2 (10). При этом катализ осуществляется за счет непрерывных переходов катализатора из одной степени окисления в другую и обратно. Процесс передачи электрона происходит путем образования двухъядерного хлоридного комплекса по механизму близкого взаимодействия через мостиковый лиганд по схеме



Комплекс $\{\text{Cu}(\text{CuCl}_5)\}^{2-}$ выполняет роль промежуточного активированного комплекса, в котором осуществляется быстрый перенос электрона, так как именно эта стадия является наиболее медленной [33].

То, что именно электронный перенос, а не перестройка комплекса является лимитирующей стадией также подтверждается данными по растворению Cu в растворах хлорида железа(III). Максимальной скорости процесса отвечало образование комплексов Fe(III) такого состава, для которого значение константы обмена электроном наибольшее, а именно $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$. В этой системе также можно предположить образование промежуточного комплекса $\text{Cu(I)} - \text{Fe(III)} - \text{Cl}^-$ в стадии обмена электроном. Подобные комплексы с разными степенями окисления меди и железа описаны в работе [34], а конкретно для системы $\text{Cu(I)} - \text{Fe(III)}$ — авторами [26]. В последнем случае передача электрона осуществлялась от Fe(III) к Cu(I) через OH^- -мостик. В солянокислых растворах мостик представляет собой ион хлора. Таким образом, можно предположить, что стадия окисления Cu(I) с регенерацией катализатора происходит по схеме



Выводы

Рассчитаны макрокинетические параметры реакции химического растворения меди в растворах FeCl_3 : константы скорости реакции и энергия активации, значения которой доказывают диффузионную природу лимитирующей стадии процесса. Показано, что активизирующими процесс растворения меди комплексами окислителя — железа (III) являются $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

Литература

1. **Wilkins R.G.** The study of kinetics and mechanism of reaction of transition metal complexes. — Boston: Allyn and Bacon, 1974. — 471 p.
2. **Cannon R.D.** Electron transfer reactions. — London.: Butterworths, 1980. — 317 p.
3. **Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И.** Исследование сложных равновесий в растворах. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1978. — 518 с.
4. **Колдин Е.** Методы исследования быстрых реакций в растворах. — М.: Мир, 1977. — 424 с.
5. **Sillen L.G., Martell A.E.** Stability constants of metal – ion complexes. Supplement № 1. Inorganic ligands. — London, 1974. — 481 p.
6. **Bjerrum J., Lukes I.** The iron(III) – chloride system. A study of the stability constants and the distribution of the tetrachloro species between organic solvents and aqueous chloride solutions // Acta Chem. Scand., 1986. — Vol. A 40. — № 1. — P. 31–40.
7. **Luter N.D., Wertz D.L.** Existence of tetrachloroironate(III) in hydrochloric acid solutions // J. Phys. Chem., 1981. — Vol. 85. — № 23. — P. 3542–3543.
8. **Оффенгенден Е.Я., Исмаилова М.А., Якубов Х.М.** Гидроксикомплексы железа в растворах // Пробл. совр. химии координац. соед. — Ленинград, 1989. — № 9. — С. 110–125.

9. The hydrolysis of metal ions. Part 9. Iron(III) in perchlorate, nitrate and chloride media ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) / **G.H. Khoe, P.L. Brown, R.N. Sylva, R.G. Robins** // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1986. — № 9. — P. 1901–1906.
10. **Бурков К.А., Буськов Е.А., Шабашев Б.Л.** Гидролиз хлорида железа (II) // Вестн. ЛГУ, 1987. — № 2. — С. 73–78.
11. **Magini M., Radnai T.** X – ray diffraction study of ferric chloride solutions and hydrated melt. // J. Chem. Phys., 1979. — Vol. 71. — № 11. — P. 4255–4262.
12. **Wilkins R.G.** The study of kinetics and mechanism of reaction of transition metal complexes. — Boston: Allyn and Bacon, 1974. — 471 p.
13. **Басоло Ф., Пирсон Р.** Механизмы неорганических реакций. — М.: Мир, 1969. — 592 с.
14. **Friedman H.L., Newton M.D.** Theory of Fe^{2+} - Fe^{3+} electron exchange in water // Faraday Discuss. Chem. Soc., 1982. — № 74. — P. 73–81, Discuss P. 83–111.
15. **Hudis J., Wehl A.C.** The kinetics of the exchange reactions between iron (II) ion and fluoride complexes of iron (III) // J. Amer. Chem. Soc., 1953. — Vol. 75. — № 17. — P. 4153–4158.
16. **Horne R.A.** The kinetics of the oxalate catalysis of the iron(II) - iron(III) electron - exchange reaction in aqueous solution // J. Phys. Chem., 1960. — Vol. 64. — № 10. — P. 1512–1517.
17. **Кравцов В.И.** Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. — Л.: Химия, 1985. — 208 с.
18. **Campion R.J., Conocchioli T.J., Sutin N.** The inner-sphere activated complex for the electron exchange of iron(II) and the monochloro complex of iron(III) // J. Amer. Chem. Soc., 1964. — Vol. 86. — № 21. — P. 4591–4594.
19. **Libby W.F.** Theory of electron exchange reactions in aqueous solution // J. Phys. Chem., 1952. — Vol. 56. — № 7. — P. 863–868.
20. **Silverman J., Dodson R.W.** The exchange reaction between the two oxidation states of iron in acid solution // J. Phys. Chem., 1952. — Vol. 56. — № 7. — P. 846–852.
21. **Сокольский Д.В., Дорфман Я.А.** Катализ лигандами в водных растворах. — Алма-Ата: Наука, 1972. — 336 с.
22. Кинетика и механизм окисления оксида углерода оксидом азота в присутствии комплексов железа(III) / **Я.А. Дорфман, В.С. Емельянова, И.В. Кельман, Н.А. Шлиомензон** // Координац. химия, 1988. — Т. 14. — № 12. — С. 1658–1664.
23. **Ayerst G.G.** Ferric chloride as an etching material // Trans. Inst. Metal Finish., 1966. — Vol. 44. — № 1. — P. 176–178.
24. Kinetics of copper-ferric chloride reaction and the effects of certain inhibitors / **W.H. Burrows, T.C. Lewis, D.E. Saire, R.E. Brooks.** — Industr. Engng. Chem. Process. Design and Developm., 1964. — Vol. 3. — № 2. — P. 149–159.
25. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на процесс размерного травления меди / **В.В. Исаев, Н.В. Козлова, В.Н. Флеров, В.И. Кучеренко.** — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981. — Т. 24. — № 5. — С. 604–607.
26. **Parker O.J., Espenson J.H.** Reactions involving copper(I) in perchlorate solution. A kinetic study of the reduction of iron(III) by copper(I) // Inorg. Chem., 1969. — Vol. 8. — № 7. — P. 1523–1526.
27. **Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д.** К вопросу о растворении меди в хлоридных растворах // Вестн. Харьк. ун-та, 1993. — № 377. — С. 92–95.
28. **Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д.** К вопросу о растворении меди в хлоридных растворах // Вестн. Харьк. ун-та, 1993. — № 377. — С. 92–95.
29. **Молодов А.И.** Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов // Электрохимия, 1981. — Т. 17. — № 4. — С. 534–541.
30. **Молодов А.И.** Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов // Защита металлов, 1991. — Т. 27. — № 4. — С. 552–560.
31. О механизме ионизации меди в растворах хлорида меди(II) / **Д.Н. Грицан, Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, С.Д. Горобец** // Вестн. Харьк. ун-та, 1987. — № 300. — С. 32–36.
32. Влияние межионных взаимодействий на скорость каталитического процесса растворения меди / **В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, Д.Н. Грицан** // Журн. прикл. химии, 1990. — Т. 63. — № 3. — С. 625–630.
33. **Хоботова Э.Б.** Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в хлоридных растворах: Автореф. дис... докт. хим. наук. — Харьков, 2003. — 38 с.
34. Kinetics of the copper- and iron-catalyzed oxidation of cysteine by dioxygen / **L. Ehrenberg, M. Harms – Ringdahl, J. Fedorcsak, F. Granath** // Acta Chem. Scand., 1989. — Vol. 43. — № 2. — P. 177–187.