

6. Верещагин А.Н. Синтез и строение аддуктов Δ^3 -карена с дигалоид карбенами [Текст] / А.Н.Верещагин, С.Г.Вульфсон, Б.А. Арбузов // Доклады АН СССР, 1967. — Т. 177. — № 5. — С. 1081–1083.

7. Исследование пространственной структуры Δ^4 -карена и его окиси [Текст] / Б.А.Арбузов [и др.] // Изв.АН СССР, сер.хим., 1969. — № 10. — С. 2163–2169.

8. Арбузов Б.А, Самитов Ю.Ю, Аганов Л.В., Клейман Ю.Л. К вопросу о конфигурации, конформациях и температурной зависимости спектров ПМР $\text{C}=\text{O}$ – и $\text{C}=\text{C}$ -окисей Δ^3 -карена // Доклады АН СССР, 1969. — Т. 184. — № 2. — С. 341–344.

9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. J.Comput.Chem. 14, 1347-1363(1993).

© Пехтерева Т.М., Суйков С.Ю., Галат В.Ф., Папаянина Е.С.,
Зимцев С.П., Зернова Г.Б., 2010

Поступила в редакцию 17.02.2010 г.

УДК 621.794.42:546.56

Даценко В. В. (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

ИЗУЧЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В КИСЛЫХ МЕДНОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучен механизм и кинетика процесса ионизации меди в кислых меднохлоридных растворах. Рассчитаны макрокинетические параметры реакции химического растворения меди в различных растворах. Установлена взаимосвязь между каталитическим характером процесса ионизации меди и межмолекулярными взаимодействиями в растворе.

Ключевые слова: ионизация меди, механизм, кинетика, каталитическая природа растворения.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Изучение механизма и кинетики процесса ионизации меди в кислых меднохлоридных растворах имеет значение не только с позиций развития теоретических представлений о процессе растворения меди в различных средах, но и о поведении других многовалентных металлов в аналогичных условиях. Полученные экспериментальные результаты могут способствовать совершенствованию процесса размерного травления меди и ее сплавов, созданию новых составов травильных растворов с заданными характеристиками, продлению сроков службы травильных растворов за счет увеличения их «емкости» по растворяемому металлу, разработке ресурсосберегающих способов переработки и регенерации отработанных технологических медьсодержащих растворов.

Анализ исследований и публикаций. Общепризнанный автокаталитический механизм ионизации меди, предложенный в работах [1–4], применим к разбавленным растворам меди(II) в присутствии анионов, не образующих комплексов с ионом–катализатором Cu^{2+} . Установленные ранее закономерности нельзя распространить на всю концентрационную область растворов меди, либо применить к растворам, содержащим анионы, образующие комплексы с ионами меди(I) и (II).

Постановка задач исследования. Цель работы заключалась в определении макрокинетических параметров реакции химического растворения меди в различных растворах и определении механизма процесса. Задачами

исследования являлись: изучение кинетики процесса ионизации меди, установление зависимости скорости растворения меди от состава раствора и природы комплексных частиц.

Методы исследования. 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, что позволяло имитировать гидродинамические условия струйного травления меди в производственных условиях. Измерение числа оборотов электрода осуществлялось тахометром ЦАТ-3М. Перед растворением медный диск тщательно полировали, обезжировали, промывали и высушивали.

Для определения скорости химического растворения меди использовались гравиметрический, титриметрический, спектрофотометрический методы и метод атомной абсорбционной спектроскопии.

За короткое время измерения скорости химического растворения и при анодных потенциалах области активного растворения меди пленка поверхностных соединений не образуется и, соответственно, не регистрируется увеличение массы медного электрода, поэтому среднюю скорость растворения вычисляли по формуле

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

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

Полученную величину v пересчитывали в глубинный показатель растворения (глубину коррозионного проникновения) v_z

$$v_z = 8,76 \cdot \frac{v}{\rho}, \text{ м}, \quad (2)$$

где ρ — плотность; 8,76 — переводной коэффициент [5].

Для расчета содержания комплексных частиц меди(II) в хлоридных растворах использован проекционный метод [6].

Проекционный метод дает небольшую погрешность, выражающуюся в превышении суммарной концентрации всех комплексных частиц (например, включающих медь(II)) над заданной концентрацией соли — CuCl_2 . Причиной этого являются высокие концентрации исследуемых растворов CuCl_2 , приближенные к используемым в промышленности, и некоторое несоответствие этих концентраций выбираемым константам устойчивости комплексов. В связи с этим для расчета равновесного ионного состава растворов хлорида меди(II) были взяты константы устойчивости комплексов, достоверные при ионной силе до пяти единиц [7]. В таких условиях указанная погрешность пренебрежительно мала, даже для высоких C_{CuCl_2} . Кроме того, не стояла задача определения абсолютной концентрации комплексов, главное — это соотношение их концентраций.

Экспериментальные результаты. Данные по определению скорости растворения меди использованы для установления значений параметров макрокинетики: константы скорости реакции (k), энергии активации (E_a) и порядка реакции по компонентам раствора — участникам реакции.

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

$$-\frac{dc}{C} = \frac{kS}{v} d\tau, \quad (3)$$

где C — концентрация CuCl_2 ; k — константа скорости реакции; τ — время протекания реакции.

После интегрирования получаем

$$k = \frac{v \cdot \ln \frac{C_0}{C_0 - x}}{S \cdot \tau}, \quad (4)$$

где x — концентрация прореагировавшего CuCl_2 (если рассматривать только первую ступень взаимодействия $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$, без учета дальнейшего окисления Cu^+ растворенным кислородом).

Константу скорости реакции расчетным путем определяли по уравнению (4), а значение k графическим методом определяли по наклону прямой, построенной в координатах $\lg(C_0 - x) - \tau$ (рис. 1). Сравнение средних значений $k_{\text{граф}} = (4,28 \pm 0,28) \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_{\text{расч.}} = (4,61 \pm 0,26) \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ показывает, что они очень близки.

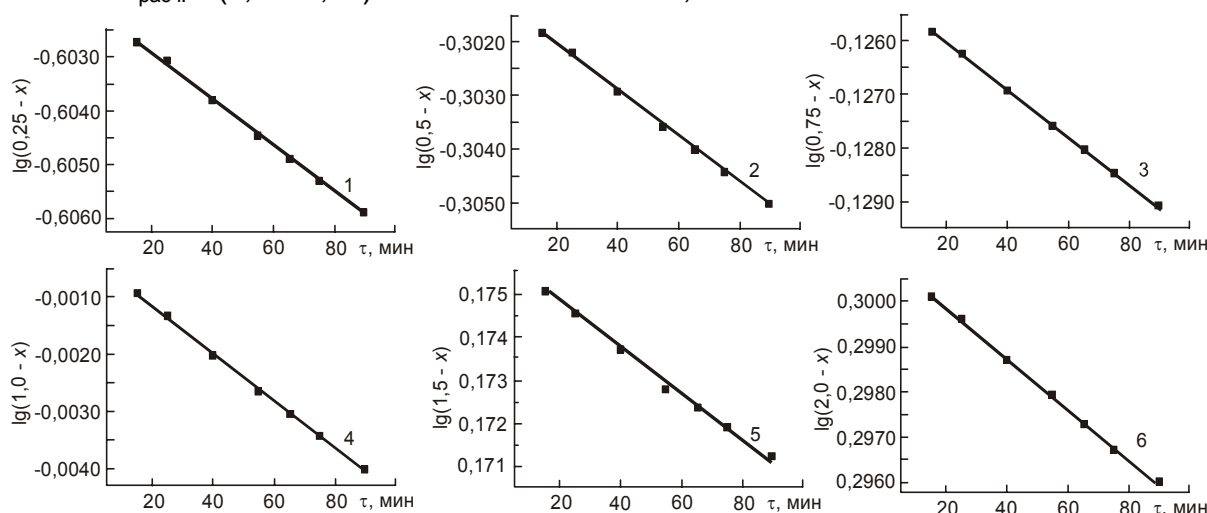


Рис. 1. Зависимости логарифма концентрации Cu^{2+} (моль·л⁻¹) в растворе от времени (τ , мин) растворения меди в растворах с концентрацией C_{o, CuCl_2} , моль·л⁻¹: 1 – 0,25; 2 – 0,50; 3 – 0,75; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0 (25°C)

Для расчета величины энергии активации E_a определены значения k при различных температурах (табл. 1). Определения E_a проводили по наклону прямой в координатах $\lg k - 1/t$. Значение величины энергии активации растворения меди в растворах CuCl_2 $E_{\text{акт}} = 22,5 \pm 1,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ свидетельствует о диффузионном лимитировании процесса.

Истинное кинетическое уравнение реакции растворения меди довольно сложное и включает концентрации различных компонентов, среди которых Cu^{2+} , Cl^- -ионы, растворенный кислород

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^n \cdot C_{\text{Cl}^-}^m \cdot C_{\text{O}_2}^l, \quad (5)$$

где n, m, l — порядки реакций по соответствующим компонентам.

Таблица 1. Изменение константы скорости реакции растворения меди ($k_{\text{среднее}}$, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$) в растворах $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2$ при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{среднее}}, \text{М} \cdot \text{с}^{-1}$
20	$(4,28 \pm 0,28) \cdot 10^{-6}$
25	$(4,61 \pm 0,26) \cdot 10^{-6}$
40	$(5,8 \pm 0,38) \cdot 10^{-6}$
50	$(9,18 \pm 0,46) \cdot 10^{-6}$
60	$(9,26 \pm 0,46) \cdot 10^{-6}$

Так как окисление ионов Cu^+ происходит во второй стадии реакции, то уравнение реакции, возможно, упростить до

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^n \cdot C_{\text{Cl}^-}^m \quad (6)$$

Для определения n и m использовали методы графический метод и метод Оствальда. Согласно первому методу получены зависимости различных функций концентрации от времени (табл. 2 и табл. 3) и определено, для которой из них зависимость выражается прямой линией. Порядок реакции по ионам Cu^{2+} равен 1, что исходит из линейности зависимости $\lg(C_0 - x) - \tau$. Порядок реакции по ионам Cl^- близок к двум, так как линейны зависимости в координатах $1/(C_0 - x) - \tau$.

Таблица 2. Кинетические данные для определения порядка реакции растворения меди в растворах $n\text{CuCl}_2 + m\text{NaCl} + 1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$ ($m + 2n = 4,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) по компоненту Cu^{2+} (25°C ; $\text{pH} = -0,08 \div -0,05$)

$C_0 \text{ CuCl}_2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Кинетич. данные	$\tau, \text{ мин}$	10	20	30	40	50	60
0,12	$(C_0 - x), \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$		0,1172	0,1148	0,1124	0,1101	0,1082	0,1065
	$\lg(C_0 - x)$		-0,9311	-0,9402	-0,9491	-0,9581	-0,9659	-0,9727
	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$		8,53	8,71	8,90	9,09	9,24	9,39
0,25	$(C_0 - x), \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$		0,2445	0,2393	0,2346	0,2302	0,2263	0,2224
	$\lg(C_0 - x)$		-0,6116	-0,6209	-0,6296	-0,6379	-0,6454	-0,6528
	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$		4,09	4,18	4,26	4,34	4,42	4,50
0,37	$(C_0 - x), \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$		0,3609	0,3524	0,3447	0,3368	0,3304	0,3239
	$\lg(C_0 - x)$		-0,4426	-0,4529	-0,4626	-0,4726	-0,4810	-0,4896
	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$		2,77	2,84	2,90	2,97	3,03	3,09
0,50	$(C_0 - x), \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$		0,4889	0,4786	0,4691	0,4607	0,4529	0,4460
	$\lg(C_0 - x)$		-0,3107	-0,3201	-0,3288	-0,3366	-0,3439	-0,3507
	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$		2,05	2,09	2,13	2,17	2,21	2,24
0,63	$(C_0 - x), \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$		0,6146	0,5994	0,5835	0,5696	0,5556	0,5415
	$\lg(C_0 - x)$		-0,2113	-0,2223	-0,2339	-0,2444	-0,2552	-0,2664
	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$		1,63	1,67	1,71	1,76	1,80	1,85
0,75	$(C_0 - x), \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$		0,7329	0,7161	0,6994	0,6823	0,6660	0,6503
	$\lg(C_0 - x)$		-0,1349	-0,1450	-0,1553	-0,1661	-0,1766	-0,1869
	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$		1,36	1,40	1,43	1,47	1,50	1,54

Таблица 3. Кинетические данные для определения порядка реакции растворения меди в растворах $n \text{ NaCl} + 1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2 + 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$ по компоненту Cl^- -иону (25°C ; $\text{pH} = -0,05 \div +0,2$)

$C_0 \text{ Cl}^-, \text{ г-ион} \cdot \text{л}^{-1}$	Кинетич. данные	$\tau, \text{ мин}$	10	20	30	40	50	60
			$(C_0-x), \text{ г-ион} \cdot \text{л}^{-1}$ $\lg(C_0-x)$	$(C_0-x), \text{ г-ион} \cdot \text{л}^{-1}$ $\lg(C_0-x)$	$(C_0-x), \text{ г-ион} \cdot \text{л}^{-1}$ $\lg(C_0-x)$	$(C_0-x), \text{ г-ион} \cdot \text{л}^{-1}$ $\lg(C_0-x)$	$(C_0-x), \text{ г-ион} \cdot \text{л}^{-1}$ $\lg(C_0-x)$	$(C_0-x), \text{ г-ион} \cdot \text{л}^{-1}$ $\lg(C_0-x)$
2,75	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{г-ион}^{-1}$		2,7335 0,4367	2,7172 0,4341	2,6994 0,4313	2,6807 0,4282	2,6661 0,4259	2,6510 0,4234
			0,3658	0,3680	0,3705	0,3730	0,3751	0,3772
3,25	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{г-ион}^{-1}$		3,2301 0,5085	3,2030 0,5056	3,1817 0,5021	3,1604 0,4993	3,1401 0,4965	3,1163 0,4936
			0,3100	0,3123	0,3146	0,3167	0,3187	0,3208
3,75	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{г-ион}^{-1}$		3,7202 0,5705	3,6915 0,5669	3,6600 0,5635	3,6331 0,5603	3,6108 0,5570	3,5801 0,5537
			0,2689	0,2710	0,2732	0,2752	0,2774	0,2794
4,25	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{г-ион}^{-1}$		4,2115 0,6244	4,1748 0,6206	4,1402 0,6168	4,1020 0,6129	4,0704 0,6092	4,0310 0,6054
			0,2374	0,2395	0,2416	0,2438	0,2459	0,2481
4,50	$\frac{1}{C_0 - x}, \text{ л} \cdot \text{г-ион}^{-1}$		4,4544 0,6488	4,4107 0,6442	4,3610 0,6396	4,3102 0,6345	4,270 0,6303	- -
			0,2244	0,2268	0,2293	0,2320	0,2342	-

Для уточнения значений n и m использовали метод избытка с построением графических зависимостей $\lg v - \lg C_{\text{компонента}}$ при избыточных концентрациях других компонентов и оценкой величины порядка реакции по углу наклона прямых (рис. 2 и 3).

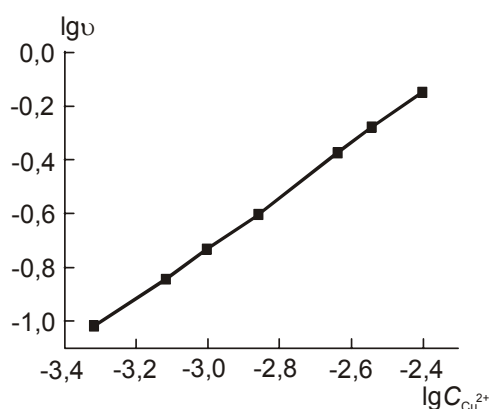


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости реакции растворения меди в растворах $n \text{ CuCl}_2 + m \text{ NaCl} + 1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$ ($2n + m = 4,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) от логарифма $C_{\text{Cu}^{2+}}$ (25°C)

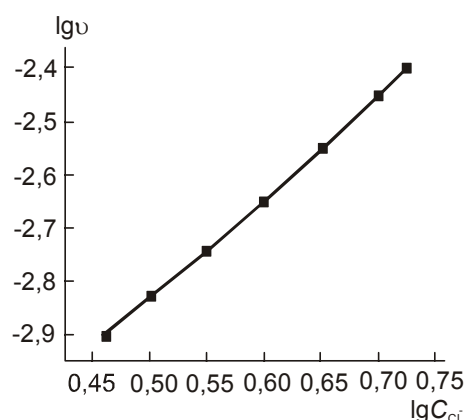


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости реакции растворения меди в растворах $n \text{ NaCl} + 1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2 + 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$ от логарифма C_{Cl^-} (25°C)

Определенные подобным образом n и m , соответственно, равны 1,02 и 1,98. Тогда кинетическое уравнение можно записать как

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2 \quad (7)$$

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

$$K = \frac{a}{b} \quad (8)$$

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 $b \rightarrow 0$. Наибольшая точность травления отмечается в растворах, в которых процесс растворения меди протекает с диффузионным контролем [8]. Такими растворами являются кислые растворы CuCl_2 . 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 равен нескольким единицам. Для сравнения отметим, что для растворов, в которых травление происходит с активационным контролем $K \rightarrow 1$ [8].

Межионные взаимодействия и реакции комплексообразования существенно влияют на процесс химического растворения меди. Так, увеличение содержания в растворе ионов хлора, с одной стороны, способствует утоньшению пассивирующих поверхностных пленок CuCl , а с другой стороны — перераспределяет комплексные частицы Cu(II) . Для выяснения последнего обстоятельства были рассчитаны распределительные диаграммы комплексов Cu(II) и проведено сопоставление

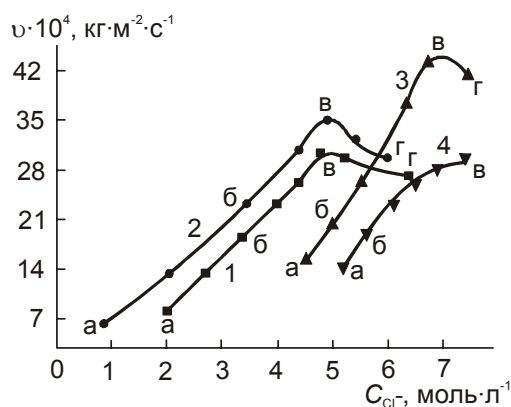


Рис. 4. Зависимость скорости растворения меди от концентрации ионов хлора (добавки NaCl) в растворах $0,50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$ с концентрацией CuCl_2 , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 0,42; 2 — 0,50; 3 — 1,00; 4 — 1,25 при $\omega = 68 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$

скорости ионизации меди с наличием в растворе определенных форм комплексных частиц. Высокая суммарная концентрация ионов Cl^- позволяет считать, что поверхностные соединения Cu(I) полностью растворяются. Таким образом, отсутствует лимитирование процесса химического растворения меди за счет фазообразования.

На рис. 4 представлена зависимость скорости растворения меди от концентрации ионов хлора в растворе при различном начальном содержании меди(II). Зависимость имеет экстремальный характер. Отмечается повышение скорости ионизации меди в определенной концентрационной области Cl^- -иона (участки а-б и б-в) и ее уменьшение в последующем (участки в-г). Для участков (а-в) — активации растворения меди отмечаются соответствующие сдвиги стационарных потенциалов в катодную область (рис. 5).

Проведено сравнение данных рис. 4 и подобных ему с результатами распределительных диаграмм медно-хлоридных комплексов (рис. 6). Для краткости написания на рис. 6 молекулы воды в смешанных аква-хлоридных комплексах Cu(II) опущены.

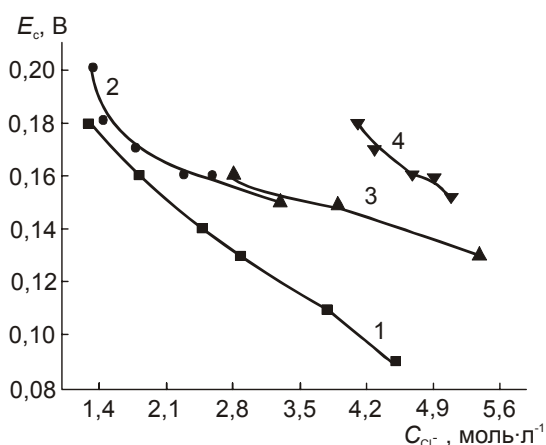


Рис. 5. Зависимость величины стационарного потенциала медного электрода от концентрации ионов Cl^- в растворах с концентрацией CuCl_2 , $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 1 – 0,25; 2 – 0,42; 3 – 0,75; 4 – 1,30 при 25°C и $\omega = 68 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$

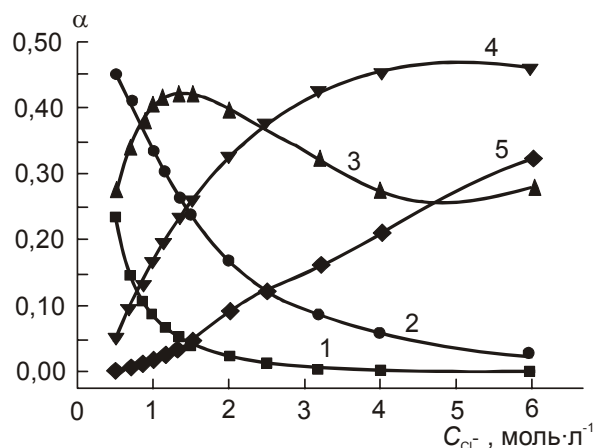


Рис. 6. Распределительная диаграмма медно-хлоридных комплексов: 1 – $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$; 2 – α_{CuCl^+} ; 3 – α_{CuCl_2} ; 4 – $\alpha_{\text{CuCl}_3^-}$; 5 – $\alpha_{\text{CuCl}_4^{2-}}$

Сравнение кинетических данных с результатами расчета распределения комплексных частиц показало, что увеличение скорости ионизации меди и ее максимум совпадают с преобладающим формированием в растворе незаряженных каталитических комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Они являются основной формой комплексов до концентрации $C_{\text{Cl}^-} = 3,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Дальнейшее снижение скорости растворения меди при $C_{\text{Cl}^-} > 4,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (рис. 4; кривые 1–3) связано с резким уменьшением в растворе доли каталитических комплексов и формированием многолигандных по иону хлора комплексов меди(II): $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Образование подобных частиц возможно при невысоких концентрациях меди(II). В более концентрированных растворах отрицательно заряженные комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ не формируются, да и доля частиц $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ существенно увеличивается лишь в области концентраций ионов хлора $5,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Поэтому в таких растворах не достигается область C_{Cl^-} , где уменьшается скорость растворения меди, она возрастает на всем протяжении интервала концентраций Cl^- -иона (рис. 4; кривая 4). Таким образом, увеличение концентрации комплексов с большим числом лигандов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ не способствует интенсификации растворения меди в силу отсутствия у комплексов каталитического эффекта. Такое явление часто наблюдается при значительном координировании лигандов-активаторов центральным металлоином в различных окислительно-восстановительных процессах. 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 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$.

Комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ не оказывает ускоряющего действия, так как в противоположном случае происходила бы интенсификация растворения меди при $C_{\text{Cl}^-} \leq 1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, то есть в области его преобладания, чего не наблюдается. Данные рис. 4 показывают довольно медленный рост скорости процесса в указанном интервале C_{Cl^-} .

Исходя из экспериментальных данных, медно-хлоридные комплексы можно расположить в ряд по увеличению их способности ускорять процесс ионизации меди: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-} \ll [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^- < [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Каталитическую активность координационно-ненасыщенных по аниону комплексов можно объяснить следующими обстоятельствами. Во-первых, наличие ионов-активаторов во внутренней координационной сфере иона металла способствует ускорению реакции, если только в координационной сфере есть места для вхождения реагирующего вещества или промежуточных продуктов, с которыми металлоион взаимодействует в ходе реакции, в нашем случае для ионов $\text{Cu}(\text{I})$. При полном блокировании лигандами всех координационных мест каталитическая активность комплекса снижается [9]. Отсюда, наибольшую каталитическую активность проявляют смешанные координационно-ненасыщенные по Cl^- -иону аква-комплексы $\text{Cu}(\text{II})$.

Во-вторых, определенное значение имеет прочность комплексов ионов металла с лигандами. При увеличении концентрации ионов хлора кривая скорости реакции проходит через максимум, что, как отмечалось в [9], характерно для каталитических процессов. Концентрация лиганда-активатора (в нашем случае Cl^- -иона), при которой скорость достигает максимума зависит от устойчивости комплексных частиц. Анионы, образующие прочные комплексы, эффективны только тогда, когда активирование реакции усиливается с увеличением степени закомплексованности. Кривая скорости в этом случае с ростом концентрации анионов-лигандов в растворе будет иметь насыщение. Большая прочность комплексов ионов металла приводит к уменьшению активирования при довольно низких концентрациях аниона и проявлению даже ингибирующего действия лиганда. Так, в рассматриваемом случае подавление каталитического действия хлорида меди(II) наблюдалось при введении в раствор различных комплексантов, связывающих в прочные комплексы ионы меди, например, тиомочевины. Таким образом, ион хлора удовлетворяет эмпирическому правилу, согласно которому лучшими активаторами окислительно-восстановительных процессов являются лиганды, образующие не очень прочные комплексы с центральным металлоионом.

В-третьих, большое значение имеет перенос электронной плотности от лигандов на ион $\text{Cu}(\text{II})$. Ионы галогенов являются электродонорными лигандами, уменьшая эффективный заряд $\text{Cu}(\text{II})$, они, тем самым, снижают прочность комплекса, а также способствуют лабильности внутренней координационной сферы и, соответственно, увеличивают скорость электронного переноса. Как известно [9, 10], лабильные комплексы с непрочными связями оказывают больший каталитический эффект за счет облегчения переноса электрона. Однако, когда лиганды Cl^- занимают в комплексе с медью(II) более двух координационных мест происходит существенное уменьшение электрофильности $\text{Cu}(\text{II})$, при которой центральный ион металла не может вызвать необходимые изменения при участии в последующих реакциях.

По классификации, предложенной П.Р. Бончевым [9] и К.Б. Яцимирским [11], катализ в изучаемой системе относится к нетипичному случаю. Ион хлора выполняет две роли. Во-первых, связывает ионы $\text{Cu}(\text{II})$ в активную каталитическую форму $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, во-вторых, участвует в образовании промежуточного комплекса катализатора и субстрата – меди(I) в виде «мостикового» лиганда, то есть на различных стадиях реакции действует по разным механизмам.

Выводы. Рассчитаны макрокинетические параметры реакции химического растворения меди в кислых меднохлоридных растворах.

Определен порядок реакции по ионам Cu^{2+} — 1, по ионам Cl^- — 2. Значения энергии активации доказывают диффузионную природу лимитирующей стадии процесса. Установлен эффект активации растворения меди в присутствии ионов хлора. Показано, что каталитической активностью обладают координационно ненасыщенные комплексы меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$. Полученные результаты могут служить основой для разработки новых составов эффективного высокоскоростного химического травления меди.

Литература

1. Молодов А.И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов. Исследование коррозии меди / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосян, В.В. Лосев // Электрохимия, 1981. — Т. 17. — № 8. — С. 1131–1140.
2. Молодов А.И. Закономерности саморастворения меди в присутствии H_2O_2 / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосян, В.В. Лосев // Электрохимия, 1982. — Т. 18. — № 9. — С. 1186–1193.
3. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов / А.И. Молодов // Защита металлов, 1991. — Т. 27. — № 4. — С. 552–560.
4. Растворение меди при катодной поляризации в кислых хлоридных средах / И.В. Крейзер, И.Д. Тутукина, И.Д. Зарцын [и др.] // Защита металлов, 2002. — Т. 32. — № 3. — С. 261–267.
5. Рачев Х. Справочник по коррозии / Рачев Х., Стефанова С. — М.: Мир, 1982. — 520 с.
6. Бугаевский А. А. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций / А. А. Бугаевский, Т. П. Мухина // Математика в химической термодинамике. — Новосибирск: Наука, 1980. — С. 20–36.
7. Khan M.A. Stability and electronic spectra of the copper (II) complexes in aqueous solutions / M.A. Khan, Schuring – M.J. Weill // Inorg. Chem., 1976. — Vol. 15. — № 9. — P. 2202–2205.
8. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. — М.: Радио и связь, 1988. — 104 с.
9. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах / Бончев П. — М.: Мир, 1975. — 272 с.
10. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В.И. Кравцов. — Л.: Химия, 1985. — 208 с.
11. Яцимирский К.Б. Катализ в аналитической химии / К.Б. Яцимирский, Л.П. Тихонова. — М.: Наука, 1970. — 102 с.

© Даценко В.В., 2010

Поступила в редакцию 11.01.2010 г.

УДК 537.226+538.214+541.451.67

Приседский В.В., Волкова Е.И., Удодов И.А., Виноградов В.М. (ДонНТУ)

ВЛИЯНИЕ ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СВОЙСТВА ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Рассмотрены нарушения стехиометрии, термодинамические свойства, дефекты структуры в сегнетоэлектрических оксидах перовскитового семейства. Предложены модели точечных и протяженных дефектов. Проведены сопоставления теоретических зависимостей с экспериментальными измерениями для выявления более вероятных моделей.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, структура перовскита, область гомогенности, нестехиометрия, точечные и протяженные дефекты.