Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный автомобильно - дорожный университет

ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

(МОНОГРАФИЯ)

Харьков 2008

Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный автомобильно - дорожный университет

ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

(МОНОГРАФИЯ)

Утверждено
методическим
советом
университета
протокол №
от

Харьков ХНАДУ 2008

Составители
кафедра химии

Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин,
Л.М. Егорова, В.В. Даценко,
М.А. Добриян

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Развитие учения о механизме растворения металлов самопроизвольного и под действием электрического тока важно как с теоретической, так и с практической точек зрения. Для получения обоснованных представлений о процессах растворения металлов с целью познания их механизма, управления протеканием отдельных стадий и, следовательно, процессом в целом, необходимы знания о природе элементарных актов, пути реагирования продуктов электронного переноса и возникающих при этом высоко реакционноспособных интермедиатов – частиц в неустойчивых степенях окисления. Под механизмом процесса понимают всю совокупность гетерогенных реакций переноса электрона на границе раздела электрод – раствор, а также химических гомогенных реакций вблизи поверхности металла и в объеме раствора.

Определенная таким образом сущность проблемы в полной мере относится к исследованию физико-химических закономерностей химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов. Изучение механизма и кинетики данных реакций имеет значение не только с позиций обогащения теоретических представлений о путях растворения меди в различных средах, но и о поведении других многовалентных металлов в аналогичных условиях.

При участии в реакциях комплексов металлов необходимо уделять внимание изучению химических стадий, природе участвующих в них комплексов и их взаимодействию с металлом. Образование комплексов оказывает решающее влияние на свойства ионов меди в растворах, в том числе и на их электрохимическое поведение. Невозможно сделать правильное заключение о механизме процесса ионизации меди и пути его протекания без достоверной информации о свойствах, составе и структуре комплексов в объеме раствора, их превращениях в ходе процесса и влиянии на скорость химической ее ионизации. К сожалению, для меди и ее сплавов подобные исследования проводились в очень малом объеме. До начала нашей работы фактически отсутствовали результаты по влиянию природы ионов электролита на скорость растворения меди и ее сплавов с учетом комплексообразования ионов меди (I) и меди (II)

в жидкой фазе. Исходными данными к настоящей работе можно считать исследования Лосева В.В. и Молодова А.И., касающиеся ионизации меди в разбавленных растворах или на фоне анионов, практически не образующих комплексов с ионами меди. Именно это определило основное направление современных исследований в рассматриваемой области физической химии – поиск новых подходов, которые позволили бы углубить представления о механизмах растворения меди через стадии промежуточного образования комплексов ее ионов с компонентами раствора, не только анионами, но и молекулами органического растворителя, разработка новых схем реакций с участием компонентов раствора.

Сведения, касающиеся медных сплавов достаточно ограничены, так как в основном изучалась чистая медь. Отсюда понятна необходимость проведения исследований, направленных на выяснение механизма ионизации меди и ее сплавов в растворах различного состава, взаимосвязи стадий ионизации, комплексообразования, активирования и пассивирования поверхности, на вклад и роль химических и электрохимических реакций в общем процессе.

Проведение подобных исследований также необходимо для решения прикладных задач различного характера: совершенствования процессов химического размерного травления, химических полирования и пассивирования металлов. Кроме того, полученные результаты могут быть полезны для развития практики защиты от коррозии при сознательном регулировании скорости коррозионного процесса путем варьирования состава среды, подбора условий для торможения катодной или анодной реакций коррозионного процесса.

Травление и селективное растворение металлов и сплавов широко используется в радиоэлектронной и приборостроительной отраслях промышленности в технологическом процессе изготовления плат печатного монтажа (ПП). Для повышения эффективности процессов химического и электрохимического растворения меди требуется глубокое понимание механизмов таких процессов, управление их скоростью и селективностью. В настоящее время не существует единой теории этого процесса, обеспечивающей правильные подходы к растворению и травлению меди, не разработана общая концепция, связывающая процессы, протекающие в жидкой фазе и на поверхности

раздела металл – раствор. До сих пор являются спорными вопросы влияния природы ионов, процессов комплексообразования на скорость травления меди и ее сплавов в концентрированных аммиачных и кислых растворах на основе $CuCl_2$, приближенных по составу к используемым в производстве ПП. Не решены вопросы взаимосвязи состава комплексов меди и их реакционной способности (либо каталитической активности) по отношению к процессу растворения меди.

В то же время является актуальным дальнейшее развитие теории пассивации, так как при химическом растворении меди и ее сплавов в подобных растворах создаются условия для формирования на поверхности твердой фазы из малорастворимых соединений Cu (I) и Cu (II), препятствующих дальнейшему растворению металла. Немаловажная задача - установление природы и последовательности образования поверхностных соединений, возможности их физико-химической модификации, возможности изменения их электрической проводимости и определение условий, при которых они отсутствуют, что очень важно с точки зрения уменьшения образования шламов в процессе изготовления ПП.

Кинетические закономерности, обоснованные стадийность и механизм растворения меди, наличие каталитического характера процесса и его изменение в зависимости от вида комплексов Cu (II) в растворе, развитие теории пассивации и другие аспекты работы имеют несомненный интерес для технологии травления меди, совершенствования процесса с точки зрения улучшения характеристик травления и качества ПП, интенсификации процесса травления и продления срока службы травильного раствора. Являются актуальными разработки замкнутых ресурсосберегающих экологически чистых технологий, новых составов травильных растворов, методов их корректировки, утилизации из них меди, а также регенерации, включенных в единый цикл «травильное отделение – регенератор».

Сформулированные принципы создания новых травильных составов позволили разработать новые травильные растворы на основе водно-органических растворителей, а также медноаммиачные растворы с частичной заменой ионов хлора на ионы брома и йода. Данные составы обладают рядом технически ценных свойств,

высокими эксплуатационными травильными характеристиками. Выявлены корреляции между их составом и свойствами, которые являются дополнительным материалом и могут составить основу банка данных для разработки новых травильных растворов с заданными свойствами. Составы растворов для химического травления меди защищены двумя авторскими свидетельствами на изобретение и одним патентом РФ. Технология травления плат печатного монтажа новым составом медноаммиачного травильного раствора внедрена на ХПКБ "Авиаконтроль".

Созданы теоретическая и экспериментальная основы для разработки различных малоотходных технологических процессов обработки, корректировки и регенерации ОТР.

На основе метода ионного обмена на волокнистом сорбенте ВИОН АН–3 разработан способ регенерации аммиачных медьсодержащих растворов. Показана возможность использования данного сорбента для извлечения меди из растворов разного состава и концентрации.

Решена проблема, имеющая большое экономическое и экологическое значение – впервые разработан и внедрен в практику (на Белгородском ПО "Сокол") малоотходный способ обработки ОТР, использующий в качестве основы для приготовления корректировочного раствора отработанные промывные аммиачные воды, что значительно сокращает стоки с участка травления меди. Способы регенерации и обработки ОТР защищены двумя патентами РФ и одним патентом Украины.

1 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ

1.1. Роль комплексообразования ионов меди при ее ионизации в хлорид-содержащих растворах различного состава

Известно, что скорость химической ионизации металлов в растворах различных электролитов определяется многими факторами, среди которых растворенные окислители, pH среды, ионы электроположительных металлов, поверхностные процессы адсорбции и образования оксидных и солевых пленок. Среди этого разнообразия кинетических параметров мало внимания уделяется влиянию компонентов раствора на скорость анодной стадии ионизации металла. В большинстве случаев самопроизвольное и анодное растворение металлов протекает через образование комплексов металлов с анионами. Другими словами, ионизация металлов происходит по механизму комплексообразования. В связи с этим необходимо рассмотреть основные аспекты, связанные с комплексообразованием ионов Cu (I), (II), Fe (II), (III) в растворах, возможности образования гетероядерных комплексов, проявление комплексами Cu (II) каталитических свойств в водных и водно-органических растворах, изменение окислительно-восстановительных свойств систем Me^{n+}/ Me^{n+1} при образовании металлокомплексов.

1.1.1. Формы комплексов Cu (II), Cu (I), Fe (III) и Fe (II). В связи с использованием на производстве кислых и аммиачных растворов $CuCl_2$ и кислых растворов $FeCl_3$ рассмотрим основные свойства и состав хлоридных комплексов Cu (II), Cu (I), Fe (III), Fe (II) и аммиачных комплексов меди. Формы образующихся хлоридных комплексов Cu (II) изучены во многих работах, среди которых можно назвать [1- 12]. Однако некоторые стороны вопроса образования комплексов в системе Cu^{2+}-Cl^-- H_2O освещены еще недостаточно. Так нет единого мнения даже о составе комплексных соединений, их устойчивости и структуре. Современное состояние этого вопроса в

общих чертах характеризуется таблицей А.1 (Приложение А).

При увеличении концентрации $CuCl_2$ в водном растворе образование хлоридных комплексов идет по схеме

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} \leftrightarrow [Cu(H_2O)_xCl_y]^{2-y} \leftrightarrow [Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}, \quad (1.1)$$

где у обычно меньше 4. При значительном возрастании концентрации HCl в растворе возможны дальнейшие изменения комплексов с изменением их структуры и полимеризацией [3]

$$[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}_{\text{транс}} \leftrightarrow CuCl_4^{2-} \text{ - тетраэдр} \leftrightarrow [CuCl_2]_n. \quad (1.2)$$

Комплексы $[Cu(H_2O)_xCl_y]^{2-y}$ образуются в тех растворах, где HCl диссоциирует практически полностью, а тетраэдрический комплекс $CuCl_4^{2-}$ и гомоядерные комплексы $[CuCl_2]_n$ образуются в области высоких концентраций HCl, когда в растворе присутствуют недиссоциированные молекулы HCl.

Число публикаций, в которых объектом исследования являются высококонцентрированные по иону хлора растворы $CuCl_2$, невелико. Интерес представляют работы [1–5, 10, 12], в которых были определены константы устойчивости хлоридных комплексов Cu (II) в водных растворах при высоком значении ионной силы (I = 5 – 6 моль·л$^{-1}$). Как видно из таблицы А.1 константы устойчивости комплексов $CuCl_j^{2-j}$ существенно отличаются друг от друга и во многом определяются ионной силой, природой фонового электролита и другими факторами. Высокая ионная сила специально создавалась для образования комплексов Cu (II) с наибольшим содержанием Cl^- - ионов вплоть до $CuCl_4^{2-}$. Однако комплексы $CuCl_3^-$ и $CuCl_4^{2-}$ являются преобладающими в растворе лишь при концентрации Cl^- более 4 моль·л$^{-1}$. Измерение электропроводности и чисел переноса ионов в растворах $CuCl_2$ вплоть до концентрации 4,7 моль·л$^{-1}$ также показало, что без дополнительного введения в раствор ионов хлора практически невозможно образование анионных комплексов меди (II) [13]. Процесс классического ступенчатого комплексообразования в системе Cu^{2+}-Cl^--H_2O наблюдается в интервале концентраций HCl 19 – 36 % [12]. В диапазоне 17 – 19 % HCl происходит непредсказуемое изменение

относительных концентраций соединений Cu (II). При понижении концентрации HCl до 4 – 17 % в системе присутствуют ионы $[CuCl_3(H_2O)_3]^-$, $[CuCl_2(H_2O)_4]$ и $[CuCl(H_2O)_5]^+$, относительные концентрации которых остаются неизменными.

Хлоридные и бромидные аквакомплексы Cu (II) и Fe (III), отличающиеся числом ионов галогенов и молекул воды во внешней сфере, характеризуются различными значениями парциальных кинетических констант, молярных коэффициентов погашения и парциальных коэффициентов интенсивности сигналов ЭПР [14].

В концентрированных по компоненту $CuCl_2$ растворах возможно образование полиядерных комплексов типа Cu_2Cl^{3+} [15].

Большой интерес представляет структура образующихся медно-хлоридных комплексов. Авторами [16] предложена модель, позволяющая предсказать на основании свойств лиганда способ замещения им молекул воды вблизи иона Cu^{2+} в водных растворах. Лиганды σ–типа, слабые по сравнению с водой (в спектрохимическом ряду), например, NO_3^-, $HCOO^-$, CH_3COO^- замещают более слабо связанные аксиальные молекулы воды в комплексе Cu (II), имеющем структуру искаженного октаэдра (координационное число = 6). Cl^- , Br^- - ионы, обладающие π – донорными свойствами, а также сильные лиганды σ – типа (NH_3) вступают в экваториальные позиции тетрагонально удлиненного комплекса Cu (II). Таким образом, псевдо-октаэдрическую структуру имеют комплексы $[CuCl(H_2O)_5]^+$, $[CuCl_2(H_2O)_4]$ [10], однако в последнем случае оба иона хлора, заняв аксиальное положение, сводят к минимуму свое электростатическое отталкивание. Относительно структуры анионных комплексов Cu (II) можно лишь строить предположения. Существуют аргументы как в пользу квадратно-планарного строения, так и модели тетрагонально-искаженного октаэдра [10].

Представляют интерес работы [3, 15, 17-22], связанные с изучением комплексообразования в системе CuCl – Cl^-. Константы устойчивости хлоридных комплексов меди (I) и меди (II) различаются между собой почти на 8 порядков (таблица А.2). Термодинамические константы реакции ступенчатого образования комплексов $CuCl_3^{2-}$ из $CuCl_2^-$ описываются в работе [22] уравнением

$$\ln K_3^{*} = \ln K_3 + \sqrt{I} - 0{,}27I + \frac{0{,}60\sqrt{I}}{T}, \qquad (1.3)$$

где K_3 – термодинамическая константа равновесия

$$\ln K_3 = -7{,}34 + \frac{1724}{T}, \qquad (1.4)$$

где I – ионная сила раствора;
T – температура.

В работе [17] установлено, что возможно формирование разных форм комплексов Cu_iCl^{i-j} и определены их константы устойчивости. Были найдены максимальные значения координационных чисел, соответственно, 5 и 9

$$CuCl_4^{3-} \leftrightarrow Cu_2Cl_6^{4-} \leftrightarrow Cu_3Cl_7^{4-} \leftrightarrow Cu_4Cl_8^{4-} \leftrightarrow Cu_5Cl_9^{4-}. \qquad (1.5)$$

Однако это не исключает возможности образования гомоядерных комплексов другого состава, например, $Cu_2Cl_4^{2-}$ или $Cu_3Cl_6^{3-}$ [18]. В своей структуре они имеют хлоридные мостики и тетраэдрическое окружение меди. Расстояния Cu–Cl для мостиковых атомов хлора увеличены по сравнению с концевыми связями Cu–Cl [17]. Кроме хлоридных комплексов Cu (I) в растворе могут образовываться бромидные, йодидные и смешанные галогенидные комплексы типа $CuBr_j^{1-j}$, CuI_j^{1-j}, $CuICl^-$, $CuIBr^-$ [3]. Их константы устойчивости приведены в таблице А.3.

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 $FeCl_4^-$. Константы устойчивости комплексов Fe (III) приведены в таблице А.4. Для удобства написания в трех первых случаях молекулы воды опущены, хотя координационное число Fe (III) равно 6, и данный ион образует октаэдрические комплексы [23-30]. Наиболее значимой частицей в концентрированных солянокислых растворах является $[FeCl_3(H_2O)_3]$ [24]. По данным [25] в хлоридсодержащих растворах не могут существовать ионы $[FeCl_5(H_2O)]^{2-}$ и $FeCl_6^{3-}$, наиболее

координационнонасыщенным комплексом по ионам хлора является $FeCl_4^-$. Длина связи Fe – Cl составляет 2,25 Aº [29] или 2,28 Aº [23], ее прочность 2,28 Н·см $^{-1}$ [28]. Ступенчатая константа образования $FeCl_4^-$ α_4 равна 0,0078 [29]. H^+ - ион по сравнению с Li^+ способствует увеличению степени комплексообразования Fe (III) в растворе [31]. Возможным объяснением этого может быть различие в активностях входящих в систему ионов в присутствии Li^+ и H^+.

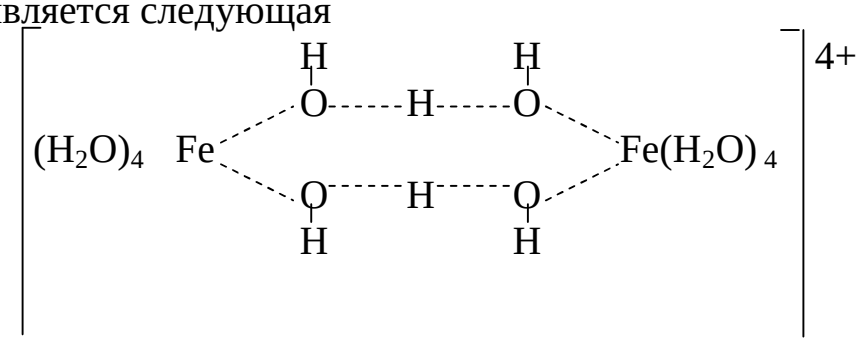
Помимо хлоридных комплексов в кислых растворах Cu (II) и Fe (III) возможно образование гидроксокомплексов. Для меди (II) известны константы устойчивости для комплексов: $Cu(OH)_2$ – lg β_2 = 12,8; $Cu(OH)_3^-$ - lg β_3 = 14,5 и $Cu(OH)_4^{2-}$ – lg β_4 = 15,6 [5]. Основные известные константы устойчивости гидроксокомплексов Fe (III) приведены в таблице А.4. Среди основных гидроксокомплексов Fe (III) можно назвать одноядерные $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ и двуядерные $Fe_2(OH)^{5+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$. Кроме того, возможно образование неравновесных устойчивых полиядерных форм комплексов. Полиядерные частицы обычно формируются из моно – или биядерных комплексов при их старении или при увеличении концентрации ионов Fe (III). Данные процессы подробно изучены в работах [32 - 38]. Согласно [32] процесс полимеризации в системе Fe^{3+}- ClO_4^- можно выразить уравнениями

$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+}+2H_2O \leftrightarrow [Fe_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}+2H_3O^+, \qquad (1.6)$$

$$2[FeOH(H_2O)_5]^{2+} \leftrightarrow [Fe_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}+2H_2O. \qquad (1.7)$$

В солянокислых растворах наблюдается последовательное формирование гидроксильных и хлоридных комплексов Fe (III).

Димерные формы появляются по достижению достаточного количества мономерной формы и при увеличении ионной силы раствора. Согласно работе [32] преобладающей структурой димера является следующая



(1.8)

Во времени комплекс $Fe_2(OH)_2^{4+}$ претерпевает последовательные превращения до образования комплекса состава (1.9)

$$[(H_2O)_5Fe–O–Fe(H_2O)_5]^{4+}. \quad (1.9)$$

Гидролиз растворов Fe (II) во многом схож с гидролизом солей Fe (III). Основным продуктом гидролиза $FeCl_2$ является комплекс $FeOH^+$ с lg β = 9,77 [37]. При увеличении концентрации ионов Fe (II) более 0,06 моль·л$^{-1}$ наблюдается димеризация, основным продуктом которой является Fe_2OH^{3+}.

Как подчеркивалось выше, на производстве также используются медноаммиачные хлоридные растворы. Литературные сведения относительно устойчивости и структуры образующихся в них комплексов меди немногочисленны, можно указать основные работы [39 - 46]. Однозначно, что в подобных растворах образуются достаточно прочные аммиачные комплексы Cu (II). Константы их устойчивости приведены в табл. А.5. Доля хлоридных комплексов ничтожно мала. В литературе отсутствуют сведения о формировании смешанных аммиачно-хлоридных комплексов меди. Аммиак как лиганд представляет собой σ – донор, он стоит в начале спектрохимического ряда и относится к лигандам среднего поля. С медью (II) аммиак образует аквааммины общей формулы $[Cu(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+}$. Относительно величины n в литературе нет единства. В большинстве работ, среди которых [39, 40, 44], подчеркивается, что n имеет значение 4 и максимально 5, то есть может образовываться пентааммин меди (II) $[Cu(NH_3)_5H_2O]^{2+}$. В работе [45] однако предполагается возможность существования комплексов $Cu(NH_3)_6^{2+}$, если соотношение количества молекул NH_3, приходящихся на один ион меди, будет превышать 10. Анионы электролита во многом определяют максимальную координацию аммиака. Для двухосновных или хелатных групп (например, сульфата и оксалата) значение n=5 будет максимальным. Так как ионы хлора не относятся к подобным лигандам, то можно предположить, что координация шести молекул аммиака осуществима. Устойчивость аммиачных комплексов зависит от

ионной силы раствора и температуры, что определяется эмпирическим уравнением [46]

$$\lg \alpha_i = \lg \alpha_i^o + (0{,}008 \pm 0{,}002)I + B(298 - T), \qquad (1.10)$$

где α_i^o - стандартизованная ступенчатая константа устойчивости при $I_{NH_4NO_3} \rightarrow 0$;

B равно 0,013 при T = 283 – 313 K и 0,027 при T = 333 – 371 K.

Структура аквааммина меди (II) октаэдрическая. Причем установлено [16], что молекулы NH_3 занимают преимущественно экваториальные положения. Я. Бьеррумом сделано предположение [40], что в неводных средах тетрааммин меди (II) является плоским, то есть реализуется координационное число 4.

Аммиачные комплексы меди (I) более устойчивы, чем меди (II). Значения констант устойчивости приведены в табл. А.5. Максимальное координационное число Cu (I) по данным [47] составляет 4, а по данным [40] – 2, хотя в этой работе сделаны предположения о возможности существования комплексов Cu (I) с более чем двумя молекулами аммиака. Комплексы Cu (I) очень трудно перестраиваются от линейной структуры до структуры с четырьмя валентными связями. Отсюда сделан вывод [40], что либо тетра-комплексы тетраэдрические, либо имеют конфигурацию с противоположно расположенными двумя прочно и двумя слабо связанными лигандами.

Кроме того в аммиачно – аммонийных растворах возможно образование комплекса $NH_4NH_3^+$ с константой устойчивости 0,15 [48].

1.1.2. Каталитические свойства окислительно-восстановительных систем, образованных комплексами меди и железа. 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 [49-57]. Перенос электрона в жидкой фазе затруднен из-за того, что для любых центральных частиц, отличающихся на единицу заряда, взаимодействие с окружением будет достаточно различным, так что будут получаться неравные значения энергии при переносе электрона. Любая

геометрическая перестройка, сопровождающаяся изменением степени окисления, внесет значительный вклад в энергетику активации процессов переноса электрона. Чаще всего скорость обменной реакции зависит от подвижности лигандов в комплексе и их способности принимать «продуктоподобную» конфигурацию.

Согласно современной квантово-механической теории переноса заряда в полярных средах константа скорости гомогенных внешнесферных окислительно-восстановительных реакций имеет следующий вид [58]

$$K = \frac{\omega_0}{2\pi} \cdot \exp\left[-\frac{W_i}{kT} - \frac{(E_s + \Delta G + W_f - W_i)^2}{4E_s \cdot kT} \right], \qquad (1.11)$$

где ω_0 – эффективная частота диэлектрической релаксации;

χ - коэффициент электронной трансмиссии;

E_s – энергия реорганизации растворителя;

ΔG – свободная стандартная энергия реакции;

W_i и W_f – электростатические энергии приближения ионов к начальному и конечному состояниям. В простейшей модели E_s можно рассчитать на основе хорошо известного выражения Маркуса, а W_i и W_f определяются из электростатического взаимодействия заряженных сфер.

При приближении реагирующих ионов к поверхности металла локальная константа скорости на несколько порядков больше, чем константа скорости для объема раствора. Это связано с каталитическим влиянием поверхности металла на гомогенные реакции переноса электрона.

Скорости обменных редокс реакций сильно зависят от присутствия в растворе тех или иных видов лигандов ионов металлов. Обычно анионы влияют на скорость реакции между катионами через образование мостиков, если имеются лабильные формы комплексов. В этом случае, если мостиком является одноатомный ион (Cl^-, Br^-, I^-), то образуется трехцентровая молекулярная орбиталь, которая состоит из атомных орбиталей ионов металлов и мостика. Вероятность переноса электрона в пределах одной молекулярной орбитали больше, чем вероятность

обмена между изолированными атомными орбиталями окислителя и восстановителя.

Кроме того, присутствие анионов должно способствовать более легкому сближению двух металлоионов. Оно будет более эффективно, если отрицательный ион находится между двумя катионами в переходном состоянии. Процессы переноса электрона в системах Cu^{+}/Cu^{2+} и Fe^{2+}/Fe^{3+}, а также общие аспекты этого вопроса освещены в ранних работах [49, 51, 56, 59-73]. Влияние анионов сложно, что можно проследить по константам скорости обмена электроном *k* при различных температурах (таблица А.6). В работе [25] 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 $Fe^{2+}/FeHal^{2+}$ следуют в ряду $F^{-} > Cl^{-} > Br^{-}$, в таком же порядке увеличивается прочность мостиков Fe^{2+} - Hal^{-} – Fe^{3+}, и уменьшается способность аниона переносить электрон и претерпевать гомолитический разрыв связи [50]. Этот порядок влияния ионов галогена противоположен так называемому «нормальному» порядку, когда скорость восстановления комплексов возрастает с увеличением размера галоген-иона [74]. «Нормальный» порядок, по-видимому, отражает определяющее влияние на скорость электронного переноса энергетического уровня вакантной орбитали, на которую переносится электрон от восстановителя. Для комплексов железа обратный порядок обусловлен уменьшением константы скорости стадии электронного переноса с увеличением размера иона галогена, которое выражено более резко, чем увеличение устойчивости активированного комплекса.

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 [50]. Другим важным обстоятельством, установленным в [60], является увеличение скорости обмена электроном между двумя формами железа при увеличении числа галогенид-ионов в комплексе Fe (III), что наглядно видно на

примере ионов хлора и брома. Электронный и атомный переносы могут быть представлены как

$$FeCl^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow \begin{cases} FeCl^{+} + Fe^{3+} \\ Fe^{2+} + FeCl^{2+}. \end{cases} \qquad (1.12)$$

Сравнение рассчитанных констант скоростей данных реакций с экспериментальными результатами (57,6 моль$^{-1}$·с$^{-1}$) показало, что электронный перенос происходит преимущественно по внутрисферному механизму через образование хлоридного мостика. Однако скорость реакции по этому механизму только в 3 раза больше, чем по механизму внешнесферному или через водные мостики.

Либби в работе [61] была найдена линейная зависимость между каталитическим действием хлорид-ионов на электронный перенос в системе Fe^{2+}/Fe^{3+} и концентрацией ионов хлора. Скорость обмена электроном возрастает с увеличением ионной силы раствора и уменьшением кислотности [59]. Вейсс [72] предположил, что обменная реакция в ферро-ферри-системе катализируется молекулярным кислородом. Однако в работе [59] авторами было установлено превышение скорости реакции обмена электроном над значением, ожидаемым при катализе молекулярным кислородом.

Окислительно-восстановительные реакции в системе Cu^{+}/Cu^{2+} могут протекать по нескольким параллельным путям, в каждом из которых изменение конфигурации и перенос электрона протекают в последовательных стадиях. Для данной системы существуют очень высокие энергетические барьеры, так как медь (II) обычно имеет координационное число 6, а Cu (I) – 4 (или меньше). При сопоставимых содержаниях ионов Cu (I) и Cu (II) в солянокислых растворах равновесный потенциал медного электрода смещается в положительную область, что, по-видимому, можно объяснить участием в потенциалообразовании смешанного комплекса, в котором, по данным работ [75-78] предполагается ускоренный перенос электрона между Cu^{+} и Cu^{2+}. Вследствие ионных взаимодействий наблюдаемая константа скорости $k = 5 \cdot 10^{7}$ моль$^{-1}$·л·с$^{-1}$, которая, очевидно, относится к внутреннему переносу

электрона в комплексе $Cu_2Cl_5^{2-}$, а не к непосредственному переносу между гидратированными Cu^+ и Cu^{2+} [75]. Связующий ион хлора одновременно входит в координационные сферы Cu^+ и Cu^{2+} за счет чего увеличивается вероятность переноса электрона по сравнению с изолированными ионами.

Комплексы для выполнения каталитических функций должны быть достаточно лабильными. Медленность образования и разрушения комплексных связей является неблагоприятным фактором для проявления катализа металлокомплексом [79]. Координация, играющая существенную роль в активировании процесса, может, с другой стороны, служить и причиной нежелательных явлений. 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) [3, 80-86]. 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 [32, 80] показано, что изучаемая реакция ускоряется при замене Cl^- на Br^- и при насыщении координационной сферы Fe (III) галогенид-ионами. Для каталитических комплексов меди авторы [85, 86] показали, что степень увеличения общей скорости процесса определяется формой галогенидного [85] или аммиачного [86] комплекса меди (II) в системе.

Во многих окислительно-восстановительных реакциях обмен электрона происходит через образование неустойчивых полиядерных комплексов, распадающихся сразу же после акта передачи электрона. Если лимитирующей стадией является распад комплекса, то его можно в течение определенного времени наблюдать в растворе [79, 87]. Выше упоминался подобный комплекс $Cu_2Cl_5^{2-}$.

У многоядерных комплексов меди проявляются каталитические свойства в разнообразных реакциях, в том числе и в процессах меднения [88, 89] и растворения меди [90]. Относительно формы гетероядерного хлоридного комплекса Cu (II) и (I) в литературе нет единого мнения. Авторы [75] считают, что

преимущественной формой является комплекс $Cu_2Cl_5^{2-}$, имеющий симметричную форму с хлоридным мостиком. В работах [76-78] спектрофотометрически доказано, что гетеровалентный комплекс находится в форме нейтрального $Cu(CuCl_3)$ с линейной структурой [Cl – Cu^{2+} – Cl – Cu^{+}– Cl]. Данный симметричный комплекс рассматривается как результат бимолекулярного соединения комплексов $CuCl_2^-$ и $CuCl^+$, когда положения хлорид-ионов не сдвигаются по сравнению с начальными относительно ионов меди. Электронно-обменное взаимодействие более вероятно для симметричных форм, чем для комплексов с более низкой симметрией. При более высоких концентрациях ионов хлора авторы предполагают существование комплексов с большей координацией Cl^--ионов, но по-прежнему содержащих один ион Cu (I) и один Cu (II). Это было подтверждено в работе [91] при регистрации комплекса $Cu_2Cl_7^{4-}$ (β = 1,81).

Авторами [92-96] показано, что возможно усиление действия комплексов Cu (II) и Fe (III) как катализаторов при их совместном присутствии в растворе, то есть проявление синергизма гомогенных катализаторов. Особенно интересны в этом плане работы В.А. Голодова и сотрудников [92, 95, 96]. С использованием методов спектрофотометрии и ЭПР ими доказано, что в солянокислом растворе возможно образование гетероядерного комплекса $(CuClFe)Cl_{j-1}^{5-j}$ и найдено значение константы устойчивости β=10. Наличие синергизма авторы объясняют перераспределением электронной плотности в переходном состоянии, то есть комплексе $(CuClFe)Cl_{j-1}^{5-j}$. Основным его видом является $(CuClFe)Cl_2^{2+}$, образующийся по реакции

$$CuCl^+ + FeCl_2^+ \leftrightarrow (CuClFe)Cl_2^{2+}. \qquad (1.13)$$

1.1.3. Влияние неводного растворителя на процесс комплексообразования ионов меди и железа. Неводный компонент может изменить состав, структуру комплекса, его устойчивость, а также общую скорость реакции и ее механизм. Кроме того, он может играть роль катализатора процесса. Таким изменениям способствуют многие физико-химические

характеристики органических растворителей: их диэлектрическая проницаемость, полярность молекулы, сродство к воде, кислотные свойства, донорная и акцепторная способности. Общие проблемы сольвации и комплексообразования в неводных и водно-органических средах рассмотрены в работах [97-107]. Зависимость устойчивости комплексного соединения от состава смеси растворителей можно часто предсказать, опираясь на какое-либо свойство неводного растворителя, например, его диэлектрическую проницаемость ε. Увеличение концентрации неводного компонента в смеси вызывает обычно уменьшение ε, следовательно, увеличение устойчивости комплексов в результате более сильной ассоциации заряженных частиц. Растворитель также вносит существенные коррективы не только в абсолютные значения констант устойчивости комплексов, но и в характер их изменения с составом растворителя.

Иногда значительное ускорение каталитической реакции при употреблении смешанных растворителей в качестве реакционной среды ошибочно приписывают изменениям диэлектрической проницаемости. Однако из-за различия в донорных свойствах применяемых растворителей в таких случаях чаще всего происходят существенные изменения в координационной сфере катализатора или реагентов, что ведет к изменению каталитической активности, то есть проявлению типичного активирования [97, 98, 100, 105]. Очень часто для характеристики органического растворителя используют такое его молекулярное свойство как донорное число *DN* [97, 98, 100]. Величина донорной способности по Гутману – это теплота сольватации хлорида сурьмы (V) различными растворителями

$$DN_{SbCl_5} = -\Delta H_{D_{SbCl_5}}. \qquad (1.14)$$

DN характеризует общую величину взаимодействия с акцепторной молекулой, включая вклады диполь-дипольного, диполь-ионного взаимодействий и эффекта связи.

Исследование комплексов Cu (II) и Fe (III) в смешанных водно-органических растворителях актуально в плане выявления влияния природы и концентрации неводного компонента на их состав, устойчивость и через эти свойства – изменения кинетических

параметров реакции. В технологических процессах самопроизвольного и анодного растворения меди используется ограниченное число неводных растворителей, среди которых спирты, ацетон, ацетонитрил, ДМФА, ДМСО, амины и некоторые другие. В зависимости от условий эти неводные компоненты могут вступать в комплекс с металлоионом сами, но могут, в определенных условиях, способствовать комплексообразованию Cu (II) и Fe (III) с другими неорганическими лигандами, например, ионами галогенов. Общий подход к комплексообразованию в подобных системах выражен в работе [108]. В ней методом ЭПР изучено влияние среды на комплексообразование в системе $CuCl_2$ – Cl^-, в которой реализуется равновесие

$$[CuCl_nX_{6-n}]^{2-n} + m\,Cl^- \leftrightarrow [CuCl_{n+m}X_{6-n-m}]^{2-n-m} + m\,X, \qquad (1.15)$$

где X – органический растворитель или фрагмент его молекулы, а $n + m = 6$.

Увеличение концентрации $CuCl_2$ и HCl в любых средах смещает равновесие вправо за счет повышения концентрации ионов хлора. Тот же эффект достигается без роста C_{Cl^-} при переходе от водных растворов к водно-органическим и органическим средам, так как вытеснение менее полярных молекул органических веществ из координационной сферы Cu^{2+} ионами Cl^- происходит легче, чем сильно полярных молекул воды.

Примеры подобного комплексообразования наблюдали авторы работ [109, 110] в водно-ацетоновых и безводных ацетоновых хлоридсодержащих растворах. Методом катионообменной хроматографии установлены [109] значения констант устойчивости комплексов $CuCl^+$ и $CuCl_2$ в растворах, имеющих различную концентрацию ацетона. В водно-ацетоновых смесях устойчивость комплексов $CuCl_j^{2-j}$ повышается незначительно и нелинейно зависит от концентрации ацетона, однако в безводных ацетоновых растворах [110] устойчивость комплексов Cu (II)–Cl^- резко возрастает: $\lg \beta_1 = 8{,}4$; $\lg \beta_2 = 14{,}5$; $\lg \beta_3 = 19{,}9$; $\lg \beta_4 = 21{,}5$.

В работах [111, 112] изучено комплексообразование меди (II) с ацетоном в смешанном водно-органическом растворе. Предполагается, что при нагревании до 90 °C происходит образование хелатных комплексов меди.

Ацетонитрил CH_3CN (AN) – растворитель, имеющий относительно высокую диэлектрическую проницаемость (36,02). Благодаря значению *DN* = 14,1 [100] (ниже, чем у воды) ацетонитрил способствует координации лигандов различных типов. AN и сам может выступать в роли лиганда. Так, например, из ионов меди в двух степенях окисления он координируется Cu^{+}, но не координируется Cu^{2+} [113-116], в результате этого стабилизируется низшая степень окисления. По мере роста концентрации AN образуются сольваты от $CuAN^{+}$ до $Cu(AN)_4^{+}$ [117].

В хлоридсодержащем растворе ион Cu^{2+} может образовывать смешанные комплексы с Cl^{-} и AN типа $[CuCl_iAN_{4-i}]^{2-i}$, причем в безводном ацетонитриле известны координационные формы $CuCl^{+}$ ($\lg \beta_1 = 9,7$), $CuCl_2$ ($\lg \beta_2 = 7,2$), $CuCl_3^{-}$ ($\lg \beta_3 = 7,1$) и $CuCl_4^{2-}$ ($\lg \beta_4 = 3,7$) [100]. Приведенные константы устойчивости на несколько порядков выше, чем в воде. С увеличением концентрации $CuCl_2$ возможно полиядерное строение комплексов [100, 118] типа $Cu_2Cl_4(AN)_2$ или $Cu_3Cl_6(AN)_3$.

К рассматриваемой категории диполярных апротонных растворителей относятся также диметилформамид (DMF) и диметилсульфоксид (DMSO). DMF обладает высокой диэлектрической постоянной (ε = 36,71) и *DN* = 27 [100]. В его среде ионы Cu^{2+} способны образовывать комплексы $CuCl^{+}$ и $CuCl_3^{-}$, высшее координационное число 4 по хлору не зарегистрировано. Для растворов $CuCl_2$ отчетливо выражено аутокомплексообразование нейтрального комплекса $CuCl_2$ по реакции

$$2\ CuCl_2 + 4\ DMF \leftrightarrow [CuCl\ DMF)_3]^{+} + [CuCl_3\ DMF)]^{-} \qquad (1.16)$$

Данная реакция и приводит к тому, что комплекс $CuCl_2$ практически не регистрируется в растворе [100].

DMSO является сильным донорным растворителем. Его характеристики: ε = 46,68); *DN* = 29,8 [100]. DMSO с большинством катионов металлов образует комплексы с координационным числом 6. Обмен на ионы галогенов, в том числе и хлорид-ион, осуществляется гораздо труднее, чем, например, в ацетонитриле. Галогениды многих металлов в растворах DMSO ионизируются, в

результате чего не происходит образования соответствующих галогенидных комплексных анионов. Это характерно для Fe (III) [100]

$$FeCl_3 + 6\ DMSO \leftrightarrow [Fe(DMSO)_6]^{3+} + 3Cl^-. \qquad (1.17)$$

Частичная ионизация также происходит у галогенидных комплексов Cu (II), так, например, по данным [100] для меди (II) в среде DMSO известны только два низших комплекса $CuCl^+$ и $CuCl_2$. Причем координационное число Cu (II) меняется от 6 в $[Cu(DMSO)_6]^{2+}$ до 4 в $[Cu(DMSO)_3Cl]^+$ и $[Cu(DMSO)_2Cl_2]$. Выводам о сильной ионизации меди, в результате которой в DMSO не образуются хлорокупраты (II), противоречат даные работы [119], в которой спектрофотометрически и калориметрически изучено комплексообразование Cu^{2+} и Cl^- -ионов в среде DMSO и найдены значения констант устойчивости для комплексов: $CuCl^+$ $\lg \beta_1 = 4{,}11$; $CuCl_2$ $\lg \beta_2 = 2{,}45$; $CuCl_3^-$ $\lg \beta_3 = 2{,}29$; $CuCl_4^{2-}$ $\lg \beta_4 = 0{,}79$.

В общем случае устойчивость комплексов металл-лиганд зависит как от устойчивости сольватов ионов металла, так и сольватов лиганда. При образовании комплекса должна произойти десольватация не только иона металла, но и лиганда. Из-за сильной склонности к образованию водородной связи вода способна сольватировать галогенид-ионы. Стабильность таких сольватов уменьшается в ряду $Cl^- > Br^- > I^-$, то есть симбатно с уменьшением электроотрицательности и увеличением радиуса аниона. В водных растворах сольватация хлорид-ионов ослабляет взаимодействие металл-галогенид тем больше, чем сильнее сольватирован анион. В этом и причина низкой устойчивости хлоридных комплексов. Апротонные растворители AN, ацетон и DMSO практически не сольватируют ионы галогенов [98]. Следовательно, ряд устойчивости комплексов $CuHal_j^{2-j}$ в среде данных растворителей будет определяться величиной сродства между медью (II) и Hal^-. Отсюда устойчивость комплексов будет согласовываться с рядом $Cl^- > Br^- > I^-$.

Спирты относятся к протонным растворителям с сильными донорными свойствами. Значения констант устойчивости комплексов $CuHal_j^{2-j}$ уменьшаются при увеличении диэлектрической проницаемости среды в ряду растворителей этанол

– метанол – вода [120]. В данных средах образуются все четыре комплекса меди (II). Для метанольного раствора в работе [121] найдены следующие константы устойчивости комплексов $CuCl_j^{2-j}$: $\beta_1 = 2{,}8\cdot10^2$; $\beta_2 = 1{,}6\cdot10^4$; $\beta_3 = 2{,}3\cdot10^5$; $\beta_4 = 4{,}5\cdot10^5$ и комплексов $CuBr_j^{2-j}$: $\beta_1 = 5{,}2\cdot10^3$; $\beta_2 = 3{,}9\cdot10^5$; $\beta_3 = 2\cdot10^6$; $\beta_4 = 2{,}1\cdot10^6$. Сделаны выводы о том, что комплекс $CuCl_4^{2-}$ имеет в растворе плоско-квадратную структуру, а $CuBr_4^{2-}$ - тетраэдрическую конфигурацию.

Свойства $FeCl_3$ как комплекса изучены в ряде водно-органических растворителей и неводных средах в работах [122, 123]. Показано, что главным свойством комплексов железа (III) является их полимеризация в ряде растворителей, при этом концентрация мономера зависит как от диэлектрической проницаемости, так и от донорных свойств неводного компонента.

Отдельного рассмотрения заслуживают комплексы меди (II) с аминами. В предыдущем пункте были охарактеризованы аммиачные комплексы Cu (II) в водных растворах. Свойства данных комплексов изменяются при замене растворителя на неводный и при введении амина во внутреннюю координационную сферу металлоиона. Согласно [39] реакции комплексообразования в водном растворе протекают по схеме

$$[Cu(H_2O)]^{2+} + nNH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+} + nH_2O. \qquad (1.18)$$

В смешанном водно-органическом растворителе уменьшается концентрация воды, что должно вызвать увеличение устойчивости комплекса за счет смещения вправо равновесия реакции (1.18) – так называемый, фактор разбавления. Как видно из табл. А.7, с увеличением содержания изопропанола до мольной доли 0,5 устойчивость медноаммиачных комплексов растет.

Как показано в работе [124], в водных растворах ацетона наблюдается заметное увеличение устойчивости аммиачных комплексов Cu (II), особенно на первой ступени комплексообразования.

В водных растворах DMSO устойчивость диаммиачных комплексов не зависит от состава растворителя, а устойчивость монолигандного комплекса изменяется экстремально с максимумом в области 0,3 –0,5 мол. д. DMSO. Можно полагать, что это является

результатом действия двух факторов противоположной направленности. С одной стороны, более слабая сольватация аммиака диметилсульфоксидом по сравнению с водой должна способствовать упрочнению их комплексов с Cu (II) при увеличении концентрации DMSO. Однако увеличение устойчивости сольватокомплексов центрального иона с DMSO дает противоположный вклад в смещение равновесия комплексообразования [124]. Соответствующие константы устойчивости приведены в таблицах А.8 и А.9.

Кроме аммиака в роли лигандов меди (II) могут выступать другие амины. Наличие неподеленной электронной пары на атоме азота обусловливает донорные свойства аммиака и органических аминов. В большинстве случаев донорные свойства аминов по отношению к протону и ионами металлов симбатны. Согласно значениям pK_a [99], увеличение основности аминов в воде происходит в рядах: NH_3 (4,75) < $N(CH_3)_3$ (4,2) < NH_2CH_3 (3,38) < $NH(CH_3)_2$ (3,23);

NH_3 (4,75) < $NH_2C_2H_5$ (3,37) < $N(C_2H_5)_3$ (3,313) < $NH(C_2H_5)_2$ (3,07).

Данные [99] по основности аминов в газовой фазе указывают на монотонное возрастание сродства к протону. В водной среде этот правильный порядок нарушается. Увеличение основности аминов с введением в аммиак первых двух алкильных групп объясняется их положительным индуктивным эффектом. Снижение же основности при введении третьей алкильной группы связывают со снижением энергии сольватации ониевого иона водой и уменьшением числа атомов водорода в сопряженном катионе, которые способны образовывать устойчивые водородные связи с водой. В неводных средах протон-акцепторная способность аминов увеличивается в их ряду: первичный < вторичный < третичный.

Подвижность аминов в координационной сфере Cu (II) определяется их дентатностью, размерами и способами координации к центральному иону. Из-за больших стерических затруднений около металлоиона не могут координироваться 4 молекулы третичных аминов с крупными алкильными радикалами, чтобы быть прочно с ним связанными. Поэтому одна или две молекулы амина замещаются галогенид-ионами-лигандами со

сравнительно низкой донорной способностью [98, 125]. В образующемся таким образом смешанном комплексе подвижность координационной сферы больше не наблюдается. Поэтому вероятность образования смешанных амино-галогенидных комплексов металлов достаточно высока особенно при наличии крупных молекул аминов.

Амины, блокирующие все места в координационной сфере металла могут подавлять его каталитический эффект. Например, каталитическая активность Cu (II) практически исчезает, когда этилендиамин занимает более двух координационных мест [79].

В неводных средах амины могут окисляться комплексами меди. В работе [126] показано, что окисление аминов системой $CuCl_2 – CH_3CN – O_2$ уменьшается в ряду третичный > вторичный > первичный амин. Лимитирующей стадией является внешнесферный одноэлектронный перенос. Введение ацетонитрила в водный раствор способствует понижению координационного числа Cu (II) в этилендиаминовых комплексах [127].

1.2. Закономерности химического растворения меди

1.2.1. Роль низковалентных ионов меди при ее растворении. В литературе описано много случаев повышения скорости редокси-процессов в присутствии ионов, обладающих переменной валентностью. Причину этого авторы склонны видеть в каталитическом характере их действия. Так, П. Бончевым в работе [79] отмечалось, что в большом числе реакций, катализируемых переходными металлоионами, катализ осуществляется за счет непрерывных переходов катализатора из одной степени окисления в другую и обратно.

Влияние подобных металлоионов на скорость растворения металлов изучено слабее. При растворении ряда металлов решающим этапом является их деполяризация, то есть отвод электронов с поверхности металла. Другие стадии (например, комплексообразование), в основном идут быстро, без кинетических осложнений. Действие кислорода, воспринимающего электрон, обычно сопровождается кинетическими трудностями, но ионы

металлов с переменной валентностью, изменяя ее, могут существенно облегчить процесс деполяризации. Такими ионами являются ионы Cu^+. Они облегчают деполяризацию различных металлов, в том числе и металлической меди.

Растворение меди представляет собой совокупность нескольких электрохимических реакций, протекающих с образованием низковалентных частиц Cu^+. Механизм ионизации Cu в некомплексных электролитах подробно изучен в работах В.В. Лосева и А.И. Молодова [128-138]. При обычном электрохимическом механизме (ЭХМ) на поверхности металлов протекают две сопряженные реакции

$$M \rightarrow M^{2+} + 2\bar{e}, \qquad (1.19)$$

$$O + \bar{e} \rightarrow O^-. \qquad (1.20)$$

Иначе обстоит дело, если металл ионизируется стадийно, например, Cu, In, Tl, Bi, Fe. В этом случае осуществляется каталитический механизм (КМ) растворения. Авторы работ [128-138] показали, что он заключается в следующих стадиях

$$M \leftrightarrow M^+ + \bar{e} \qquad (1.21)$$

$$M^+ \leftrightarrow M^{2+} + \bar{e} \qquad (1.22)$$

Низковалентные частицы окисляются в быстрой химической реакции с различными окислителями. В общем виде эту реакцию можно записать как

$$M^+ + Ox \rightarrow M^{2+} + Red. \qquad (1.23)$$

Легкость окисления для Cu^+ объясняется в [139] образованием π-комплекса O_2 и Cu (I).

Таким образом, катализатором выступают ионы M^{2+}, а в рассматриваемом случае Cu^{2+}.

Авторами [128-138] использовались метод меченых атомов и оригинально разработанный способ измерения количества поглощенного кислорода [131], с применением которых удалось определить основные критерии каталитического механизма. Ими являются превышение истинной скорости коррозии над величиной

скорости, найденной из электрохимических измерений, сдвиг стационарного потенциала в отрицательную область от равновесного и эффект автокатализа – увеличение скорости ионизации металла с ростом концентрации ионов Cu^{2+}. Молодовым А.И. было установлено, что подобный КМ наблюдается в присутствии различных окислителей, например, H_2O_2, Ce^{+4} и других. Реакция (1.23) для H_2O_2 может быть записана как

$$2\ Cu^{+} + H_2O_2 + 2\ H_3O^{+} \rightarrow 2\ Cu^{2+} + 4\ H_2O. \qquad (1.24)$$

Частицы Cu^{+} образуются в ходе следующих реакций

$$Cu \leftrightarrow Cu^{+} + e, \qquad (1.25)$$

$$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^{+}, \qquad (1.26)$$

$$Cu + Cu^{2+} \leftrightarrow 2\ Cu^{+}. \qquad (1.27)$$

Высокие скорости реакций, составляющих механизм, определяют его локализацию в тонкой «зоне реакции», которая расположена в объеме раствора внутри диффузионного слоя. Здесь встречаются два потока: Cu^{+} от поверхности металла в объем раствора и окислителя – из объема раствора к поверхности меди.

Детально изучить механизм ионизации металла при образовании низковалентных промежуточных частиц можно, применяя специальные методы исследования. Так, при использовании вращающегося электрода с кольцом (ВДЭК) авторы работ [140-142] определили основные отличия ЭХМ от химического механизма реакции (ХМ). Автокатализ может наблюдаться при малой концентрации низковалентных частиц и в условиях их адсорбции, а также в расплавах и неводных средах, например, в растворах метанола, этанола и ацетонитрила [142]. Методом ВДЭК при изучении сопряженных реакций (1.26) и (1.27) было показано, что при $i_{01} >> i_{02}$ смещение потенциала медного дискового электрода определяется уравнением

$$\Delta E_{Д} = \frac{RT}{F} \ln(C^{S}_{Cu^{+}} / C^{*}_{Cu^{+}}), \qquad (1.28)$$

где C^{S} и C^{*} - концентрации реагента на поверхности медного

электрода и в объеме раствора соответственно.

Ток на кольцевом электроде дается выражением [135]

$$I_R = 2NS_D a_2 C^*_{Cu^{2+}} \cdot \omega^{1/2}, \quad (1.29)$$

где $a_2 = 0{,}62\ F\ D^{2/3}_{Cu^{2+}} \cdot \upsilon^{-1/6}$, (1.30)

υ – кинематическая вязкость жидкости,

S_D – площадь поверхности дискового электрода,

N – коэффициент эффективности ВДЭК.

Потенциал кольцевого электрода при низких скоростях вращения электрода, согласно [135], равен

$$E_R = \frac{RT}{F}\ln\frac{k_1 a_1}{k_2 a_2} + \frac{RT}{F}\ln C^*_{Cu^{2+}}, \quad (1.31)$$

где $a_1 = 0{,}62FD^{2/3}_{Cu^{2+}} \cdot \upsilon^{-1/6}$,

k_1 и k_2 – константы скоростей анодного и катодного процессов реакции

$$Cu - e \underset{k_1}{\overset{k_2}{\longleftrightarrow}} Cu^+. \quad (1.32)$$

При высоких скоростях вращения

$$E_R = \frac{RT}{в F}\ln\frac{a_2}{k_1} + \frac{RT}{2в F}\ln щ + \frac{RT}{в F}\ln C^*_{Cu^{2+}}, \quad (1.33)$$

где $в = -\frac{d\ln j_a}{dз} \cdot \frac{RT}{nF}$,

η – перенапряжение.

При низких скоростях вращения потенциал медного дискового электрода практически совпадает с равновесным потенциалом ($\Delta E_D = 0$), а ток на кольцевом электроде линейно растет с увеличением $\omega^{1/2}$. При высоких скоростях вращения $\Delta E_D < 0$ и имеет отклонение от линейности зависимости I_R - $\omega^{1/2}$. Причиной является более медленное нарастание скорости растворения по сравнению с равновесными условиями. Эти данные позволяют считать, что

растворение меди в неводном растворе, содержащем ионы Cu^{2+}, протекает при слабом перемешивании в равновесных, а при сильном – в неравновесных условиях.

В рассмотренных работах создавались специальные условия, при которых комплексообразование ионов Cu^{2+} сводится к минимуму (разбавленные растворы с фоновым электролитом $NaClO_4$). Однако при включении ионов меди в комплексы их каталитическое действие сохраняется. Такое предположение было высказано в ранних работах И.А. Каковского [143, 144] на примере аммиачных комплексов меди. В аммиачных растворах медь легче меняет свою валентность, чем, например, в сульфатных, и продукт реакции $Cu(NH_3)_2^+$ устойчив и может накапливаться в растворе в заметном количестве. При этом комплекс $Cu(NH_3)_4^{2+}$ легко воспринимает электрон и облегчает деполяризацию металла, одновременно происходит его распад по реакции

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + e \leftrightarrow Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3. \qquad (1.34)$$

Авторы приводят значения E^o = 0,038 В и константы равновесия K_0 = 0,23 для данной реакции.

Таким образом можно сделать предположение, что каковы бы ни были комплексы меди, именно они являются переносчиками электронов между металлом и окислителем и выполняют роль катализатора процесса. Видимо, можно ожидать изменения каталитической активности в зависимости от природы лигандов в комплексах меди (I) и (II).

Самостоятельный интерес представляет изучение окисления ионов меди (I) кислородом воздуха в растворе, то есть стадия регенерации Cu^{2+}- ионов. В аммиачном растворе она протекает интенсивно по реакции [143]

$$2Cu(NH_3)_2^+ + 0{,}5O_2 + H_2O + 4NH_3 \leftrightarrow 2Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-. \qquad (1.35)$$

Реакция окисления Cu (I) до Cu (II) кислородом воздуха в аммиачных растворах является реакцией нулевого порядка по Cu (I) [145]. Увеличить константу скорости реакции можно, увеличив концентрацию аммиака, это свидетельствует об окислении Cu (I) из комплекса $[Cu(NH_3)_2]^+$. В определенном концентрационном интервале

подобный эффект достигается и при увеличении концентрации ионов Cu^{+}. Показано, что скорость окисления Cu (I) практически не зависит от pH раствора.

Для кислой хлоридной среды установлено образование перекиси водорода и гидроперекисных радикалов как промежуточных соединений, так и конечных продуктов реакции. Так в работе [146] обсуждается механизм растворения меди в концентрированных солянокислых растворах. Авторы предложили суммарное уравнение окисления в виде

$$2\,CuCl_4^{3-} + 2\,H^{+} + O_2 \rightarrow 2CuCl_3^{-} + H_2O_2 + 2Cl^{-}. \qquad (1.36)$$

Порядки реакции по кислороду – 1, по $CuCl_4^{3-}$ - 2. Этому противоречат данные работ [147-150], в которых найден первый порядок процесса окисления по Cu^{+}. Предполагаются следующие стадии цепного механизма

$$Cu^{+} + O_2 + H^{+} \leftrightarrow Cu^{2+} + HO_2^{\bullet} \qquad (1.37)$$

$$Cu^{+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Cu^{2+} + HO_2^{-} \qquad (1.38)$$

$$HO_2^{-} + H^{+} \leftrightarrow H_2O_2 \qquad (1.39)$$

$$Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + OH^{-} + OH^{\bullet} \qquad (1.40)$$

$$Cu^{+} + OH^{\bullet} \rightarrow Cu^{2+} + OH^{-}. \qquad (1.41)$$

Установлено, что реакция ускоряется в присутствии ионов H^{+} и ингибируется при увеличении концентрации ионов Cl^{-} и Cu^{2+}. Этим результатам противоречат данные работы [149], в которой показано, что скорость окисления хлоридных комплексов Cu (I) тем выше, чем больше в них лигандов. В реакцию с кислородом вступает комплекс $CuCl_4^{3-}$, а $CuCl_3^{-}$ и $CuCl_2^{-}$ неактивны. Сравнение реакций окисления Cu^{+} кислородом и H_2O_2 [151] показывает, что в обоих случаях H^{+} и OH^{-} не участвуют в окислении Cu^{+}.

При достаточно высокой концентрации растворов CuCl + NaCl и интенсивном их аэрировании при 60 °C происходит окисление меди (I) с образованием малорастворимого соединения состава

$3Cu(OH_2)\cdot CuCl_2$ [152].

1.2.2. Механизм растворения меди в растворах различного состава. Самопроизвольная ионизация меди усложняется при введении в раствор галогенид-ионов. Их действие определяется концентрацией, природой среды и другими реакционными условиями. Не меняя ЭХМ ионизации меди [153], ионы Hal^- могут активизировать ХМ, например, с образованием поверхностных соединений.

Растворение меди в растворах $CuCl_2$ протекает по реакции первого порядка относительно суммы Cu^{2+} и $CuCl^+$ с энергией активации 37,5 [151] или 32 кДж·моль$^{-1}$ [154]. Скорость растворения меди растет с концентрацией HCl лишь до 1,5 моль·л$^{-1}$, она также увеличивается в присутствии $CuCl_2$ и ионов хлора (добавка NaCl). Кроме того, введение $CuCl_2$ ликвидирует индукционный период в процессе растворения. Показано [151], что на поверхности меди формируется слой CuCl по реакции

$$Cu + CuCl_2 \rightarrow 2CuCl. \qquad (1.42)$$

Скорость реакции в зависимости от концентрации хлорид-ионов лимитируется либо скоростью образования CuCl (при $C_{Cl^-} < 0{,}09$ моль $\cdot$ л$^{-1}$), либо ее растворением (при $C_{Cl^-} > 0{,}09$ моль $\cdot$ л$^{-1}$) [155], то есть каждой концентрации Cl^--иона соответствуют свои кинетические условия, определяемые реакциями репропорционирования (РПП) или диспропорционирования (ДПП).

Большое число работ, посвященных изучению ионизации меди в растворах $CuCl_2$, принадлежат школе физико-химиков под руководством В.Н. Флерова [156-166]. Авторами показано, что процесс растворения меди в концентрированных растворах $CuCl_2$ и $FeCl_3$ протекает по ЭХМ и состоит из сопряженных стадий: анодной–окисления меди с конечным образованием комплексных ионов $CuCl_3^{2-}$ и катодной – восстановления ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} до, соответственно, Fe^{2+}, либо Cu^+ в виде $CuCl_3^{2-}$. Интермедиаты $CuCl_3^{2-}$ постепенно окисляются до комплексных ионов Cu (II). Растворение меди в растворах $CuCl_2$ и (или) $FeCl_3$ протекает с диффузионным катодным контролем, о чем свидетельствует сильное ускорение травления при перемешивании раствора и

близость компромиссного потенциала ионизирующейся меди к равновесному потенциалу анодного превращения. Для анодной полуреакции ионизации меди был установлен активационный контроль в сернокислом электролите [167] и диффузионный – в солянокислом. В более поздних работах [168, 169] эти результаты подтверждаются.

Перемешивание в большой степени ускоряет процесс травления меди. Данные работ [162, 165, 166] показывают, что во всех травильных растворах, за исключением медноаммиачных, растворение протекает с диффузионными ограничениями. В растворах $FeCl_3$ без добавок галоидов ионизация Cu переходит в область смешанной кинетики (рис. 1.1).

Процесс растворения меди в железохлоридном растворе описывается уравнениями [166]

$$Cu+FeCl_3+KCl \rightarrow K_2CuCl_3+FeCl_2 \text{–собственно растворение,} \qquad (1.43)$$

$$K_2CuCl_3+FeCl_3 \rightarrow CuCl_2+FeCl_2+2\,KCl \text{ – в объеме раствора,} \qquad (1.44)$$

$$Cu + 2FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + 2FeCl_2 \text{ - суммарно.} \qquad (1.45)$$

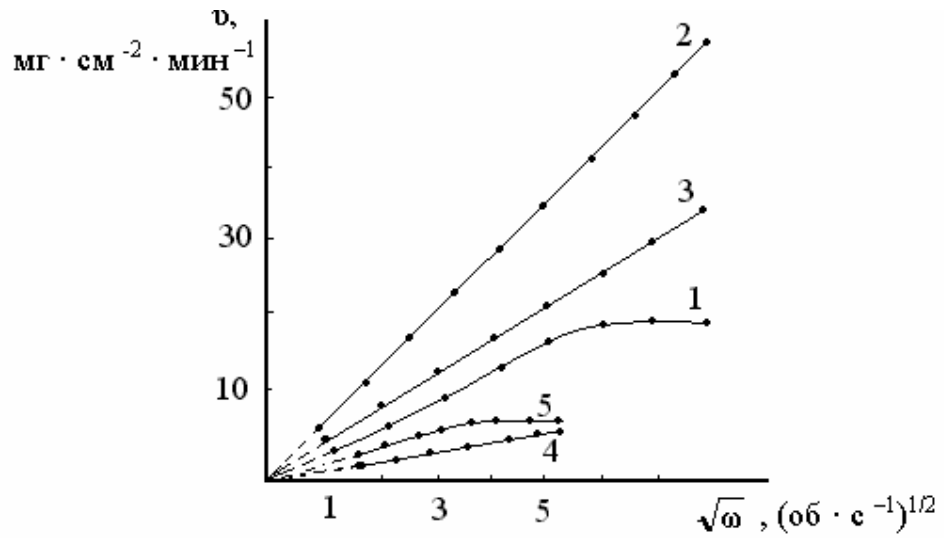


Рис. 1.1. Зависимость скорости растворения меди от скорости вращения медного дискового электрода в растворах, моль·л$^{-1}$: 1 – 2 $FeCl_3$; 2 – 2 $FeCl_3$ + 1,5 KCl; 3 – 2 $CuCl_2$ + 1,5 KCl; 4, 5 – 0,5 $CuCl_2$ + 3 NH_4OH + 1,5 NH_4Cl: pH 7,3 (4); pH 9,25 (5)

В меднохлоридных растворах соответственно применимо уравнение реакции ионизации

$$Cu + CuCl_2 + 4\,KCl \rightarrow 2\,K_2CuCl_3. \qquad (1.46)$$

Более низкая скорость растворения меди в растворах $CuCl_2$ связывается авторами [154-166] с более быстрым формированием поверхностной пленки CuCl. Мнения относительно механизма ее удаления различаются. Так в работе [154] основная роль приписывается прямому окислению CuCl. Авторы же работ [155-166] считают, что удаление с меди пленки CuCl может происходить только путем ее растворения без прямого окисления, в отличие от растворов $FeCl_3$. Количество образующейся пленки CuCl в пересчете на равномерное покрытие поверхности достигает 2000 монослоев, однако, результаты [161, 165, 166] показывают, что она распределена по поверхности неравномерно, в виде отдельных доменов.

Растворимость CuCl, образующей в хлоридных растворах купрахлоридные комплексы, сильно зависит от концентрации свободных ионов хлора и вида катиона, с которым Cl^- вводились в раствор [157, 160, 161, 163, 165].

В противовес выше рассмотренному мнению, согласно которому общая скорость процесса растворения меди в растворах $CuCl_2$ и $FeCl_3$ определяется скоростью удаления CuCl, существует мнение [170] об ограничивающей роли реакции регенерирования катализатора. Данная реакция осуществляется в растворе при окислении кислородом хлоридных комплексов Cu (I). Методом поглощенного кислорода авторы [170] показали, что константа скорости реакции окисления $CuCl_j^{1-j}$ кислородом мало зависит от состава раствора и в среднем равна $6{,}2\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$. Факторами, в некоторой степени определяющими скорость окисления комплексов Cu (I) и общую скорость процесса, являются концентрация $CuCl_2$ и вид хлоридной добавки. Это иллюстрируется табл. А.10 и А.11.

При всей ценности исследований [156-166] все же необходимо отметить их ограниченность только изучением процессов фазообразования на поверхности меди. Авторы даже не пытались связать наблюдаемые изменения скорости ионизации меди с процессами комплексообразования ионов Cu (II) и Fe (III) в

растворе, например, через изменение окислительно - восстановительного потенциала пар Fe^{3+}/ Fe^{2+} или Cu^{2+}/ Cu^{+}, как это сделано в работах [171, 172].

Данные о влиянии вида комплексных частиц Fe (III) на растворение меди в литературе крайне ограничены. С этой точки зрения интересны выводы ранних исследований [171, 172], 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

$$Fe^{3+} < FeOH^{2+} < FeCl_2^{+} < FeCl^{2+},$$

при условии, что молекулы $FeCl_3$ неактивны. А дальнейшее уменьшение скорости объясняется [163] 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 [173] реакция

$$Fe^{3+} + Cu^{+} \leftrightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+} \qquad (1.47)$$

является обратимой. Она описывается кинетическим уравнением первого порядка по каждому иону металла и обратно пропорциональной зависимостью от C_{H^+}. В перхлоратной среде, где ионы не образуют комплексов механизм данной реакции может быть выражен уравнениями

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \leftrightarrow [(H_2O)_5FeOH]^{2+} + H^{+}, \qquad (1.48)$$

$$[(H_2O)_5FeOH]^{2+} + Cu^{+}_{aq} \rightarrow [Fe(OH)Cu(H_2O)_n]^{3+}, \qquad (1.49)$$

$$[Fe(OH)Cu(H_2O)_n]^{3+} \rightarrow Fe^{2+}_{aq} + CuOH^{+} \qquad (1.50)$$

$$\uparrow\downarrow$$

$$Cu^{2+}_{aq} + OH^{-}.$$

Если в растворе содержатся ионы хлора, то механизм окисления изменяется. В кинетическое уравнение добавляется

концентрация ионов хлора во второй степени [174, 175]. Энергия активации реакции порядка 86,4 кДж · моль$^{-1}$. Так как реакция (1.47) является равновесной, то становится возможным окисление Fe (II) ионами меди (II), либо окисление Fe (II) кислородом воздуха, катализируемое ионами меди (II) [174, 176-178]. В ходе данных реакций происходит регенерирование ионов Fe (III). Связывание в комплекс ионов меди (I) и железа (III) увеличивает константу равновесия (1.47) на несколько порядков. Термодинамический потенциал ΔG^{o}_{298} и константы равновесия приведены в табл. А.12 приложения (по данным [5, 176, 179]).

Отдельно остановимся на процессе растворения меди в хлорид-содержащих медноаммиачных растворах. Аналогично солянокислым средам скоростьопределяющей реакцией процесса автокаталитического растворения меди в кислородсодержащих растворах является реакция восстановления Cu^{2+} до Cu^{+} [180-182], которую можно записать для комплексных ионов в виде

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + Cu \leftrightarrow 2Cu(NH_3)_2^{+}. \qquad (1.51)$$

В последующем протекает окисление $Cu(NH_3)_2^{+}$ кислородом воздуха и связывание Cu^{2+} в аммиачный комплекс.

В работе [180] зафиксировано изменение характера контролирующей стадии реакции в зависимости от pH. В среде, близкой к нейтральной, наблюдается смешанный анодно-катодный контроль. В медноаммиачных растворах диффузионный контроль процесса по отводу продуктов реакции наблюдается только при pH 7,3, а с увеличением pH переходит в область смешанной кинетики. Скорость процесса, таким образом, одновременно определяется затрудненностью диффузионного отвода продуктов травления от поверхности меди в объем раствора и замедленностью гомогенной химической реакции распада комплекса $Cu(NH_3)_4^{2+}$ до реактивного комплекса $Cu(NH_3)_3^{2+}$, а при сильном перемешивании и подводом окислителя к реакционной поверхности [183-185]. На рис. 1.1 приведены кривые 4, 5, отвечающие ионизации в медноаммиачных растворах при различных pH [165].

Изменение содержания свободного аммиака в реакционной зоне приводит к экстремальной зависимости от потенциала сопряженных

катодной и анодной стадий процесса. Максимальная скорость травления меди отмечается в сравнительно узком интервале pH раствора. В растворах с pH>9, когда увеличивается содержание свободного аммиака, затрудняется катодная стадия процесса травления [166]. По данным работы [182] скорость растворения меди растет с увеличением концентрации NH_3 до 7 моль·л$^{-1}$ и далее не меняется. Стадии реагирования аммиакатного комплекса $Cu(NH_3)_4^{2+}$ с медью предшествует химическая стадия его частичного распада с образованием коррозионно-активного иона $Cu(NH_3)_3^{2+}$ [166, 183]

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \leftrightarrow Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3. \quad (1.52)$$

Избыток свободного аммиака в системе тормозит эту стадию. В растворах с pH<8 катодная стадия травления облегчается, но зато значительно затрудняется его анодная стадия

$$Cu + 2NH_3 - \bar{e} \rightarrow Cu(NH_3)_2^{+}. \quad (1.53)$$

Ионы меди (I) в медноаммиачных растворах быстро реагируют с кислородом по суммарному уравнению [166]

$$2Cu(NH_3)_2Cl + 0{,}5O_2 + 2NH_4Cl + 2NH_3 \rightarrow 2Cu(NH_3)_4Cl_2 + H_2O. \quad (1.54)$$

В данном процессе принимают участие ионы аммония. Зависимость скорости растворения меди от концентрации $(NH_4)_2SO_4$ в растворе проходит через максимум в области его концентрации 0,5 – 1,0 моль · л$^{-1}$ [182]. В отсутствие соли аммония скорость растворения пренебрежимо мала.

Подобно растворению меди в солянокислых растворах в медноаммиачных системах на поверхности меди также формируется твердофазная пленка. Количество поверхностной пленки во многом определяется введением добавок ионов галогенов (таблица А. 13 Приложения). Для сравнения приведены кислые и щелочные растворы $CuCl_2$. Несомненно, что образующиеся пленки Cu_2O и CuCl являются соединениями переменного состава, включающими как катионы, так и анионы фона [186].

Целесообразно также рассмотреть ионизацию меди в растворах пероксодисульфатов, так как подобные процессы широко используются на практике, чаще всего в растворе присутствует соль

$(NH_4)_2S_2O_8$ с добавкой H_2SO_4. Суммарная реакция травления меди может быть описана уравнением

$$Cu + (NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4. \quad (1.55)$$

Растворение в персульфатных растворах обычно протекает с меньшей скоростью, чем, например, в растворах $FeCl_3$. Однако это не связано с низкой окислительной силой иона $S_2O_8^{2-}$, стандартный потенциал превращения которого составляет 2,01 В. Понижение скорости связано с тем, что процесс реагирования иона $S_2O_8^{2-}$ протекает с каталитическим контролем [166, 187], а не с диффузионным, как это утверждалось в более ранней работе [188]. С повышением температуры реакция растворения меди переходит в область диффузионной кинетики [187]. Энергия активации растворения уменьшается с ростом концентрации $(NH_4)_2S_2O_8$. Многочисленные экспериментальные данные объяснены авторами [187] твердофазным механизмом декристаллизации меди через образующуюся пленку Cu_2O – полупроводник *p*-типа. В данном случае катодная и анодная стадии процесса пространственно разделяются. А именно: катодная стадия – восстановление $S_2O_8^{2-}$ - будет происходить на границе пленка Cu_2O – раствор. Анодная стадия – окисление меди до ионов меди (I) – на границе металл – пленка Cu_2O. По результатам работ [166, 187] через пленку мигрируют ионы Cu (I) по катионным вакансиям, образующимся при внедрении ионов Cu (II), вместо Cu (I) в кристаллическую решетку пленки.

С наружной стороны пленка Cu_2O постоянно возобновляется, а затем растворяется под окисляющим воздействием $S_2O_8^{2-}$ - ионов

$$Cu_2O + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O. \quad (1.56)$$

Переход процесса растворения на твердофазный механизм обусловливает в основном меньшие скорости ионизации меди в пероксодисульфатных растворах.

1.2.3. Закономерности образования и роста пассивирующих слоев на меди при ее химическом растворении. Образующиеся на меди пассивирующие соединения обладают различным типом проводимости: Cu_2O – *p*, а CuCl и CuO – *n*–типом [189, 190]. Движение заряженных частиц в них может осуществляться за счет

миграции и диффузии. Поверхностные слои чаще всего аморфны.

Анионы электролита, особенно Hal^-, могут вызвать активацию металла. Разрушение пассивной пленки может быть результатом проникновения анионов в «поры» пленки, конкурентной адсорбции OH^- и Hal^- - ионов на металле, анионного обмена с ионами O^{2-} и внутренней миграции Hal^- через решетку оксида, пептизации оксидной пленки, проникновения без обмена (по границам зерен) с сильным местным повышением ионной проводимости слоя и сопровождающимся эффектом полировки и др. [191]. Со стороны электролита число внедрившихся анионов будет больше. Относительно «захваченных» анионов существует две противоположных точки зрения [192]: либо анион сохраняет свой заряд и мигрирует как самостоятельная частица, либо полиэдры аниона (NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) замещают собой кислород в сетке оксида меди с образованием оксисоли. Прилегающий к поверхности металла оксид не может быть назван строго стехиометрическим. Обычно валентность металла на границе металл/пленка ниже той степени окисления, с которой металлоион переходит в раствор, то есть на границе пленка/раствор [193].

При саморастворении меди постоянство стационарной скорости в условиях пассивирования поверхности поддерживается при помощи механизма саморегулирования, в основе которого лежит взаимозависимость процессов роста и растворения пассивирующей пленки [193]. В стационарном режиме скорость роста пленки равна скорости ее растворения, откуда следует, что скачок потенциала на границе пленка/раствор φ_{23} является линейной функцией E_2 – напряженности электрического поля в пленке

$$\varphi_{23} = \frac{RT}{б_2(n - Z)F} \ln \frac{K_1}{K_2} + \frac{б_a Z_a}{б_2 (n - Z)} dE_2, \qquad (1.57)$$

где α_a – постоянная, равная обычно 0,5;

Z_a – заряд мигрирующего иона.

Следовательно, при постоянной напряженности электрического поля в пленке, постоянны величины φ_{23} и скорости растворения пассивного металла.

Итак, помимо CuCl в хлорид-содержащих растворах может образовываться Cu_2O как при анодной поляризации, так и в условиях коррозии меди [194-196]. На диаграммах *E*-lg $[Cl^-]$ можно выделить несколько областей, соответствующих формированию Cu_2O, CuCl, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, $Cu_2(OH)_3Cl$ (рис. 1.2). Расположение потенциала коррозии меди (0,2–0,25 В) указывает, что в разбавленных по Cl^- растворах ($[Cl^-] \le 10^{-3}$ моль·л$^{-1}$) продуктом коррозии является Cu_2O. В концентрированных растворах, где окисные соединения меди нестабильны, устанавливается равновесие между медью и ее хлоридными комплексами.

Для растворов $FeCl_3$ характерно образование слоя CuCl [156-158]. Удаление CuCl с поверхности может происходить как при участии ионов хлора, так и прямым окислением ионами Fe^{3+}.

При отсутствии в кислом растворе Cl^- - ионов на поверхности меди возможно формирование Cu_2O [197-206], CuO и $Cu(OH)_2$ [197]. Слой Cu_2O может быть различных модификаций. Об этом свидетельствует изменение его цвета от желтого ло темно-красного [203] при увеличении кислотности и изменение типа проводимости от *p* до *n* при длительной анодной поляризации [204].

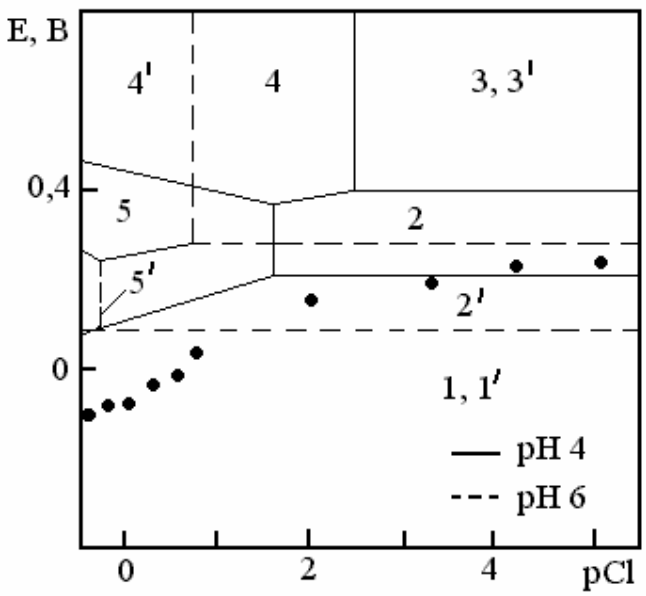


Рис. 1.2. Диаграмма *E*-pCl системы Cu – Cl^- – CO_2 – H_2O. Области устойчивости: 1,1´ - Cu; 2,2´ - Cu_2O; 3,3´ - $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$; 4,4´ - $Cu_2(OH)_3Cl$; 5,5´ - CuCl; (•) – потенциалы коррозии [195]

1.3. Физико-химические закономерности растворения сплавов меди

При коррозионных и анодных процессах на сплавах каждый из компонентов проявляет свои собственные электрохимические свойства. Из медных сплавов наиболее изучены латуни. С использованием различных электрохимических (ВДЭК), γ-спектрометрических и физических методов в работах [207-221] показано, что возможно как селективное растворение (СР) Zn с обогащением поверхностного слоя медью, так и равномерное растворение обоих компонентов с последующим восстановлением меди на поверхности латуни.

СР наблюдается преимущественно в латунях, реже в оловянных и алюминиевых бронзах и совсем редко в медно-никелевых сплавах [221]. В результате коррозии этого вида происходит обесцинкование как однофазных, так и двухфазных латуней, за исключением латуни 90, причем тем сильнее, чем выше содержание Zn. Хлоридные растворы способны вызвать СР почти любых латуней, включая и латуни, содержащие Al, и алюминиевые бронзы [221].

Электрохимические свойства латуней резко меняются при переходе от α к β, γ, ε – структурам. Интенсивность обесцинкования зависит от содержания Zn в сплаве, его потенциала и состава среды [222-225]. Коэффициент селективности Z_{Zn} для β - и γ – структур латуней может в десятки раз превышать единицу, что дает гораздо больше поверхностных вакансий. Для β-латуни в хлоридной среде возможно растворение как Zn, так и Cu; процесс контролируется растворением Cu [226]. Чем ниже концентрация Cl^--ионов, тем меньше Cu ионизируется. Аналогичную зависимость можно получить и для других комплексообразователей ионов меди.

Как показывают расчеты [212] толщина диффузионной зоны для β и γ – латуней невелика. Между латунью и пористой медью формируется слой переменного состава, толщина которого определяется температурой и временем растворения [227]. На подобных латунях поверхностный слой часто разрушается с появлением язв, трещин, микропор, коррозионных каналов и

диффузионных клиньев [212, 228].

Для сульфатных и хлоридных растворов практически отсутствует период равномерного растворения β-латуней [229], однако изменение среды на аммиачную приводит к его появлению.

Как показано в работах [210, 211, 230-233] способность меди к растворению существенно зависит от легирующих третьих элементов. Так, введение олова уменьшает обедненную цинком зону в 1,5 раза, тормозит переход β-латуни к α-фазе и далее к меди [220], накапливается в приповерхностных областях сплава [232, 233]. Mn существенно увеличивает толщину поверхностной зоны Cu [220]. Легирующее действие As в α-латунях заключается в предотвращении обратного осаждения меди [233].

В литературе также имеются сведения о коррозионной устойчивости медно-никелевых сплавов. В начальный период растворения для сплавов Cu-Ni различного состава характерно СР никеля с последующим переходом к равномерному растворению при более длительной поляризации. Содержание Ni в поверхностной зоне (3-4 атомных слоя) понижается на ~ 30 % [234]. Интегральный коэффициент селективности составляет 47.

Представляет интерес работа [235], в которой исследована коррозионная стойкость сплавав Cu-Ni с различным содержанием никеля. Граница стойкости наблюдается при 50 ат. % Ni, а граница скорости коррозии – при 31-37 ат. % Ni.

В хлорид-содержащих растворах Cu-Ni сплавы могут пассивироваться соединениями CuCl [234, 23-238], Cu_2O и $Cu_2(OH)_3Cl$ [239], в присутствии сульфид-ионов Cu_2S [240], а в сульфатных средах – NiO и оксидами с более высокой степенью окисления никеля [241], причем вероятность перехода сплавов в пассивное состояние пропорциональна содержанию Ni в сплаве.

Электрохимическое поведение других сплавов меди с электроотрицательными элементами изучено в меньшей степени. Имеются сведения о сплавах Fe-Cu [242, 243], Ni-Cu-Fe [244]. В работе [242] показано, что при катодной обработке стали в растворах $FeCl_3$ + $CuCl_2$ возможно образование двух видов сплавов Fe-Cu, имеющих коррозионную стойкость выше, чем у железа.

Сплавы меди с электроположительными металлами (Ag, Au) изучены в работах [245-249]. Для них также характерно СР по

механизму объемной диффузии, при этом Au в раствор не переходит [211]. Скорость ионизации Cu по сравнению с чистым металлом уменьшается в 2,3 раза [245]. Первая стадия ионизации меди замедляется в тем большей степени, чем выше содержание Au в сплаве [246]. Серебро в зависимости от условий эксперимента может не растворяться [247], либо растворяться наравне с ионами Cu (I), обусловливая процесс вторичной кристаллизации его в шламе [245]. В результате СР подобных сплавов образуется обедненный медью рыхлый слой. Закрытия поверхности золотом при этом не наблюдается. Границы стойкости Cu-Au сплавов локализуются вблизи определенных составов сплавов, обладающих ближним порядком: Cu_8Au, Cu_3Au, CuAu [248]. Согласно [249] ближнее упорядочивание охватывает до четырех координационных сфер у атома Au.

В последнее время уделяется внимание коррозионному разрушению сплавов Cu с легкими металлами, многие из которых являются интерметаллическими соединениями. Их устойчивость в различных средах зависит не столько от количественного состава, сколько от размеров структурных составляющих. Для системы Mg_2Cu минимальной скорости растворения соответствует грубодисперсная структура [211]. После растворения Mg_2Cu в жидкой фазе были обнаружены ионы Mg^{2+}, а на поверхности – продукты разрушения интерметаллида Cu, Cu_2O и новая промежуточная фаза $MgCu_2$ [216].

1.4. Травление меди в кислых и щелочных хлорид-содержащих растворах

1.4.1. Составы травильных растворов и особенности процесса травления ими. Используемые на производстве травильные растворы производства ПП очень разнообразны. Их основу составляют окислитель (ионы Fe^{3+}, Cu^{2+}, $S_2O_8^{2-}$, либо H_2O_2), комплексообразователь (ионы Cl^-, Br^- или амины) и растворитель (вода, водно-органические среды). Корректировка концентраций компонентов растворов известного состава и создание новых

травильных растворов направлены на повышение эффективности процесса растворения меди, либо на усиление у травильных растворов определенных свойств [250, 251]. Основными требованиями, предъявляемыми к травильным растворам, являются: наличие высокой скорости травления, точность формирования изображения, большая емкость по меди, простота регенерации и невысокая стоимость.

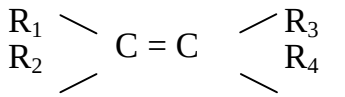
При изготовлении ПП с фоторезистами применяют кислые растворы на основе $CuCl_2$ и $FeCl_3$. Растворы $CuCl_2$ должны содержать избыток Cl^--ионов в виде добавок NaCl и KCl, NH_4Cl, HCl. Степень их действия различна. Наиболее эффективно действие NH_4Cl и KCl [159]. Влияние всех исследованных хлоридов возрастает с повышением их концентрации до верхнего предела – растворимости. Введение большого количества HCl увеличивает ее испарение и оказывает разрушающее действие на фоторезист, максимальная концентрация HCl 150 г/л. Исходя из экспериментальной проверки скорости травления меди и величины подтравливания ($\leq$ 3 – 6 мкм), авторы [159] рекомендовали раствор следующего состава, г/л:

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	310 – 370
KCl	260 – 280
HCl	14-16.

Авторы [252] предлагают двухкомпонентный водный раствор, г/л: 130-320 $CuCl_2$ и 76 KCl при сохранении высокой скорости травления, а в работе [253] рекомендовано к 3 моль·л$^{-1}$ раствору $CuCl_2$ прибавлять равный объем смеси растворов 4 моль·л$^{-1}$ NaCl и 4 моль·л$^{-1}$ HCl, взятых в соотношении 4:1. В этом случае время травления на 30 мин меньше, чем при применении раствора $FeCl_3$.

Оптимальные составы медно-хлоридных растворов, изменение основных параметров процесса травления – регенерации в зависимости от соотношения компонентов и методы контроля рабочих свойств растворов рассмотрены в работах [254 - 256]. По мнению авторов [256] источником Cu^{2+} могут быть соли $CuSO_4$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ или $Cu(CH_3COO)_2$, в качестве комплексообразователя применяются моно- или диэтаноламин, моно- или диизопропаноламин, а NH_4^+-ионы поступают в виде соединений NH_4Cl, NH_4Br, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$.

Комплексообразователем могут служить соединения с общей формулой



,где R_1, R_2, R_3 – водород, либо радикал метил, а R_4 – H, $-CH_2OH$, $-CH(C_2H_5)OH$, $-CH(CH_3)OH$, $-C(CH_3)_2OH$, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH(CH_3)OH$, $-CH_2C(CH_3)_2OH$ или их смеси [257].

Растворы $FeCl_3$ обладают рядом недостатков по сравнению с травильными растворами $CuCl_2$, а именно [258]: скорость травления резко уменьшается по сравнению с первоначальной (10 –30 мкм·мин$^{-1}$) при накоплении ионов меди, то есть наблюдается неравномерность скорости травления в свежем и проработавшем растворах; невысокая емкость растворов по меди (50 –60 г/л); плохая смываемость с готовой платы; трудности, связанные с регенерацией и переработкой использованных растворов в результате совместного присутствия ионов меди и железа. Перечисленные недостатки пытаются преодолеть двумя способами: при создании железо-медно-хлоридных травильных растворов интенсивного действия и путем введения в растворы $FeCl_3$ органического компонента. Как показано в работе [164], скорость травления меди (v) зависит от молярного соотношения k = [$CuCl_2$]: [$FeCl_3$] в свежих неперемешиваемых растворах в интервале $C_{ок}$ (суммарной концентрации окислителя) = 1,5 – 2,5 моль·л$^{-1}$ согласно уравнению

$$\upsilon = (-1{,}68 \cdot C^2_{ок} + 6{,}92 C_{ок} - 3{,}84) - 2{,}68\left(\frac{k}{k+1}\right). \qquad (1.58)$$

Двухкомпонентные растворы $FeCl_3$ - $CuCl_2$ непригодны для эксплуатации в результате гидролиза солей. Взвешенные частицы гидроксидов нарушают целостность фоторезиста, поэтому обязательным компонентом должна быть HCl с оптимальной концентрацией 0,6 моль·л$^{-1}$ [166]. Скорость травления линейно снижается с ростом содержания стравленной меди [259]; это снижение составляет ~ 1 % на каждый г/л меди.

Действие органических компонентов обычно связывают с их поверхностно-активными свойствами, с увеличением растворимости CuCl в подобных растворах или с более эффективным комплексообразованием ионов Cu (II) с органическими молекулами. Органические добавки, обладающие

свойствами ПАВ (неионные и катионные), оказывают различное влияние на процесс травления. Так, тиомочевина снижает скорость растворения меди [260]. Причиной служит замедление анодной стадии процесса. Ряд добавок: оксикарбоновые кислоты и их аммонийные соли [261], алкиламины [262], бензотриазол [263-265] значительно увеличивают скорость травления меди. Подобные растворы рекомендуются для скоростного травления изделий из меди и ее сплавов. Бензотриазол способствует более равномерному травлению меди за счет формирования защитных пленок – продуктов взаимодействия с Cl^- и Cu^+ - ионами. Как результат – предотвращается боковое подтравливание проводников.

Представляют интерес травильные растворы, способствующие растворению слоя CuCl. Механизм их действия заключается в образовании стойких комплексов с Cu (I). Рекомендованы растворы $FeCl_3$ (28 – 36 %) с добавками ацето- или акрилонитрила (64 – 72 %) [266-269] или с дополнительным введением производных анилина в виде п-метоксианилина (1 – 2 %) [270]. Ацетонитрил позволяет повысить скорость травления в 3 раза, а п-метоксианилин – еще дополнительно в 1,8 раза. Преимуществами ацетонитрильных травильных растворов является ускорение травления с понижением температуры ($t_{опт.}$ = 10 °С), высокие υ и точность травления.

Способ стабилизации растворов $FeCl_3$ при изготовлении форм глубокой печати заключается в добавлении в обычные растворы комплексообразователей для Cu (II) с целью устранения замедленного влияния ионов меди на скорость диффузии Fe (III) [271].

Перекисные травильные растворы в определенной степени являются универсальными, так как могут использоваться для любых фото- и металлических резистов (сплав Sn-Pb). Основным преимуществом процесса травления в растворе H_2O_2 является возможность последующего применения раствора в качестве электролита меднения. Перекисные растворы отличаются безупречным по качеству травлением. Авторы [272] отмечают малое шламообразование в растворах H_2O_2. К их недостаткам необходимо причислить зависимость скорости травления от накопления в растворе ионов тяжелых металлов, в том числе и меди (II), и от присутствия галогенид-ионов. Оба фактора вызывают

разложение перекиси водорода.

В работах [272-274] изучена зависимость скорости травления от концентрации компонентов раствора и скорости разложения H_2O_2, которая описывается уравнением [273]

$$v_{H_2O_2} = k\,[H_2O_2]^2 \cdot [Cu^{2+}]^2 \cdot [H^+]^{-1}, \qquad (1.59)$$

где $k = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ м $\cdot$ с$^{-1}$.

Для обеспечения «мягкого» травильного действия в состав раствора включают NH_4Cl, ингибирующий растворение меди [275], либо вводят смачиватель для предотвращения разложения H_2O_2 на меди, осаждаемой на стенках ванны [276, 277].

Обычно для травления ПП применяют сернокислые растворы, содержащие H_2O_2, однако при замене части H_2SO_4 на HCl улучшаются условия травления за счет устранения кристаллизации твердых веществ. Одновременно интенсифицируется разложение H_2O_2. Для его предотвращения в травильные растворы вводят стабилизаторы, которыми могут быть вещества различной природы. В качестве стабилизирующих добавок могут использоваться органические растворители с донорными свойствами, например, AN или DMF [278]; различные амины [279, 280]; алифатические спирты [281], а также циклогексанол и его производные [282]; органические кислоты: алкансульфоновые [283] и оксикислоты [284]; кетоны [285]; эфиры: полиоксиэтиленовые [286] и гликолевые [287].

Для ускорения травления меди в перекисных растворах к ним добавляются катализаторы. Авторы работы [288] в качестве катализатора использовали K_2MnO_4; процесс травления ускоряется в присутствии ионов Ag^+, используемых как индивидуально [289], так и в смеси с фенацетином и сульфатриазолом [290], либо с дипиколиновой кислотой [291]; катализатором служит диоксид селена в смеси с третичными спиртами [292], последние при этом способствуют растворению поверхностных соединений. Из органических катализаторов можно назвать моно- или диоксизамещенный циклопарафин и моно- или диоксизамещенный алкилциклопарафин с 5-7 атомами углерода в кольце [293], а также гетероцикличекие соединения с наличием, по крайней мере, одной свободной меркаптогруппы [294]. Возможны сочетания катализаторов и стабилизаторов разложения H_2O_2 в перекисных

травильных растворах. Так, соединения Mo^{+6} (катализатор) могут быть в смеси с различными стабилизаторами [295-297]. В процессе травления меди синергетической смесью окислителей (H_2O_2, Mo^{+6}) происходит образование пермолибдата и восстановление молибдена до Mo^{+5} или Mo^{+2}, которые затем окисляются до Mo^{+6} перекисью водорода. Таким образом в ходе травления расходуется только перекись водорода.

Щелочные медноаммиачные травильные растворы используют при изготовлении ПП с металлическими резистами. Совершенствование травильных характеристик «классических» медноаммиачных растворов, имеющих компоненты: соль Cu (II), соль аммония (преимущественно хлорид-) и аммиак, проведено авторами работ [165, 166, 298]. Так в работах [165, 166] показано, что содержание окислителя $CuCl_2$ лежит в оптимальном интервале 0,5 – 1,25 моль·л $^{-1}$. Состав обеспечивает сохранение постоянства скорости травления при увеличении концентрации поглощенной меди в пределах 80-210 г·л$^{-1}$, а скорость травления не меняется, если [Cl^-] превышает [Cu^{2+}] не более, чем в 1,15 раза [298]. В некоторых работах состав растворов отличается анионным набором. Так в [299] предлагается ввести CO_3^{2-}- ион в концентрации 0,2 – 1,0 моль·л$^{-1}$; в работе [300] Cu (II) растворяется в растворе в виде $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCO_3$, либо $Cu(CH_3COO)_2$, помимо этого NH_4^+-ионы входят в состав соли $NH_4H_2PO_4$. Помимо хлоридных медноаммиачных растворов используют сульфатные составы [301, 302].

Для придания медноаммиачным травильным растворам определенных свойств в них вводят добавки. С целью уменьшения подтравливания меди под слоем маски в работе [300] рекомендуется добавлять в раствор производные индазола или пиразола, а в работе [303] – галогенидуксусные кислоты. Замечено [303], что галоидпроизводные ацетата аммония с общей формулой $CHal_nH_{(3-n)}COONH_4$ не только повышают качество травления, но и интенсифицируют процесс. Травильные растворы, включающие соединения Mo, V и W, оказывают меньшее влияние на Sn-Pb-резисты [304, 305].

Аммиак как комплексообразующий агент часто заменяют на другие соединения из класса аминов, аминокислот,

гетероалифатических дикарбоциклических кислот или пирофосфатов [304, 305]. Причиной является достаточно высокая летучесть аммиака в процессе травления и нарушение параметров травления ПП. В этом плане наиболее эффективной заменой аммиаку является моноэтаноламин [306].

Щелочные медноаммиачные растворы также могут быть эффективными при небольшом количестве аммиака. В подобных случаях компонентами водного раствора является $CuCl_2$, NH_4Cl (и/или NH_4NO_3, $(NH_4)_2CO_3$) и MeOH, где Me – катион щелочного металла, наиболее эффективна щелочь KOH [307, 308]. Замена аммиака на щелочь предохраняет от коррозии резиста, способствует повышению скорости травления, уменьшает летучесть аммиака, что особенно сказывается при длительном хранении травильных растворов.

Аммиачные растворы также могут содержать другие окислители. В этом случае необязательно присутствие в растворе ионов меди (II). Известны травильные составы на основе аммиака и солей аммония, в которых окислителем служит $NaClO_2$. При этом соли аммония могут быть $(NH_4)_2CO_3$ [309], либо NH_4Cl [310, 311].

Персульфатные растворы также используются в случае металлических резистов. Обычно они имеют простой состав, а именно компоненты $(NH_4)_2S_2O_8$ и H_2SO_4 [187, 188]. Однако в этом случае травильные характеристики растворов не вполне удовлетворяют потребителей. Скорость травления составляет 10 мкм·мин$^{-1}$, что увеличивает время травления по сравнению с растворами $FeCl_3$ в 2,5 – 3,5 раза. Другим недостатком персульфатных растворов является их нестабильность. В условиях повышенных температур протекает самопроизвольное разложение $S_2O_8^{2-}$ по реакции

$$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + SO_4^{2-} + 0{,}5O_2. \qquad (1.60)$$

Эта реакция несколько замедляется в присутствии серной кислоты. Исследования авторов [312-315] показали, что добавка галогенид-ионов (F^-, Cl^-, Br^-) в количестве 10 – 500 г-ион·л$^{-1}$ также предотвращает разложение персульфатов. Ионы галогенов, помимо этого, выполняют роль катализатора травления: совместно с диазиновыми соединениями [312, 313] или производными пурина

[314] они синергетически ускоряют процесс.

1.4.2. Способы корректировки, обработки, регенерации и утилизации отработанных травильных растворов. В процессе травления меди в растворе накапливаются ее ионы, а концент рация окислителя уменьшается, в результате чего скорость травления снижается во времени, травильный раствор считается непригодным для дальнейшего использования. Однократное применение растворов, активный компонент которых расходуется лишь на 20 – 25 %, и необходимость их нейтрализации и сброса значительно удорожают технологию, приводят к нестабильности процесса травления, что влияет на качество получаемых печатных плат.

Удалить стравленную медь из раствора также можно путем ее химического осаждения. Строго говоря, подобные методы нельзя рассматривать как регенерационные, так как они не восстанавливают травящую способность раствора. Их можно отнести к методам обработки ОТР. Медь из ОТР осаждают в виде оксида Cu (II) [316] или хлороксида Cu (II) – вещества, обладающего свойствами фунгицида [317-319]. Интересна работа [319], в которой хлороксид Cu (II) получают при сливании медноаммиачных и кислых меднохлоридных ОТР, ликвидируя тем самым накопление больших объемов высококонцентрированных растворов различного состава. Из медноаммиачных растворов хлороксид меди $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ получают путем отгонки NH_3 и снижения pH до 6,4 – 8,0 [320].

При нейтрализации ОТР $FeCl_3$ щелочью образуется феррит типа Cu – $CuFe_2(OH)_6$. Главным условием является соотношение концентраций в ОТР: $C_{Fe^{3+}} : C_{Cu^{2+}} = 2{,}5 : 1$ [321].

Извлечение меди из ОТР методом ионного обмена и экстракции мало эффективно, неприменимо к высококонцентрированным растворам. Известны отдельные работы, касающиеся удаления меди при помощи катионитов [322, 323] и экстракцией [324].

Отдельно остановимся на методах регенерации травильных растворов на основе H_2O_2 и $(NH_4)_2S_2O_8$. Перекисные растворы регенерируют химическим способом при охлаждении до температуры 20 - 25 ºС для кристаллизации избыточного количества солей меди [273, 325, 326]. Для повышения эффективности удаления меди (II) предложено [327] доводить травление до максимального содержания $CuSO_4$, либо снижать температуру до 2 - 10 ºС [328]. Еще одной

трудностью является образование монолитных кристаллов $CuSO_4$. Для ограничения их роста и образования отдельных кристаллов авторы [328] рекомендуют добавлять в раствор производное гуммиарабика с общей формулой $HOCH_2(CH_2)_xCH_2OH$, где x = 0 или 1.

В работе [329] исследована возможность регенерации пероксидного раствора при помощи катионита КУ-2-8. Ввиду недостаточной химической стойкости самого ионита и быстрого разложения перекиси в его присутствии подобный метод можно рекомендовать лишь для периодической очистки раствора.

Помимо обработки и регенерации ОТР известны методы корректировки, однако, их можно применить не ко всем травильным растворам. Чаще других корректируются медноаммиачные травильные растворы [299, 330]. В ходе травления часть раствора заменяется раствором состава, $г \cdot л^{-1}$: NH_4Cl 215 – 335; $(NH_4)_2CO_3$ 20 – 80; NH_4OH 300 – 415 [299]. Такой подход позволяет продлить срок эксплуатации травильного раствора путем поддержания оптимальных концентраций его компонентов.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ СИСТЕМ МЕТАЛЛ – КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОИОНОВ В РАСТВОРЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛА

2.1. Обоснование выбора направления и объекта исследований

Изучение поведения меди и ее сплавов в растворах очень важно с теоретической точки зрения. Так как химическое сопротивление металла зависит не только от его природы и структуры, но и от состава агрессивной среды, то вопрос о роли компонентов раствора в процессе растворения металлической фазы всегда занимал одно из центральных мест в коррозионной науке. Развитию теории химической и анодной ионизации меди с участием ее комплексов необходимо уделять особое внимание. Переход ионов Cu (II) из свободного состояния в координированное связан с изменением их реакционной способности, что неминуемо сказывается на скорости растворения металлической меди в растворах, содержащих ее комплексные частицы. Реакции с участием комплексов растворяющегося металла представляют значительный интерес для проблем химической кинетики, электрохимии и координационной химии, в последнем случае в результате того, что переносу электрона в отдельных электрохимических стадиях может предшествовать та или иная реорганизация координационной сферы исходных комплексов.

Принимая во внимание многофункциональность действия частиц среды, то есть их способность тормозить процесс не только в результате образования определенных форм комплексов, но и за счет конкурирующей адсорбции на поверхности металла и как итог – протекания солевой и оксидной пассивации, становится актуальной дальнейшая разработка теории пассивации меди и ее сплавов. Понять природу пассивации можно только в единстве со знанием механизма химического и анодного растворения металла, закономерностей его кинетического поведения, а это, в свою очередь, требует информации о

химических свойствах меди, ее сплавов и свойствах продуктов их взаимодействия с раствором при химическом растворении.

Для практического использования теоретических данных также требуется информация о механизме влияния компонентов раствора на химическое и анодное растворение меди и ее сплавов и процессы фазообразования. Варьирование скорости реакции можно использовать как для интенсификации, так и для торможения процесса растворения меди в различных технологиях, нахождения средств противокоррозионной защиты и разработки новых травильных растворов, основанных на изменении и регулировании анионного состава раствора.

2.2. Методы исследования процессов растворения меди и ее сплавов и комплексообразования в растворе

Так как поставленные в работе задачи требуют изучения процессов, протекающих как в объеме раствора, так и на поверхности металлического электрода, то соответственно были выбраны и экспериментальные методы. Процессы, идущие в жидкой фазе изучали методами ВДЭ, гравиметрическим, титриметрическими, спектрофотометрическим, ЭПР и расчетом распределительных диаграмм комплексов меди и железа. Для процессов ионизации меди и поверхностного фазообразования были выбраны методы ВДЭ, рентгенографический и электронной микроскопии.

2.2.1. Методы установления зависимостей скорости и качества растворения меди от различных факторов. Скорость процесса гетерогенного растворения можно выразить количеством вещества, переходящего в раствор в единицу времени. В общем случае на нее оказывают влияние следующие факторы: величина поверхности растворяемого вещества, температура, скорость движения жидкости в объеме и у поверхности раздела фаз, концентрация растворенного вещества. Определение зависимостей скорости от каждого из факторов возможно при условии постоянства остальных параметров опыта.

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

Гравиметрический метод определения скорости растворения может применяться в двух вариантах: определение увеличения массы медного образца в результате осаждения продуктов растворения (CuCl, Cu_2O и др.) на его поверхности и определение убыли массы при растворении в отсутствие поверхностного фазообразования или при удалении продуктов коррозии. В нашем случае применялся второй вариант, так как за короткое время измерения скорости химического растворения меди пленка поверхностных соединений не образуется (что будет показано ниже). Соответственно не регистрируется увеличение массы медного электрода. Среднюю скорость растворения вычисляли по формуле

$$x = \frac{m_0 - m}{S \cdot ф}, \qquad \text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}, \tag{2.1}$$

где m_0 и m – соответственно массы образца до и после растворения;

S – геометрическая площадь поверхности медного образца (во всех экспериментах измеренная $S = 0{,}64\cdot10^{-4}$ м^2);

τ – время растворения.

Полученную величину υ пересчитывали в глубинный показатель растворения (глубину коррозионного проникновения) $\upsilon_г$

$$x_г = 8{,}76 \cdot \frac{x}{с}, \text{ м}, \tag{2.2}$$

где ρ – плотность;

8,76 – переводной коэффициент [221].

Кинетику растворения меди в растворах различного состава изучали методом вращающегося дискового электрода. Диски изготавливались из меди марки М-99 или из медных сплавов, тип которых указывается по тексту. Установка позволяла варьировать скорость вращения электрода в интервале 0–90 об·с$^{-1}$. Измерение числа оборотов электрода осуществлялось тахометром ЦАТ-3М. Перед растворением медный диск тщательно полировали, обезжиривали,

промывали и высушивали.

Стандартизация приемов подготовки поверхности дискового электрода и условий проведения опытов, а также тщательность юстировки диска относительно оси вращения позволяла получать хорошо воспроизводимые результаты. Точность юстировки оценивалась по появлению симметричных фигур на поверхности диска после растворения, свидетельствующих о ламинарности движения раствора вдоль поверхности. Концентрация вещества и скорость реакции растворения меди сохранялись постоянными на равнодоступной поверхности диска. С помощью метода ВДЭ были получены хорошо воспроизводимые результаты. Важным обстоятельством являлось то, что ВДЭ при $\omega = 60 - 70$ об·с$^{-1}$ позволил имитировать гидродинамические условия струйного травления меди в производственных условиях.

Скорость растворения меди на поверхности диэлектрика определялась также по времени полного вытравливания участков медной фольги, не защищенных резистом.

Для определения скорости растворения по концентрациям меди или компонентов сплавов, перешедших в раствор, периодически анализировали пробы раствора. Объем проб в зависимости от скорости растворения изменялся, но соблюдались условия: содержание вещества в пробе обеспечивало необходимую точность анализа; при малом объеме раствора объем первой пробы максимальный, а объемы последующих убывали с увеличением номера пробы. Количество растворенного компонента (Q) рассчитывали с учетом его содержания в пробах и изменения общего объема раствора. При изменении объема проб

$$Q_i = q_i \cdot \frac{V - \sum_i v_i}{v_i} + \sum_i q_i , \qquad (2.3)$$

а при постоянном объеме проб

$$Q_i = q_i \cdot (\frac{V}{v_i} - i) + \sum_i q_i , \qquad (2.4)$$

где V – общий объем раствора, мл;

v_i – объем отдельной пробы, мл;

q_i – количество металла в пробе, г-ион;

Q_i – общее количество растворенного металла, г-ион.

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 [331]. Аликвоту предварительно окисляли 30 % H_2O_2 для перевода Cu (I) в двухвалентное состояние. В случае совместного присутствия в растворе ионов Cu (II) и Fe (III), последние закомплексовывали добавлением NaF. Малые концентрации Cu (I) и Fe (III) в присутствии Cu (II) определяли титриметрически по методу, предложенному в работе [332].

Концентрацию ионов Fe (II) определяли потенциометрическим титрованием раствором $K_2Cr_2O_7$ [331]. 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 [331].

Спектрофотометрически медь определяли на ФЭК-М в виде комплексов Cu (I), используя для восстановления гидроксиламин, в присутствии 2,2´ - бицинхониновой кислоты [333]. Определение валентности образующихся поверхностных соединений меди проводилось капельным химическим анализом при помощи 2,2´ - дихинолила [334] и 2,2´ - бицинхониновой кислоты [333].

Концентрацию Zn и Ni при растворении сплавов определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии [335].

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 $FeCl_3$

полная емкость (20 ºС) равна 1,32 моль·л$^{-1}$ Cu (II). При 40 ºС рабочая емкость составляет 0,78 моль·л$^{-1}$ Cu (II). Для суммарной реакции травления при учете образования $CuCl_2$ это соответствует полезному коэффициенту использования $FeCl_3$ 104,8 и 60,8 % соответственно. Высокий коэффициент использования в первом случае объясняется участием образующейся $CuCl_2$ в процессе растворения.

Расхождение средних значений скорости растворения меди, полученных по результатам определения концентраций металлоионов, по сравнению с гравиметрическими измерениями составляло +(3,0 – 3,5) % для титриметрического и – (3,0 – 4,0) % - для спектрофотометрического анализа. Таким образом, наиболее целесообразным был выбор результатов гравиметрического определения скорости растворения меди, которые в основном и представлены в работе. Время эксперимента не превышало 30 – 40 мин, увеличение концентрации меди в растворе в пределах 1 -5 % не оказывало сколь-нибудь существенного влияния на изменение скорости.

Данные по определению скорости растворения меди могут быть 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 путем и графически. Так как рассматриваемый процесс является гетерогенным, упрощенное кинетическое уравнение его можно записать в виде

$$-\frac{dC}{C} = \frac{kS}{V} d\phi, \qquad (2.5)$$

где C – концентрация $CuCl_2$ (либо $FeCl_3$);

k – константа скорости реакции;

τ – время от начала реакции.

После интегрирования получаем

$$k = \frac{V \ln \dfrac{C_0}{C_0 - x}}{S \cdot \phi}, \qquad (2.6)$$

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

Уравнение (2.6) было использовано для расчета *k*, значения которой приведены в табл. А.14. Там же даны значения *k*, определенные графически по наклону прямой, построенной в координатах lg (C_0 – x) – τ. Средние значения $k_{граф}$= (4,28±0,28)·10^{-6} м·с$^{-1}$ и $k_{расч.}$ = (4,61±0,26)·10^{-6} м·с$^{-1}$ очень близки. Помимо этого были определены значения *k* при различных температурах, приведенные в табл. 2.1. Они были использованы для графического определения E_a по наклону прямой, построенной в координатах lg *k* – 1/*T*. При растворении меди в растворах $FeCl_3$ найдено, что E_a = 12,8±1,02 кДж·моль$^{-1}$, а в растворах $CuCl_2$ – E_a = 22,5±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±2,3 кДж·моль$^{-1}$ для медноаммиачных растворов свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле реакции [336].

Таблица 2.1

Изменение константы скорости реакции (*k*, м·с$^{-1}$) растворения меди в растворах $FeCl_3$ и $CuCl_2$ при различных температурах

t °C	Значения *k* в растворах	
	$FeCl_3$	$CuCl_2$
20	(2,8±0,18)·10^{-5}	(4,28±0,28)·10^{-6}
25	-	(4,61±0,26)·10^{-6}
30	(3,01±0,19)·10^{-5}	-
40	(3,38±0,19)·10^{-5}	(5,8±0,38)·10^{-6}
50	(4,16±0,21)·10^{-5}	(9,18±0,46)·10^{-6}
60	(5,08±0,29)·10^{-5}	(9,26±0,46)·10^{-6}

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

$$н = k \cdot C^{n}_{Cu^{2+}} \cdot C^{m}_{Cl^{-}} \cdot C^{l}_{O_2}, \qquad (2.7)$$

где n, m, l – порядки реакций по соответствующим компонентам. Так как окисление ионов Cu^+ происходит во второй стадии реакции, то уравнение реакции возможно упростить до

$$н = k \cdot C^{n}_{Cu^{2+}} \cdot C^{m}_{Cl^-}. \qquad (2.8)$$

Для определения n и m использовали методы графический и Оствальда. Согласно первому методу строили графические зависимости различных функций концентрации от времени и определяли, для которой из них зависимость выражается прямой линией. Исходные кинетические данные приведены в табл. А.15 и А.16. Порядок реакции по ионам Cu^{2+} был равен 1, что исходит из линейности графика $\lg(C_0 - x) - \tau$ (табл. А.15). Порядок реакции по ионам Cl^- близок к двум, так как линейны графики $\frac{1}{C_0 - x} - \tau$.

Для уточнения значений n и m использовали метод избытка с построением графических зависимостей $\lg v - \lg C_{компонента}$ при избыточных концентрациях других компонентов и оценкой величины порядка реакции по углу наклона прямых (рис. 2.2 и 2.3). Определенные подобным образом n и m, соответственно, равны 1,02 и 1,98. Тогда кинетическое уравнение можно записать как

$$\nu = k \cdot C_{Cu^{2+}} \cdot C^{2}_{Cl^-}. \qquad (2.9)$$

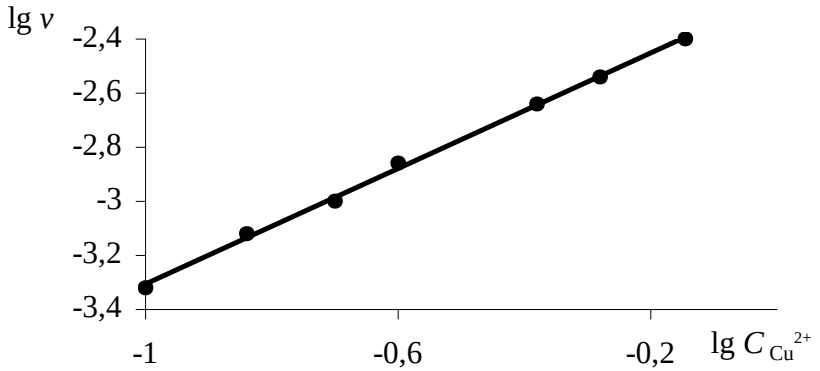


Рис. 2.2. Зависимость логарифма скорости реакции растворения меди в растворах n $CuCl_2$ + m NaCl + 1,0 моль·л$^{-1}$ HCl (2n + m = 4,0 моль·л$^{-1}$) от логарифма $C_{Cu^{2+}}$ (25ºС)

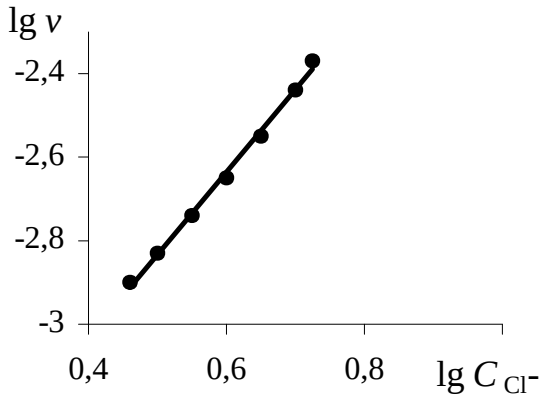


Рис. 2.3. Зависимость логарифма скорости реакции растворения меди в растворах n NaCl + 1,0 моль·л $^{-1}$ $CuCl_2$ + 0,5 моль·л $^{-1}$ HCl от логарифма C_{Cl^-} (25°C)

Кроме того, необходимо отметить, что у всех исследуемых растворов измеряли pH с помощью pH – метра – милливольтметра pH – 673 при использовании измерительного низкотемпературного стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и вспомогательного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М.

При оценке 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

$$K = \frac{a}{b}. \qquad (2.10)$$

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 $K \to \infty$, когда $b \to 0$. Наибольшая точность травления отмечается в растворах, в которых процесс растворения меди протекает с диффузионным контролем [166]. 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 $K \to 1$ [166].

Фактор травления определялся 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.

Была выбрана стандартная исходная обработка поверхности электрода, заключающаяся в механической зачистке и шлифовке, обезжиривании, химической полировке в растворе H_3PO_4. Так как в процессе зачистки может происходить местный разогрев поверхности меди и ее окисление, то в некоторых, оговоренных ниже, эсперимента х проводили катодное восстановление в рабочем растворе. Оно осуществлялось в гальваностатических или потенциостатических условиях. В последнем случае потенциал восстановления выбирался на 100 – 200 мВ отрицательнее коррозионного, находящегося в активной области. Продолжительность выдержки была минимальной, чтобы результаты процесса не влияли на поведение электрода. В отдельных опытах проводили дополнительную электрополировку поверхности медного электрода в растворе H_3PO_4. Потенциал электрополировки был равен 1,2 – 1,6 В. Сравнение результатов, полученных при химической и электрохимической полировке, показало их идентичность, в связи с чем в дальнейшем мы ограничились только химической полировкой.

2.2.2. Исследование состава, свойств и модификации поверхностных малорастворимых соединений на меди. Фазовые поверхностные пленки, образующиеся на меди и ее сплавах при анодном растворении, изучались методами рентгенографии, электронной микроскопии и радиоактивных индикаторов.

Рентгенофазовый анализ позволил по параметрам

кристаллической решетки выявить наличие определенных фаз. Данный метод дал представление о качественном составе пассивирующих слоев, так как по интенсивности спектральных линий на фотопленке можно сделать лишь относительный вывод о количестве той или иной фазы, что отражено в тексте понятиями «мало» и «много». Использовался рентгенофазовый метод Дебая - Шерера. Поликристаллический образец помещался на пути медного отфильтрованного излучения ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha}$ = 1,54175 Aº) в камеру DSK установки УСР-20. Рентгенографирование каждого образца дублировалось при и без вращения, на медных шлифах и на удаленных с поверхности электрода спрессованных и сформированных с помощью клея БФ осадках. Идентификация соединений проводилась при помощи базы данных JCPDS [337]. Снимались также дифрактограммы на дифрактометре «Siemens D - 500».

С помощью рентгенофазового метода была установлена природа поверхностных соединений на меди и медных сплавах в растворах различного состава. Показано, что основными пассивирующими фазами на меди в растворах $CuCl_2$ и $FeCl_3$ являются CuCl и Cu_2O, помимо них обнаружены твердые растворы на основе CuCl, состав которых точно не установлен. В медноаммиачных растворах на меди формируются CuCl, Cu_2O, CuO, $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ (или $Cu_2(OH)_3Cl$), $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$, а также ряд неидентифицированных фаз, среди которых кубическая фаза с параметром решетки 0,603 нм. В зависимости от условий преобладали те или другие соединения.

Для сплавов меди выявлены следующие соединения. Медно - никелевые сплавы покрываются NiO в аммиачной и CuCl – в хлорид-содержащей среде. Латунь (Л-62) пассивируется CuCl в солянокислой водной среде и ZnO с малым количеством CuCl и CuOH – в хлорид-содержащем водно-ацетонитрильном растворе. Для железо-медных сплавов в щелочной среде обнаружен ряд соединений: Cu_2O, CuOH, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ и примесь $Fe(OH)_3$. Для установления природы соединений меди проводился также расчет структуры по дифракции электронов с использованием электронного микроскопа ЭМВ-100 БР.

С целью обнаружения модификаций пассивирующих фаз

использовали методы растровой электронной микроскопии и радиоактивных индикаторов. Полученные на РЭМ-100У (увеличение в 4500 раз) микрофотографии поверхности меди доказали, что в определенных экспериментальных условиях происходит видоизменение структуры пассивирующих осадков, а именно: изменение размеров кристаллов, разрыхление слоя, либо его уплотнение. В зависимости от природы химического соединения эти процессы имели разную направленность.

Для изучения процесса граничной диффузии гетерокатионов в пассивирующий слой CuCl и связанных с ним изменений применяли метод меченых атомов, в котором индикатором служил изотоп железа ^{59}Fe. Измерения проводили на радиометре ПСО 2-4 с торцевым счетчиком СБТ-7 после вынесения медных образцов из раствора. Медный электрод погружали на определенное время в раствор, содержащий радионуклид, затем ополаскивали, высушивали, после чего измеряли его радиоактивность. Интенсивность излучения от внутренних и поверхностных слоев определялась отдельно путем смывания радиоактивного вещества, адсорбированного на внешней поверхности слоя CuCl, раствором трилона Б. Полученные результаты позволили рассчитать коэффициент граничной диффузии ионов Fe (III).

2.2.3. Методы изучения комплексообразования ионов Cu (II) и Fe (III) с различными лигандами. Для исследования состава и свойств комплексов Cu (II) и Fe (III) с лигандами различной природы использовали методы расчета распределительных диаграмм комплексов и ЭПР. Расчет диаграмм распределения комплексов и растворимости поверхностных слоев CuCl и Cu_2O проводился по проекционному методу, основы которого изложены в работах [338-340]. Константы устойчивости комплексов рассчитывались по методу [340]. Были определены относительные количества хлоридных и гидроксокомплексов меди (II), железа (II) и (III), аммиачных комплексов меди (II) и NH_4^+ - иона.

Образование разнолигандных комплексов Cu (II) изучали потенциометрическим методом с бромид – и иодид – селективными электродами.

Комплексообразование парамагнитных ионов Cu (II) изучали с помощью метода ЭПР. Он позволяет оценить степени заполнения

лигандами координационной сферы Cu (II), электронами – орбиталей иона, а также степень локализации неспаренного электрона и относительное изменение эффективного заряда центрального иона. Спектры ЭПР снимали на спектрометре ER-9 в трехсантиметровом диапазоне при комнатной температуре. Регистрировали первые производные линий спектров. С помощью метода ЭПР были определены интенсивность, ширина линий спектров и g-фактор для различных сочетаний ионов Cu (II), Fe (III) и Cl^- в растворе. Интенсивность сигнала ЭПР при неизменной ширине линий пропорциональна числу парамагнитных частиц. Величина g-фактора характеризует состояние электрона в ионе Cu (II), по ней судят о заряде Cu (II) и распределении электронной плотности. Определяемая величина g-фактора существенно отличалась от таковой для свободного электрона (2,0023), что отражает влияние химического окружения. Эти расхождения велики для рассматриваемых комплексных ионов переходных металлов, когда осуществляется сильное спин-орбитальное взаимодействие.

В отсутствие галогенид-ионов спектр ЭПР водного раствора Cu (II) наблюдали в виде синглетной линии, то есть он имел лоренцову форму, описываемую соотношением

$$\Delta B_{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2}\Delta B_{\max}, \qquad (2.11)$$

где $\Delta B_{1/2}$ – ширина линии спектра на половине высоты пика поглощения;

$\Delta B_{\max}$ – расстояние между максимумом и минимумом кривой.

g-Фактор спектра равнялся 2,181, ширина его линии 150 Гс (рис. 2.4). Увеличение концентрации меди (II) от 0,01 до 0,1 моль·$л^{-1}$ практически не изменяет ширину линии (150 Гс), однако, дальнейшее возрастание концентрации Cu (II) до 3,0 моль · $л^{-1}$ снижает ширину до 89 Гс. Как видно из рис. 2.5, интенсивность сигнала ЭПР (S) раствора $Cu(NO_3)_2$ прямо пропорциональна числу парамагнитных ионов Cu (II).

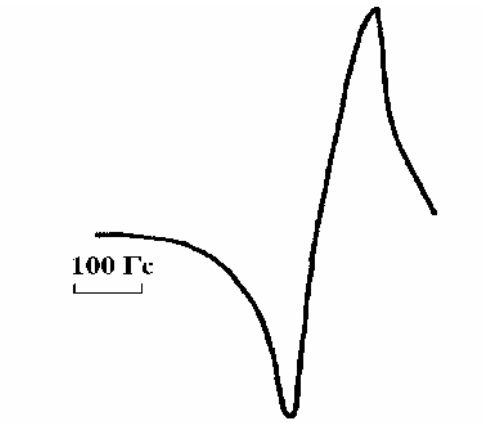


Рис. 2.4. Спектр ЭПР 0,75 моль · л $^{-1}$ раствора $Cu(NO_3)_2$

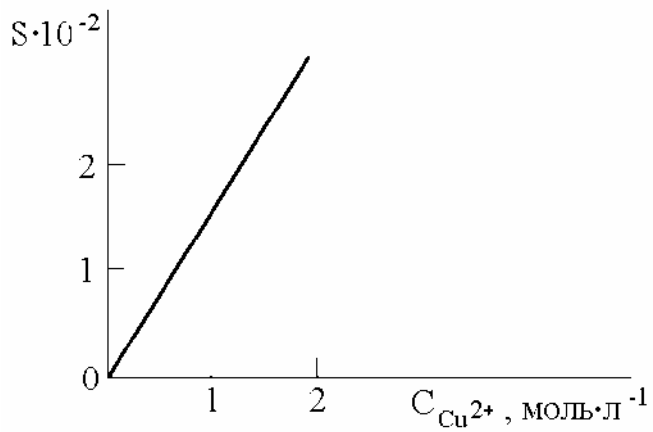


Рис. 2.5. Зависимость интенсивности спектров ЭПР меди (II) от концентрации $Cu(NO_3)_2$ в 4,0 моль · л $^{-1}$ растворе LiCl

При увеличении концентрации Cl^- - ионов в растворе $Cu(NO_3)_2$ интенсивность линии ЭПР первоначально уменьшается, а затем практически постоянна. Ширина линии сужается до (121 – 143) Гс. Если концентрация Cl^- - ионов увеличивается до 4,8 моль · л $^{-1}$, то ширина линии уменьшается до 98 Гс при повышении концентрации меди от 0,01 до 0,8 моль · л $^{-1}$, но затем практически не изменяется (102 Гс) до $C_{Cu^{2+}}$ = 1,6 моль · л $^{-1}$. Увеличение концентрации ионов хлора изменяет спектр ЭПР по интенсивности и *g*-фактору: с ростом C_{Cl^-} оба эти параметра уменьшаются. Наклон кривой S-C_{Cl^-} - (рис. 2.6) сильно зависит от концентрации меди (II).

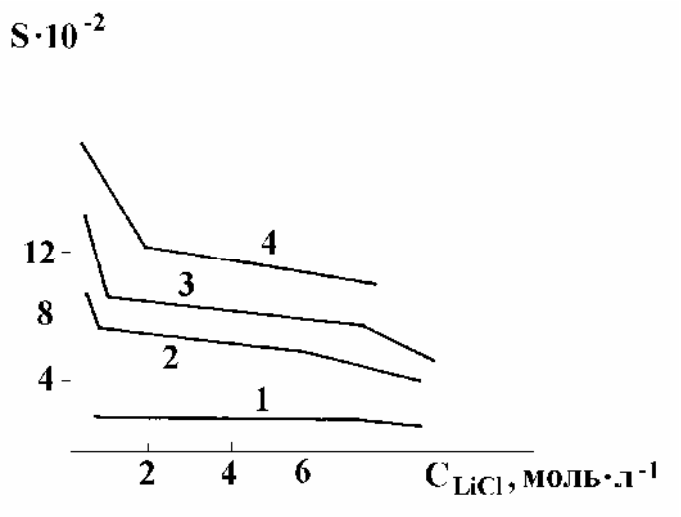


Рис. 2.6. Зависимость интенсивности спектров ЭПР меди (II) от концентрации LiCl при концентрации $Cu(NO_3)_2$, моль · л $^{-1}$: 1 – 0,05; 2 – 0,35; 3 – 0,5; 4 – 0,8

Таким образом, полученные экспериментальные зависимости ширины, интенсивности и *g*-фактора линий спектров ЭПР от условий эксперимента дают возможность понять сущность комплексообразования в системе Cu^{2+} - Fe^{3+} - Cl^- и изменения при этом каталитических свойств меди (II).

Статистическую обработку всех измерений проводили в соответствии с работами [341, 342]. Количество измерений лежало в пределах 5–7. Доверительный интервал был вычислен для всех измеряемых и расчетных величин, его максимальная величина 8,0 %.

3 ВЫЯВЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ И МЕЖИОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В РАСТВОРЕ

3.1. Определение форм каталитических комплексных частиц меди в растворе

3.1.1. Водные кислые железо- и меднохлоридные растворы. Общепризнанный автокаталитический механизм ионизации меди, предложенный В.В. Лосевым и А.И. Молодовым в работах [128 - 138], применим к разбавленным растворам меди (II) на фоне некомплексующих анионов, то есть в условиях, когда практически не происходит комплексообразования ионом – катализатором Cu^{2+}. Установленные ими закономерности нельзя распространить на всю концентрационную область растворов меди, либо применить к растворам, содержащим анионы, образующие комплексы с медью (I) и (II). С целью выяснения взаимосвязи между каталитическим процессом ионизации меди и межионными взаимодействиями в растворе нами были проведены эксперименты по установлению природы каталитических комплексных частиц. Основные результаты для кислых медно- и железохлоридных растворов изложены в работах [343– 347].

В результате исследования химического растворения меди стало ясным существенное влияние концентрации определенных компонентов раствора и реакций комплексообразования на изменение скорости процесса. Так, увеличение содержания в растворе ионов хлора может, с одной стороны, способствовать утоньшению пассивирующих поверхностных пленок, а с другой стороны – перераспределять комплексные частицы Cu (II). Для выяснения последнего обстоятельства были рассчитаны распределительные диаграммы комплексов Cu (II) и проведено сопоставление скорости ионизации меди с наличием в растворе определенных форм комплексных частиц.

На рис. 3.1 представлена зависимость скорости растворения

меди от концентрации хлорид-ионов 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 ее уменьшение в последующем (участки в, г). Для участка (а, б) – активизации растворения меди, отмечаются сдвиги стационарных потенциалов в катодную область (таблица 3.1). Было проведено сравнение данных рис. 3.1 и подобных ему с результатами распределительных диаграмм медно-хлоридных комплексов (таблица 3.2). Для краткости написания в таблице 3.2 молекулы воды в комплексах Cu (II) опущены, однако комплексы являются смешанными аква-хлоридными. 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 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 [10]. В таких условиях указанная погрешность была пренебрежительно мала, даже для высоких C_{CuCl_2}. Кроме того, нет необходимости знать абсолютную величину концентраций компонентов – комплексов, главное – это соотношение их концентраций.

Сравнение кинетических данных с результатами расчета распределения комплексных частиц показало, что возрастание и максимум скорости ионизации меди совпадает с преобладающим формированием в растворе незаряженных каталитических комплексов $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$. Они являются основной формой до концентрации C_{Cl^-} = 3,0 моль · л $^{-1}$. Дальнейшее снижение скорости растворения меди при C_{Cl^-} > 4,0 моль · л $^{-1}$ (рис. 3.1; кривые 1 – 3) связано с резким уменьшением в растворе доли катализатора и формированием многолигандных по иону хлора комплексов меди (II):

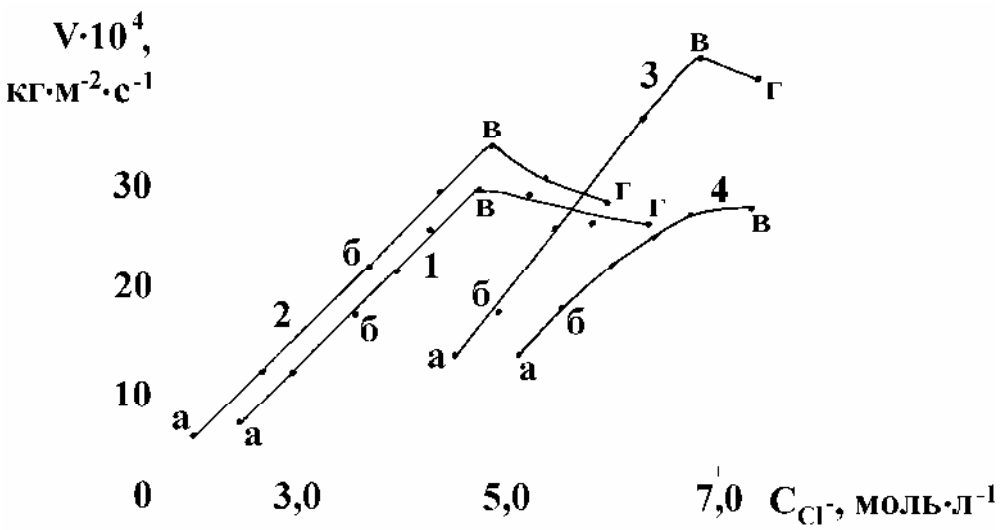


Рис. 3.1. Зависимость скорости растворения ме ди от концентрации хлорид-ионов (добавки NaCl) в растворах 0,50 моль·л $^{-1}$ HCl с концентрацией $CuCl_2$, моль·л$^{-1}$: 1 – 0,42; 2 – 0,50; 3 – 1,00; 4 – 1,25 при ω = 68 об · с $^{-1}$

Таблица 3.1

Зависимость величины стационарного потенциала медного электрода от концентрации Cl^--иона в растворах $CuCl_2$ при 25ºС

0,25 моль·л $^{-1}$ $CuCl_2$		0,42 моль·л $^{-1}$ $CuCl_2$		0,75 моль·л $^{-1}$ $CuCl_2$		1,30 моль·л $^{-1}$ $CuCl_2$	
C_{Cl^-}, моль· л$^{-1}$	E_c, В	C_{Cl^-}, моль· л$^{-1}$	E_c, В	C_{Cl^-}, моль· л$^{-1}$	E_c, В	C_{Cl^-}, моль· л$^{-1}$	E_c, В
1,3	0,18	1,34	0,2	2,8	0,16	4,1	0,18
1,8	0,16	1,44	0,18	3,3	0,15	4,3	0,17
2,5	0,14	1,80	0,17	3,9	0,15	4,7	0,16
2,9	0,13	2,30	0,16	5,0	0,13	4,9	0,16
3,8	0,11	2,60	0,16			5,1	0,15
4,5	0,09	3,30	0,15				

$[Cu(H_2O)_3Cl_3]^-$ и $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$. Образование подобных частиц возможно при невысоких концентрациях меди (II); в более концентрированных растворах отрицательно заряженные комплексы $[Cu(H_2O)_3Cl_3]^-$ и $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ не формируются, да и доля частиц $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$ существенно увеличивается лишь в области концентраций хлорид-ионов 5,0 моль · 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. 3.1; кривая 4). Таким образом, увеличение концентрации комплексов с большим числом лигандов $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ не способствует интенсификации растворения меди в силу отсутствия у комплексов каталитического эффекта. Такое явление часто наблюдается при значительном координировании лигандов-активаторов центральным металлоионом в различных окислительно-восстановительных процессах. Замедляющее ионизацию меди действие частиц $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ заметно выражено, как и противоположное ему – каталитическое действие у частиц $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$. Комплекс $[Cu(H_2O)_3Cl_3]^-$ имеет промежуточные свойства. Он не препятствует возрастанию скорости ионизации меди, присутствуя в растворе в избыточном количестве, при условии сохранения достаточного числа каталитически-активных частиц $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$ и малого числа $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$.

Таблица 3.2

Распределительная диаграмма медно-хлоридных комплексов

C_{Cl^-}, моль·л$^{-1}$	$\alpha_{Cu^{2+}}$	α_{CuCl^+}	α_{CuCl_2}	$\alpha_{CuCl_3^-}$	$\alpha_{CuCl_4^{2-}}$
0,50	0,230	0,450	0,270	0,052	0,003
0,70	0,146	0,410	0,337	0,098	0,009
0,85	0,109	0,373	0,373	0,132	0,013
1,00	0,084	0,336	0,395	0,166	0,019
1,15	0,066	0,303	0,409	0,196	0,026
1,35	0,049	0,263	0,416	0,235	0,037
1,50	0,036	0,237	0,417	0,261	0,046
2,00	0,021	0,169	0,392	0,327	0,091
2,50	0,013	0,123	0,364	0,379	0,121
3,20	0,007	0,085	0,320	0,427	0,161
4,00	0,004	0,058	0,271	0,454	0,213
6,00	0,001	0,026	0,285	0,463	0,325

Однолигандный по Cl^- -ионам комплекс меди $[Cu(H_2O)_5Cl]^+$ не оказывает ускоряющего действия, так как в противоположном случае происходила бы интенсификация растворения меди при $C_{Cl^-} \leq 1{,}0$ моль · л$^{-1}$, то есть в области его преобладания, чего не наблюдается. Данные рис. 3.1 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: $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$ << $[Cu(H_2O)_3Cl_3]^-$ < $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$. Каталитическую активность координационно-ненасыщенных комплексов можно объяснить следующими обстоятельствами. Во-первых, наличие ионов-активаторов во внутренней координационной сфере металлоиона 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 Cu (I). При полном блокировании лигандами всех координационных мест каталитическая активность комплекса снижается. Отсюда, наибольшую каталитическую активность проявляют смешанные координационно-ненасыщенные по Cl^--иону аква-комплексы Cu (II).

Во-вторых, определенное значение имеет прочность комплексов металлоионов с лигандами. При увеличении концентрации ионов хлора кривая скорости реакции проходит через максимум, что, как отмечалось в [79], 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 введениии в раствор различных комплексантов, связывающих в прочные комплексы ионы меди, например, тиомочевины. Подробнее об этом будет сказано ниже. Таким образом, хлорид-ион 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 Cu (II). Галогенид-ионы являются электродонорными лигандами, уменьшая эффективный заряд Cu (II), они, тем самым, снижают прочность комплекса, а также способствуют лабилизации внутренней координационной сферы и, соответственно, увеличивают скорость электронного переноса. Как известно [74, 79], 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 Cu (II), при которой центральный металлоион не может вызвать необходимые изменения при участии в последующих реакциях.

Итак, хлорид-ион как лиганд способствует образованию каталитических комплексов Cu (II), то есть проявляет эффект активирования. По классификации, предложенной П.Р. Бончевым [79] и К.Б. Яцимирским [348], катализ в изучаемой системе относится к нетипичному случаю. Ион хлора выполняет две роли. Во-первых, связывает ионы Cu (II) в активную каталитическую форму $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$, во-вторых, участвует в образовании промежуточного комплекса катализатора и субстрата – меди (I) в виде «мостикового» лиганда, то есть на различных стадиях реакции действует по различным механизмам.

Расчеты распределительных диаграмм были проведены и для растворов $FeCl_3$. 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 $FeCl_3$. Растворение меди в растворах более высокой концентрации приводит к быстрому накоплению в растворе каталитических комплексов $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$, то есть процесс фактически протекает в смеси $FeCl_3$ и $CuCl_2$.

Кроме того, в литературе отсутствуют сведения об устойчивости железо-хлоридных комплексов в концентрированных растворах. В силу данных причин выбор концентраций растворов $FeCl_3$ был ограничен в пределах 0,025 - 0,060 моль·л $^{-1}$. Расчет равновесных ионных концентраций показал, что преобладающими

частицами в растворе являются аква-комплексы $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ (таблица 3.3). Возрастание C_{Cl}- приводит к росту концентрации $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ и уменьшению - $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$.

Таблица 3.3

Распределительная диаграмма железо-хлоридных комплексов

C_{Cl}-, моль · л $^{-1}$	$\alpha_{Fe^{3+}}$	$\alpha_{FeCl^{2+}}$	$\alpha_{FeCl_2^{+}}$	α_{FeCl_3}
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. 3.2 показывает совпадение областей концентраций Cl^{-}-ионов, в которых наблюдается увеличение скорости ионизации меди и преобладание комплексных частиц $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$ и $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^{+}$. Помимо этого, с ростом концентрации железо-хлоридных растворов доля $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ увеличивается быстрее, чем уменьшается $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$. Присутствие указанных комплексов при дальнейшем росте C_{Cl}- приводит либо к более медленному возрастанию скорости процесса (рис. 3.2; кривые 3, 4), либо к его стабилизации (кривые 1, 2, 5). Рост скорости растворения меди связан с более устойчивым ростом концентрации $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ и медленным уменьшением концентрации $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$ по мере увеличения общей концентрации железа (III).

Полученные данные согласуются с выводами работ [171, 172] о различном влиянии хлоридных комплексов железа (III) на ионизацию меди и с предложенным рядом активности комплексных частиц Fe (III), согласно которому ускорение растворения меди

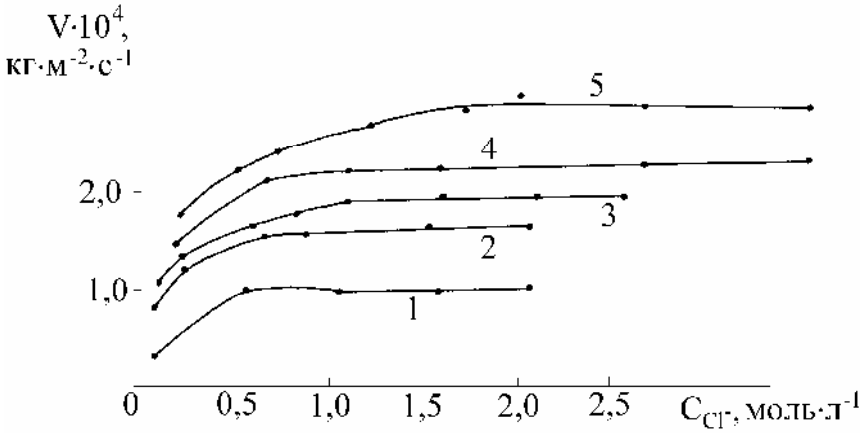


Рис. 3.2. Зависимость скорости растворения меди от концентрации Cl^--ионов (добавки NaCl) в растворах $FeCl_3$, моль · л $^{-1}$: 1 – 0,025; 2 – 0,035; 3 – 0,040; 4 – 0,050; 5 – 0,060 при ω = 68 об · с $^{-1}$

происходит в присутствии комплексов $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$ и, в большей степени, $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$. Одной из причин этого является увеличение константы скорости обмена электроном в системе Fe (II) /Fe (III) при образовании данных комплексов [59, 60]. По данным работы [59] *k*, моль$^{-1}$·с·л$^{-1}$: Fe^{2+}/Fe^{3+} - 0,087; $Fe^{2+}/FeCl^{2+}$ - 9,7; $Fe^{2+}/FeCl_2^+$ - 15,0 (более подробные данные в таблице А.6). То есть при комплексообразовании железа с Cl^--ионами происходит увеличение скорости каталитического процесса на стадии передачи электрона от Cu (I) окислителю, которым в данном случае является комплекс $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$ или $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$.

Как отмечалось выше, каталитическая активность хлоридных комплексов меди (II) по отношению к процессу растворения меди может быть подавлена в результате добавления веществ, образующих прочные комплексы с ионом Cu (II). Такое явление наблюдается при введении в раствор $CuCl_2$ возрастающих количеств $CuSO_4$ (рис. 3.3). Замена малоустойчивых хлоридных комплексов Cu (II) сульфатными в эквимолярных смесях $CuCl_2$ и $CuSO_4$ приводит к резкому уменьшению скорости растворения меди, что проявляется при различных потенциалах. Химическая ионизация меди в растворе $CuSO_4$ прекращается практически полностью. Стационарный потенциал сдвигается при этом в положительную область, изменяясь в общем случае от – 0,025 В (1,0 моль · л $^{-1}$ $CuCl_2$) до + 0,067 В (1,0 моль · л $^{-1}$ $CuSO_4$).

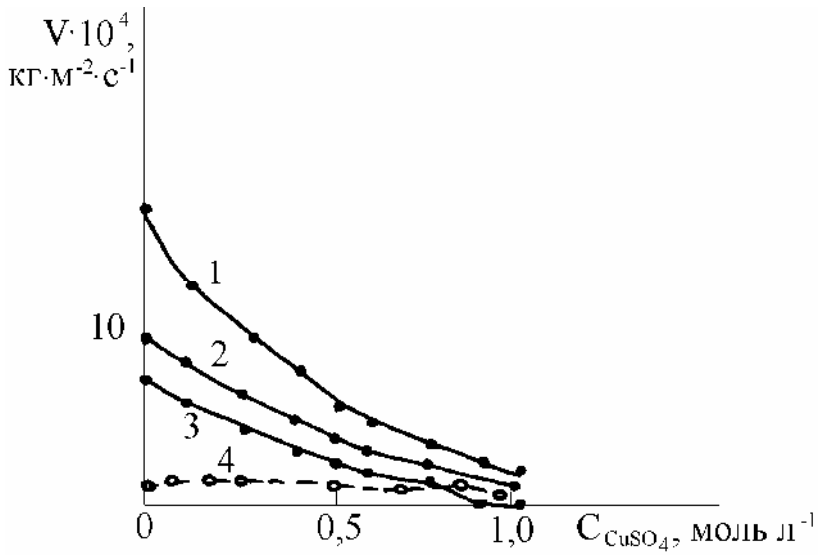


Рис. 3.3. Зависимость скорости ионизации меди от концентрации $CuSO_4$ в изомолярных растворах $CuCl_2$ и $CuSO_4$ при потенциалах, В: 1 – 1,95; 2 – 1,25; 3 – стационарный; 4 – химическое растворение меди в 0,25 моль · л $^{-1}$ $CuCl_2$ + n моль·л $^{-1}$ $CuSO_4$

Скорость реакции практически не изменяется при введении в раствор $CuCl_2$ сульфата меди (II) (рис. 3.3; кривая 4). Только при превышении содержания SO_4^{2-} - ионов над концентрацией ионов хлора она немного снижается. Аналогичное действие оказывают и другие соли меди (II). Так, в растворах $CuBr_2$ скорость на порядок ниже, чем в растворах $CuCl_2$ той же концентрации. В растворах же остальных солей Cu (II) при стационарном потенциале медь практически не растворяется (таблица 3.4). Объяснением данному явлению может служить, во-первых, более высокая устойчивость комплексов Cu (II) с другими анионами, чем с Cl^- - ионом (табл. А.17). Для комплексов Cu (II) прослеживается удовлетворительная корреляция между их стабильностью и уменьшением скорости ионизации Cu. Кроме того, каталитическую активность комплексов Cu (II) снижает вероятность образования анионами π-связей в комплексе.

Связывание Fe (III) в прочные комплексы также уменьшает скорость растворения меди. Так, введение маннита (таблица 3.5), комплексующегося только ионами железа (III), снижает скорость ионизации меди, но не в такой мере, как добавки анионов, координируемых медью (II) и железом (III): F^-, $C_2O_4^{2-}$ и CH_3COO^-. Даже при высоких концентрациях маннита процесс тормозится

Таблица 3.4

Зависимость скорости (v) ионизации меди от природы аниона и потенциала. Концентрация солей 0,25 моль · л $^{-1}$; ω = 68 об · с $^{-1}$; 25 °С

Соль	pH раст-вора	$E_{стац.}$, В	Скорость растворения меди, $v \cdot 10^4$, кг · м $^{-2}$ · с $^{-1}$ при потенциалах, В				
			$E_{стац.}$	+ 0,75	+ 1,25	+ 1,75	+ 1,95
$CuCl_2$	3,56	+0,22	1,5	1,9	2,5	2,9	3,6
$CuBr_2$	3,61	+0,31	0,16	1,2	2,1	2,5	2,9
$CuSO_4$	3,60	+0,31	0,02	0,65	1,4	2,2	2,7
$Cu(NO_3)_2$	3,56	+0,33	0,015	0,8	1,6	2,8	3,3
$Cu(CH_3COO)_2$	3,69	+0,30	0,01	1,2	1,9	2,5	2,9

Таблица 3.5

Зависимость скорости растворения меди (v) в растворе 0,25 моль · л $^{-1}$ $FeCl_3$ от концентрации добавок маннита ($C_6H_{14}O_6$) при различных потенциалах (25 °С)

Концен-трация $C_6H_{14}O_6$, 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

незначительно, так как маннит не влияет на каталитическую активность хлоридных комплексов Cu (II). В противоположном случае, то есть при формировании в растворе прочных комплексов меди (II) и при переводе Fe (III) в восстановленную форму (Fe (II)), процесс ингибируется полностью. Введение в 0,5 моль·л$^{-1}$ раствор $FeCl_3$ тиомочевины в концентрации 0,5 моль·л$^{-1}$ уменьшает скорость растворения меди в 45 раз. Первоначальное ее значение равнялось $2 \cdot 10^{-3}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$.

Более детальный анализ показал, что 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 в рассматриваемой сложной гетерогенной системе причины ускорения реакции, нельзя упускать из виду накапливание ионов Cu (II) и через их комплексы влияния на протекание ионизации металла.

Необходимо отметить, что представленные выше экспериментальные данные по зависимости скорости растворения меди от концентрации Cl^--ионов можно отнести лишь за счет каталитического эффекта комплексов $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$. Неправомерно трактовать подобные данные только снятием пассивирующей пленки CuCl с поверхности меди в избытке Cl^- - лиганда, как это сделано авторами работ [158 - 161], так как слой CuCl отсутствует уже при C_{Cl^-} = 2,5 моль·л$^{-1}$, однако повышение скорости распространяется до более высокого содержания Cl^- -ионов, после чего следует ее уменьшение, что, исходя из таких предпосылок, остается еще более непонятным. Во-вторых, в условиях проведения эксперимента на ВДЭ при ω = 68 об·с$^{-1}$ на поверхности меди пленка CuCl полностью отсутствует.

3.1.2. Медноаммиачные растворы. В растворах, содержащих хлорид меди (II), аммиак и ионы аммония, возможно формирование различных по природе комплексов, оказывающих влияние на кинетику растворения меди. Как показали данные расчета ионных равновесий, большую долю составляют аммиачные комплексы меди (II) $[Cu(NH_3)_m(H_2O)_n]^{2+}$ (m+n=6), а также гидроксо-комплексы $[Cu(H_2O)_m(OH)_l]^{2-l}$ (l+m = 6, l ≤ 3). Концентрации хлоро-комплексов Cu (II) незначительны. В работе [183] предполагалось существование смешанных комплексов меди (II) с аммиаком и хлорид-ионами, однако ввиду отсутствия констант устойчивости невозможно рассчитать их долю. Возможность формирования подобных комплексов проверялась потенциометрическим методом. Основные экспериментальные данные опубликованы в работах [349 - 351].

Результаты распределительных диаграмм комплексов Cu (II) сопоставлялись с данными по скорости растворения меди. Химическое растворение меди относится к топохимическим

реакциям. Согласно работе [107] кинетические кривые подобных реакций имеют *S*-образную форму с различным периодом индукции. Если реакция является автокаталитической, когда образующийся продукт ускоряет процесс, то кинетические кривые чаще всего имеют максимум. При этом скорость растворения пропорциональна количеству образовавшегося продукта и нерастворившейся твердой фазы. Полученные нами υ, τ- или υ, C_{Cu} – кривые (где τ – время) также имели экстремальный характер. При постоянстве концентрации меди (II) и варьировании C_{NH_3} отмечается лишь незначительное понижение скорости с ростом C_{NH_3} (рис. 3.4; кривые 5, 6). В присутствии ионов аммония отмечается более крутой ход зависимости скорости (сравните кривые 3 и 4). Прибавление к раствору NH_4Cl задерживает уменьшение скорости с ростом C_{NH_3} (сравните кривые 5 и 6).

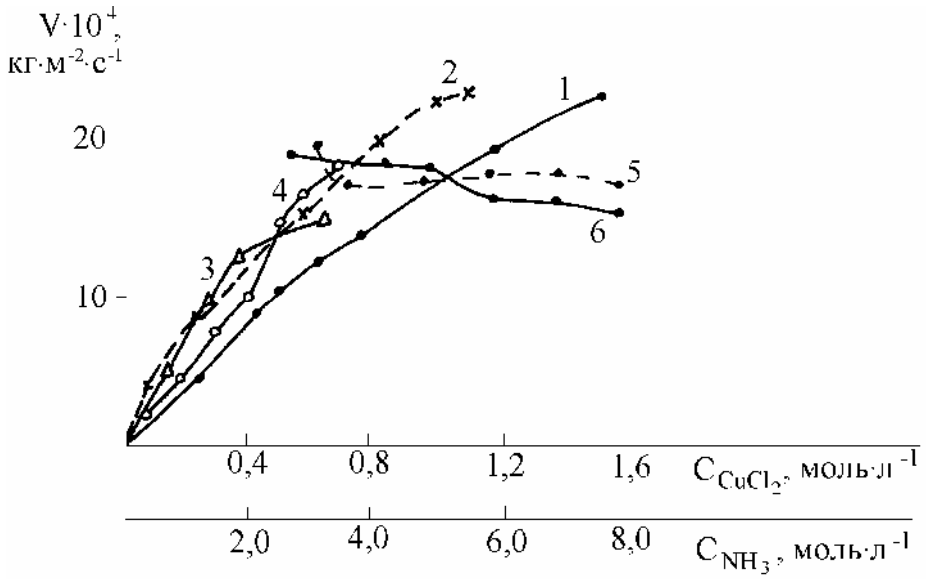


Рис. 3.4. Зависимость скорости растворения меди: кривые 1 – 4 от концентрации $CuCl_2$ в растворах, моль · л $^{-1}$: 1 – 8,0 NH_3; 2 – 5,0 NH_3; 3 – 2,73 NH_3; 4 – 2,73 NH_3 + 2,43 NH_4Cl; C_{Cl^-} = 3,0 моль · л $^{-1}$; кривые 5 – 6 от концентрации NH_3 в растворах, моль · л $^{-1}$: 5 – 0,58 $CuCl_2$ + 2,43 NH_4Cl; 6 – 0,58 $CuCl_2$. ω = 73 об · с $^{-1}$

Ионы аммония, помимо этого, повышают емкость травильных растворов. Из рис. 3.5 видно, что в системах, содержащих NH_4^+-ионы (кривые 1 – 3), скорость растворения по мере накопления в растворе меди сначала увеличивается и лишь после этого падает, в

отличие от растворов без NH_4^+ (кривые 4 – 6), в которых скорость уменьшается с первых минут растворения. Необходимо отметить, что окончательное уменьшение скорости растворения обусловлено уменьшением концентрации растворенного кислорода и накоплением комплексных ионов меди (I). Титриметрическое определение ионов Cu (II) и (I) в различных точках кривых 1 – 3 (рис. 3.5) показало отсутствие меди (I) на восходящих ветвях кривых и незначительное ее присутствие (до 5 %) в конце растворения. Производственные установки струйного травления создают благоприятные условия для насыщения растворов кислородом воздуха, что увеличивает их емкость по меди.

В работе [107] рассмотрены примеры растворения металлов, в том числе и меди, которые свидетельствуют о том, что окончательное уменьшение скорости процесса связано с образованием поверхностных солевых или оксидных слоев. В нашем случае такое объяснение вряд ли справедливо по причине растворения пассивирующих фаз CuCl и Cu_2O в избытке аммиака и отсутствии затруднений для отвода продуктов реакции в объем раствора при $\omega = 74$ об·с$^{-1}$.

Изменение концентрации хлорид-ионов не сказывается на скорости растворения, то есть каталитически-активные в кислых растворах хлорида меди (II) комплексы $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$ и $[Cu(H_2O)_3Cl_3]^-$ не проявляют своих свойств в аммиачных средах.

Для объяснения изменений скорости при варьировании состава были рассчитаны диаграммы комплексов меди (II) и NH_4^+-ионов, две из которых представлены на рис. 3.6 и 3.7. Диаграммы растворов с добавками NH_4^+-ионов отличаются отсутствием гидроксо-комплексов Cu (II) в результате сдвига равновесия диссоциации аква-комплексов меди (II) влево в присутствии ионов аммония по реакциям

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} \leftrightarrow [Cu(OH)(H_2O)_5]^+ + H^+, \qquad (3.1)$$

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+ \qquad (3.2)$$

и протекания реакции

$$[Cu(OH)(H_2O)_5]^+ + NH_4^+ \leftrightarrow [CuNH_3(H_2O)_5]^{2+} + H_2O. \qquad (3.3)$$

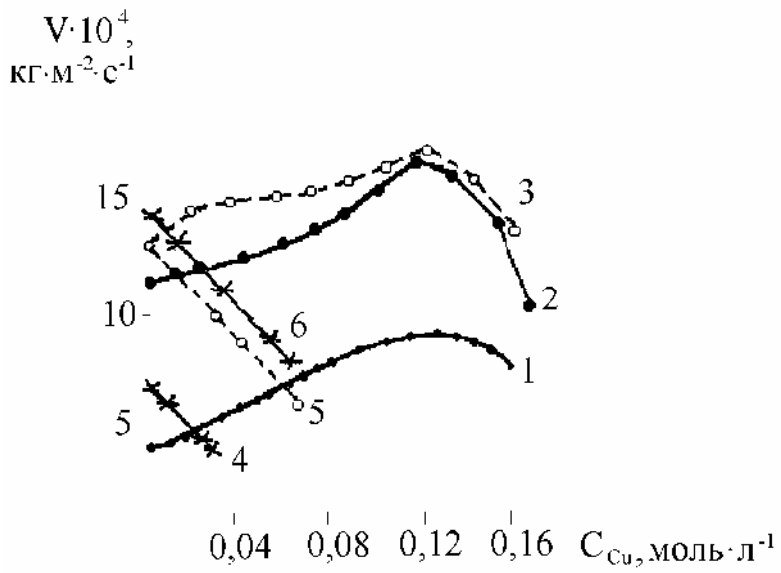


Рис. 3.5 Зависимость скорости растворени меди от общего содержания меди в растворе по мере травления в растворах, моль·$л^{-1}$: кривые 1-3 2,43 NH_4Cl + 2,73 NH_3: 1 – 0,15$CuCl_2$ +2,7NaCl; 2 – 0,40$CuCl_2$ + 2,2NaCl; 3 – 0,50$CuCl_2$ + 2,0NaCl; кривые 4-6 2,73NH_3: 4 – 0,15$CuCl_2$ +2,7NaCl; 5 - 0,40$CuCl_2$ + 2,2NaCl; 6 – 0,50$CuCl_2$ + 2,0NaCl. ω = 74 об · $с^{-1}$

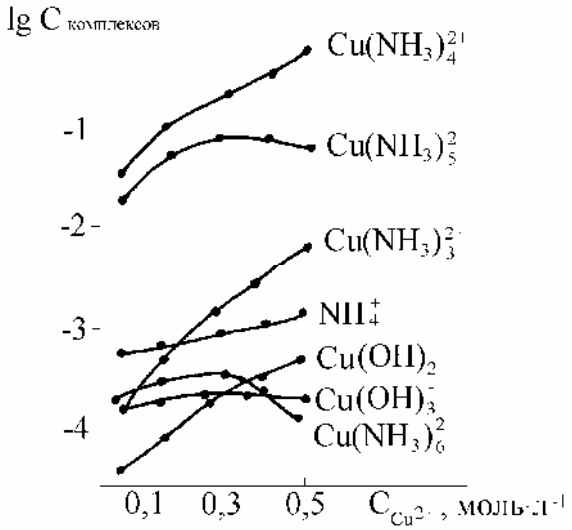


Рис. 3.6. Распределительная диаграмма комплексов меди (II) и NH_4^+-ионов в растворах, моль·$л^{-1}$: 2,73 NH_3 +$CuCl_2$ +NaCl при C_{Cl^-} = 3,0 моль·$л^{-1}$. (Молекулы воды в формулах компл ексов опущены, то же для рис. 3.7)

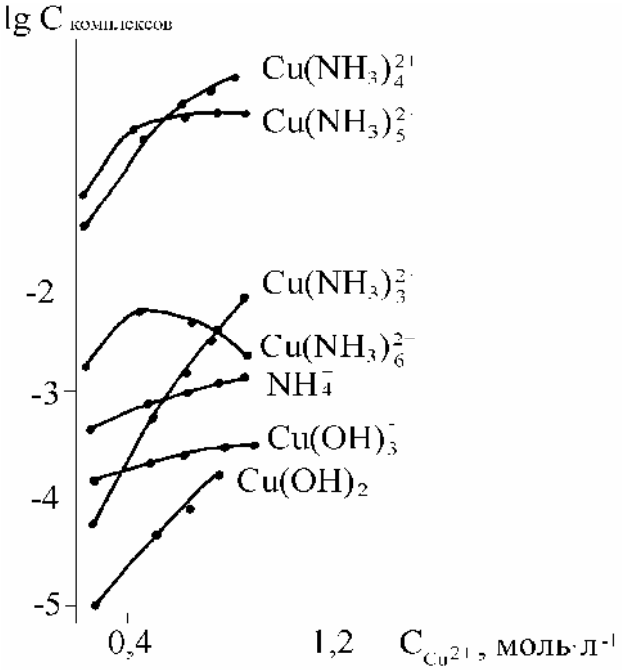


Рис. 3.7. Распределительная диаграмма комплексов меди (II) и NH_4^+-ионов в растворах, моль·л$^{-1}$: 8,0 NH_3 +$CuCl_2$ +NaCl при C_{Cl^-} = 3,0 моль·л$^{-1}$.

В рассматриваемых равновесиях учтено комплексообразование меди (I) с NH_3.

Сравнение данных по скорости растворения меди с диаграммами распределения комплексных частиц дает следующие результаты:

- повсеместно прослеживается параллелизм между уменьшением скорости растворения меди и наличием гидроксо-комплексов. Так, например, падение скорости во времени (рис. 3.5; кривые 4 – 6) объясняется наличием в растворе ингибирующих частиц $[Cu(H_2O)_m(OH)_l]^{2-l}$;

- частицами, повышающими скорость, являются аммиачные координационно-ненасыщенные комплексы $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ и, в меньшей степени, $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$. Их концентрация растет на всем интервале $C_{Cu^{2+}}$. Более пологий ход кривой для первого из этих комплексов с ростом концентрации $CuCl_2$ (рис. 3.6) отражается в уменьшении угла наклона восходящей ветви кривых 1 – 3 (рис. 3.5). Ускоряющее действие $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ и $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ выражено и на фоне тормозящего эффекта гидроксо-комплексов Cu

(II). Превышение скорости растворения меди в 2,73 моль·л$^{-1}$ NH_3 над 5,0 и 8,0 моль·л$^{-1}$ NH_3 (кривые 1 – 3; рис. 3.4) также обусловлено более высокой концентрацией указанных каталитически-активных комплексов (сравните соответствующие кривые на рис. 3.6 и 3.7). Кроме того, существенное превышение содержания комплексов $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ над $[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ в растворах 2,73 моль·л$^{-1}$ NH_3 (рис. 3.4; кривая 3) приводит к более крутому ходу кривой в области низких концентраций компонентов по сравнению с кривыми 1, 2, для которых концентрации этих частиц близки;

- остальные комплексы меди (II) $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ и ионы $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, ввиду их малой концентрации, не оказывают существенного влияния на скорость растворения меди. Они исключены из рассмотрения. Относительно комплекса $[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ можно высказать предположение, что он не проявляет каталитических свойств в силу координационной насыщенности аммиаком. По этой же причине в реакциях с его участием могут возникать стерические затруднения.

Частичная замена ионов хлора на Br^- или I^--ионы приводит к возрастанию скорости травления меди. Это может быть связано с тем, что согласно спектрохимическому ряду галогенид-ионы располагаются следующим образом $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. OH^--ионы занимают первое место по реакционной способности. Увеличение электродонорных свойств лигандов в данном ряду приводит к уменьшению эффективного заряда на ионе меди (II), и, как следствие, лабилизации внутренней координационной сферы, что увеличивает скорость электронного переноса и способствует увеличению скорости окислительно-восстановительного процесса. Однако, расчеты показали, что концентрация галогенидных комплексов меди в исследуемых растворах ничтожно мала, а внедрения Br^-- и I^--ионов в аммиачные комплексы не происходит. Последнее доказано проведением сравнительных потенциометрических исследований с бромид- и йодид-селективными электродами в растворах KBr (KI) + NH_3 и KBr (KI) + NH_3 + $Cu(NO_3)_2$. Предположение, сделанное в работе [347] об образовании смешанных аммиачно-анионных комплексов Cu (II) в водных и органических средах, видимо, справедливо только для последних. Отсюда можно сделать заключение, что ускорение реакции растворения меди в присутствии ионов Br^- и I^- в аммиачном растворе связано с

облегчением одной из стадий данного процесса, а именно электронного переноса.

Ингибирующее действие OH^- -ионов можно объяснить их менее сильными электродонорными свойствами и, следовательно, замедлением реакции обмена электроном между Cu (II) и Cu (I), а также малой π-транс-активностью, приводящей к упрочнению связи лигандов с медью (II) и снижению способности комплекса к их замене. Последнее обстоятельство очень важно при передаче электрона, когда одна из реагирующих частиц должна принять форму, близкую к форме продукта.

3.1.3. Многостадийный механизм автокаталитической ионизации меди. Каталитический механизм ионизации меди без учета комплексообразования ионов меди (II) и меди (I), описанный в пункте 1.2.1, складывается из трех реакций. Ионизация меди протекает до низкозарядных частиц Cu^+ (реакция 1.25). Ионы Cu (II) восстанавливаются до Cu (I) в объеме раствора вблизи поверхности электрода (1.26). Регенерация катализатора Cu (II) идет в быстрой химической реакции окисления промежуточных ионов Cu (I) в растворе (1.23). Таким образом, ионы меди (II), изменяя степень окисления, могут облегчить отвод электронов с поверхности меди.

В свете данных представлений рассмотрим механизм процесса химического растворения меди в аэрированных концентрированных растворах составов $Cu^{2+} – NH_3 – Cl^- – NH_4^+$ и $Cu^{2+} – Cl^-$, описанный в работах [343, 345, 349-351].

При образовании аммиачных комплексов меди (II) деполяризация меди облегчается. Причиной является то, что комплексы $[Cu(NH_3)_n(H_2O)_m]^{2+}$ легче изменяют степень окисления, чем комплексы с неорганическими анионами. Действительно, если воспользоваться имеющимися константами устойчивости комплексов с аммиаком Cu (I): $\lg\beta_1 = 5{,}93$; $\lg\beta_2 = 10{,}58$ и Cu (II): $\lg\beta_1 = 4{,}24$; $\lg\beta_2 = 7{,}83$ [5] (более подробно в таблице А.5) и $\lg K_{Cu^{2+}/Cu^+} = 2{,}68$, то возможно рассчитать константы окислительно-восстановительных реакций между комплексами Cu (II) и (I) с разной координацией аммиака. А именно:

	lg$K$	
$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^{+}$	2,68	(3.4)
$CuNH_3^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + NH_3$	- 4,24	(3.5)
$Cu^{+} + NH_3 \leftrightarrow CuNH_3^{+}$	5,93	(3.6)
$CuNH_3^{2+} + e \leftrightarrow CuNH_3^{+}$	4,37	(3.7)

и

$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^{+}$	2,68	(3.4)
$Cu(NH_3)_2^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + 2NH_3$	- 7,83	(3.8)
$Cu^{+} + 2NH_3 \leftrightarrow Cu(NH_3)_2^{+}$	10,58	(3.9)
$Cu(NH_3)_2^{2+} + e \leftrightarrow Cu(NH_3)_2^{+}$	5,43	(3.10)

или в общем виде

$$K_{\text{сум.}} = \beta^{-1}_{Cu^{2+}} \cdot \beta_{Cu^{+}} \cdot K_{Cu^{2+}/Cu^{+}}, \qquad (3.11)$$

$$K'_{\text{сум.}} = (\beta'_{Cu^{2+}})^{-1} \cdot \beta'_{Cu^{+}} \cdot K_{Cu^{2+}/Cu^{+}}, \qquad (3.12)$$

отсюда

$$\lg K_n = \lg K_m - \Delta\lg\beta^{m-n}_{Cu^{+}} + \Delta\lg\beta^{m-n}_{Cu^{2+}}, \qquad (3.13)$$

где m и n – число лигандов в комплексе.

Из расчетов видно, что константа равновесия Cu^{2+}/Cu^{+} возрастает при увеличении числа молекул аммиака в комплексе и зависит от прочности комплексов меди обеих степеней окисления.

Помимо процессов комплексообразования в механизме растворения меди в реальных растворах, содержащих ионы Cl^{-},

NH_4^+ и аммиак, необходимо учесть сопутствующие реакции пассивирования меди. Стадия (1.25) в щелочных Cl^--содержащих растворах осложнена образованием соединений CuCl и Cu_2O. Однако стойкого пассивирования не происходит, так как скорости растворения CuCl и Cu_2O в избытке свободного аммиака велики

$$Cu + Cl^- - e \rightarrow CuCl\ (тв.), \qquad (3.14)$$

$$CuCl\ (тв.) + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^+ + Cl^-. \qquad (3.15)$$

Комплексные ионы $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ восстанавливаются вблизи поверхности электрода по реакции

$$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + e \rightarrow Cu(NH_3)_4^+ + 2H_2O. \qquad (3.16)$$

В тонком слое у поверхности электрода встречаются два потока: ионы $Cu(NH_3)_4^+$ движутся от поверхности электрода, а поток окислителя – к поверхности меди. Реакция

$$Cu(NH_3)_4^+ + Ox + 2H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + Red \qquad (3.17)$$

протекает быстро внутри диффузионной зоны, не достигая поверхности металла.

Таким образом, компоненты раствора играют в данном процессе следующие роли: ионы меди (II) снимают кинетические затруднения, увеличивают скорость реакции; их комплексы являются катализатором; аммиак участвует в комплексообразовании с медью (I) и (II); кислород – окислитель.

Так как стадии (3.14; 3.15 и 3.17) являются быстрыми [143, 144, 166, 180-182, 184], то можно сделать предположение о замедленности стадии (3.16), которое подтверждается результатами работы [86] на примере триаммиаката меди (II). Факторы, влияющие на скорость электронного обмена, должны оказывать определенное влияние и на скорость всего процесса растворения меди. Выше было отмечено, что частичная замена ионов хлора на Br^- или I^- приводит к возрастанию скорости травления и емкости растворов по меди. Объяснение этого факта должно быть связано с протеканием стадий каталитического процесса. Во-первых, может увеличиться скорость лимитирующей стадии – обмена электроном между Cu (II) и Cu (I). Так как смешанных аммиачно-галогенидных

комплексов не образуется (что было показано ранее), то можно предположить, что данное возрастание скорости связано с включением ионов Br^- и I^- в короткоживущие комплексы меди (I) и (II) в виде мостиков, передача электронов через которые облегчена. О вероятности подобного комплексообразования могут косвенно свидетельствовать результаты работы [353] для системы Au^{3+} - Cl^- - NH_3. В присутствии Br^- - и I^- -ионов может происходить ускорение координирования Cu (II) и Cu (I) в гетероядерный комплекс. По увеличению транс-активности галогенид-ионы располагаются в ряд $Cl^- < Br^- < I^-$. Таким образом, ионы Br^- и I^-, входя во внутреннюю координационную сферу обоих ионов меди, могут оказывать большее влияние при замещении определенного лиганда в ходе образования промежуточного комплекса, а каталитический эффект лабильных комплексов с непрочными связями обычно выше. Исходя из этого, вышеописанное ингибирующее действие OH^- - ионов можно объяснить их слабыми электродонорными свойствами и, следовательно, замедлением реакции (3.16), а также упрочнением их связи с центральным металлоионом и снижением способности комплекса к замене лигандов. Относительно аммиака можно сказать, что в ряду транс-активности он занимает промежуточное положение между OH^- и Cl^- -лигандами.

Второй путь связан с различной адсорбцией галогенид-ионов на меди. Чем сильнее взаимодействие между анионом и металлической поверхностью, тем легче осуществляется переход атома металла в раствор. Увеличение радиуса анионов в ряду Cl^-, Br^-, I^- способствует повышению их адсорбируемости. Помимо этого, увеличивается константа устойчивости между Cu (I) и ионами галогенов, что важно с учетом ионизации меди по реакциям (3.14), (3.15).

Кроме того, величина скорости растворения меди может определяться растворимостью пассивирующих поверхностных галоидных соединений меди (I), более подробно о пассивировании которыми будет сказано ниже. По мере насыщения раствора ионами меди уменьшается количество свободного аммиака, не включенного в комплексы. В первые моменты растворения образующиеся аммиачные комплексы меди (I) быстро окислялись до аммиачных комплексов меди (II). При истощении раствора по аммиаку медь (I)

может фиксироваться в виде малорастворимого гал огенида CuHal

$$[Cu(NH_3)_n]^{2+} + Hal^- + \bar{e} \rightarrow CuHal + nNH_3. \quad (3.18)$$

Окислительно-восстановительный потенциал реакции (3. 18) можно рассчитать по ура внению

$$E = E'_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\left[Cu\left(NH_3\right)_n\right]^{2+}} \cdot a_{Hal^-}}{a^n_{NH_3}}. \quad (3.19)$$

Если реакцию (3.18) представить в виде суммы последовательных стадий

$$[Cu(NH_3)_n]^{2+} + \bar{e} \leftrightarrow [Cu(NH_3)_m]^+ + (n\text{-}m)NH_3, \quad (3.20)$$

$$[Cu(NH_3)_m]^+ \leftrightarrow Cu^+ + mNH_3, \quad (3.21)$$

$$Cu^+ + Hal^- \leftrightarrow CuHal, \quad (3.22)$$

то член E'_o приобретет значение

$$E'_o = E_o + \frac{2{,}3RT}{F}\left(pK_{CuHal} - pK_{[Cu(NH_3)_m]^+}\right). \quad (3.23)$$

Увеличение pK_{CuHal} в ряду CuCl < CuBr < CuI приводит к росту окислительно-восстановительного потенциала, что объясняет рост скорости растворения и емкости растворов по меди при введении в раствор добавок Br^-и I^--ионов в начальной стадии растворения. Однако, по мере уменьшения концентрации NH_3 в растворе формируются низшие аминокомплексы Cu (II), что обусловливает повышение окислительно-восстановительного потенциала, так как с уменьшением за комплексованности меди (II) ее способность восстанавливаться до меди (I) возрастает. Таким образом, увеличение окислительно-восстановительного потенциала при высокой концентрации Br^-и I^--ионов служит причиной быстрого и резкого уменьшения скорости раствор ения меди. Однако растворимость поверхнос тных слоев и связанное с ней изменение окислительно-восстановительного потенциала нельзя считать основным фактором, определяющим общую скорость пр оцесса

растворения меди. Во-первых, существуют факторы, изменяющие скорость процесса даже в отсутствие пассивирования. Во-вторых, согласно работе [107] плотность галогенидов меди (I) на поверхности самого металла увеличивается в ряду Cl^-, Br^-, I^-, что способствовало бы уменьшению скорости ионизации меди.

Для кислых растворов $CuCl_2$ механизм растворения меди слагается из следующих реакций

$$Cu + Cl^- - e \rightarrow CuCl \text{ (тв.)}, \quad (3.24)$$

$$CuCl_2 + Cl^- \rightarrow CuCl_3^-, \quad (3.25)$$

$$CuCl_3^- + CuCl + e \rightarrow 2CuCl_2^-, \quad (3.26)$$

$$2CuCl_2^- + O_x \rightarrow 2CuCl_2 + Red. \quad (3.27)$$

Решающая роль каталитических комплексов Cu (II) состоит в том, что при их участии происходит растворение пленки CuCl (3.26) и перенос меди (I) в объем раствора в виде нестойкого комплекса $CuCl_2^-$, где и происходит его окисление до меди (II) при непосредственном соударении с частицами окислителя с полной регенерацией катализатора - $CuCl_2$ (3.27). При этом катализ осуществляется за счет непрерывных переходов катализатора из одной степени окисления в другую и обратно. Таким образом, для обоих механизмов растворения меди в хлорид-содержащих аммиачных и кислых растворах характерна потеря атомом меди первого электрона на межфазной границе электрод – раствор, потеря второго электрона – в объеме раствора. Рассматриваемый процесс относится к довольно редкому типу гетерогенных каталитических реакций, когда исходное вещество находится в твердой фазе, а катализатор – в виде растворимых комплексов. Проведение эксперимента при высокой скорости вращения ВДЭ позволило снять диффузионные ограничения процесса ионизации меди и рассматривать эту реакцию как случай гомогенного катализа, где лимитирующей стадией является одна из реакций (3.25) – (3.27) в растворе.

При сопоставимом содержании ионов Cu (I) и (II) в кислых

растворах возможно образование смешанного комплекса с ускоренным переносом электрона между разными формами меди типа $\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\rangle Cu^{2+}-Cl-Cu^{+}\left\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]^{2-}$. Константа электронного переноса в нем высока [75]. Данный комплекс находится в преобладающей симметричной форме, для которой более вероятно электронно-обменное взаимодействие. «Мостиковый» ион хлора одновременно входит в координационную сферу меди (I) и меди (II). Образующаяся при этом трехцентровая молекулярная орбиталь, состоящая из атомных орбиталей ионов меди и хлора, увеличивает вероятность переноса электрона по сравнению с изолированными гидратированными ионами, а, следовательно, ускоряется сама окислительная реакция на меди. Суммируя литературные данные по автокаталитическому механизму растворения меди и экспериментальные результаты, связывающие кинетические характеристики процесса с видом образующихся комплексов, можно предложить изменения в механизм растворения меди. А именно: за стадией (3.14) следует растворение CuCl с образованием анионного комплекса

$$CuCl\ (тв.) + 2Cl^{-} \rightarrow CuCl_3^{2-}. \qquad (3.28)$$

Процесс передачи электрона происходит путем образования двухъядерного хлоридного комплекса по механизму близкого взаимодействия через мостиковый лиганд по схеме

$$CuCl_3^{2-} + CuCl_2 \rightarrow \{Cu(CuCl_5)\}^{2-} \rightarrow 2CuCl_2^{-} + Cl^{-} - \bar{e}. \qquad (3.29)$$

Так как окислительно-восстановительные процессы в системах, содержащих Cu (I) и (II), чаще всего идут по нескольким параллельным путям, то нельзя полностью отрицать вероятность реакций (3.25) – (3.27). Комплекс $\{Cu(CuCl_5)\}^{2-}$ выполняет роль промежуточного активированного комплекса, в котором осуществляется быстрый перенос электрона. Отсутствие у высших анионных комплексов Cu (II) каталитической активности объясняется нехваткой свободных мест в их внутренней координационной сфере, необходимых для вхождения частиц меди (I), участвующих в электронном обмене.

В редокс реакциях в системе Cu^{2+}/Cu^{+} электронный перенос и структурные изменения комплексов протекают скорее последовательно, чем одновременно [62]. Если образование и разрушение координационных связей происходит медленно, то это неблагоприятно скажется на проявлении металлокомплексного катализа. В изучаемой системе энергетические барьеры, связанные с модификацией связей в комплексах Cu (II) и Cu (I), вероятно, снижены до минимума, так как в концентрированных растворах хлоридные комплексы Cu (II), подобно Cu (I), имеют тетраэдрическую конфигурацию. Данные работы [353], свидетельствующие о наличии у Cu (I) координационного числа 6 и, соответственно, октаэдрической структуры, относятся к разбавленным растворам с некомплексующим электролитом и не могут быть применены к хлоридным комплексам Cu (I) в данной сиситеме. Таким образом, промежуточный комплекс, образующийся по реакции (3.29), включает два тетраэдра $[Cu(H_2O)Cl_3]^{2-}$ и $[Cu(H_2O)_2Cl_2]$.

Хлорид-ион как активатор улучшает контакт между катализатором и реагирующим веществом (Cu (I)) за счет снижения электростатического отталкивания, проявления транс-влияния. Он участвует в образовании активной формы катализатора $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$ и осуществляет пространственную ориентацию реагирующих частиц относительно друг друга.

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 $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ и $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$. В этой системе также можно предположить образование промежуточного комплекса Cu (I) – Fe (III) – Cl^{-} в стадии обмена электроном. Подобные комплексы с разными степенями окисления меди и железа описаны в работе [83], а конкретно для системы Cu (I) – Fe (III) – авторами работы [173]. 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, стадия окисления Cu

(I) с регенерацией катализатора происходит по схеме

$$CuCl_3^{2-} + FeCl_2^{+} \rightarrow FeCuCl_5^{2-} \rightarrow FeCl_2 + CuCl_2 + Cl^{-}. \quad (3.30)$$

3.1.4. Усиление каталитического действия хлорида меди (II) в присутствии ионов железа (III). Совместное присутствие в растворе ионов меди (II) и железа (III) при определенном их соотношении вызывает повышение скорости растворения меди. В работе [354] нами была показана связь этого эффекта с образованием гетероядерных комплексов Cu (II) – Fe (III) в подобных концентрированных системах. Комплексообразование изучено методом ЭПР.

Спектры ЭПР растворов хлорида железа (III) представляют одиночную линию, при C_{FeCl_3} = 0,02 моль·л$^{-1}$, *g*-фактор спектра равен 2,2401 и ширина линии ≈ 1000 Гс (кривая 1; рис. 3.8). При увеличении концентрации $FeCl_3$ до 0,5-1,0 моль·л$^{-1}$ сигнал ЭПР практически исчезает (кривая 2). Интенсивность линии спектра ЭПР пропорциональна числу парамагнитных частиц, поэтому, вероятно, уменьшение интенсивности спектров ЭПР при концентрировании растворов объясняется димеризацией комплексов.

Аналогичный представленному ранее в разделе 2 индивидуальный спектр ЭПР 0,5 моль·л$^{-1}$ раствора меди (II) (в виде $CuCl_2$) наблюдается в виде синглетной линии с *g*-фактором 2,1720 и шириной около 130 Гс (рис. 3.9). При введении в растворы хлорида меди (II) ионов железа (III) форма спектра ЭПР резко изменяется (рис. 3.10), что может служить свидетельством взаимодействия электрона с несколькими ядрами. Во-первых, с ростом $C_{Fe^{3+}}$ линия становится более асимметричной, проявляется анизотропия *g*-фактора, то есть неравномерность изменения магнитных свойств Cu (II) по осям октаэдра, в данном случае сильно искаженного. Форма первой производной в этом случае соответствует асимметричной линии ЭПР, возникающей вследствие неэквивалентности положений в ближайшем окружении Cu (II) для параметра анизотропии δ = 3. Во-вторых, линия спектра значительно уширяется, что также свидетельствует о вхождении в координационную сферу иона меди (II) других ионов, не только Cl^{-}, о наличии сильных обменных взаимодействий между

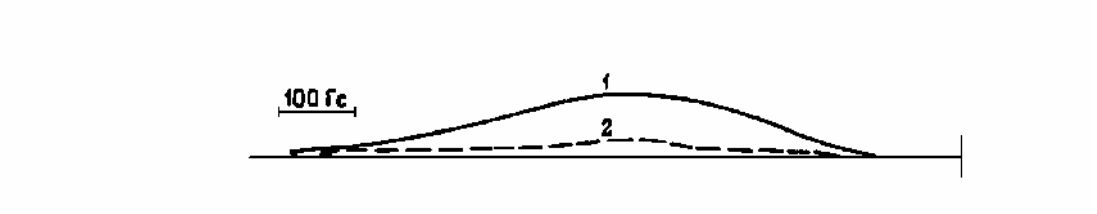


Рис. 3.8. Спектры ЭПР растворов $FeCl_3$, моль·л$^{-1}$: 1 – 0,02; 2 – 1,0

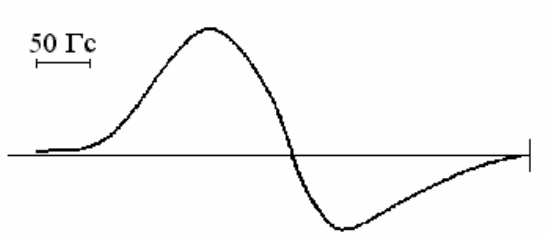


Рис. 3.9. Спектр ЭПР раствора 0,5 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$

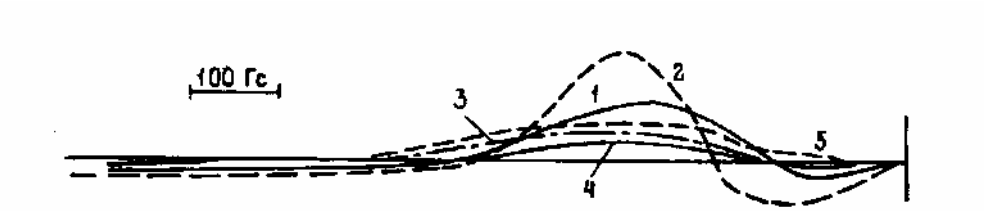


Рис. 3.10. Спектры ЭПР растворов, моль·л$^{-1}$: 1 – 0,5 $CuCl_2$ + 0,5 $FeCl_3$ + 2,5NaCl; 2 - 0,5 $CuCl_2$ + 0,5 $FeCl_3$; 3 – 1,0 $CuCl_2$ + 1,0 $FeCl_3$; 4 - 0,5 $CuCl_2$ + 1,0 $FeCl_3$ + 1,0NaCl; 5 - 0,75 $CuCl_2$ + 1,0 $FeCl_3$ + 0,5 NaCl

неспаренными электронами.

Полезная информация может быть получена из зависимостей нтенсивности спектров от концентрации компонентов. С ростом относительной концентрации Fe (III) интенсивность спектров ЭПР заметно падает (таблица 3.6), что, вероятно, связано с образованием большого числа медно-железных комплексов. Уменьшение *g*-фактора свидетельствует об увеличении спиновой плотности на ионе меди (II).

В присутствии железа (III) изменение интенсивности существенно усиливается при варьировании концентрации ионов хлора, что может указывать на образование смешанных хлоридных комплексов Cu (II) и Fe (III). Варьирование концентрации NaCl в растворах 0,5 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$ + 0,5 моль·л$^{-1}$ $FeCl_3$ от 0 до 5,0 моль·л$^{-1}$

Таблица 3.6

Основные характеристики спектров ЭПР растворов $CuCl_2$ и $FeCl_3$

Концентрация, моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$, $FeCl_3$, NaCl	Относительная интенсивность	*g*-фактор	Ширина линии, Гс
0.5, 0, 0	1.0	2.1720	130
0.5, 0.5, 2.5	0.230	2.1087	~1000
0.5, 0.5, 0	0.330	2.1525	~1000
1.0, 1.0, 0	0.326	2.1024	~1000
0.75, 1.0, 0.5	0.192	2.0961	800 – 1000
0.5, 1.0, 1.0	0.049	2.0899	>1000

показало, что в присутствии большого числа хлорид-ионов (рис. 3.10, кривые 1, 2) значительно уменьшается интенсивность спектра и *g*-фактор Cu (II). Падение интенсивности спектров с увеличением C_{Cl^-} (рис. 2.15) свидетельствует об образовании комплексов Cu (II) - Fe (III) с большим числом Cl^--лигандов, которые, по-видимому, обладают меньшими парамагнитными свойствами, чем Cu (II). Уменьшение *g*-фактора свидетельствует о снижении числа неспаренных электронов на меди (II), ее эффективный заряд уменьшается. В работе [96] авторами было сделано предположение, что снижение числа неспаренных электронов на Cu (II) может быть связано, как с переносом электронной плотности от лигандов к центральному атому, так и с обратным переносом. Причем авторы более склонны полагать, что происходит перенос электронов с Cu (II) на лиганды. Однако наши результаты опровергают это мнение.

Замена хлорид-ионов на бромид-ионы нивелирует влияние добавок Fe (III) на ЭПР-спектр меди (II). Это можно объяснить образованием внутрисферных хлоридов меди (II) и внешнесферных бромидных комплексов меди (II) [96]. Небольшие отличия параметров спектров ЭПР сигнала меди (II) в присутствии железа (III) связаны, возможно, с возникновением малоустойчивых смешанных комплексов Cu (II) - Fe (III) с бромид-ионами во внешней сфере. Это приводит к тому, что в присутствии Br^--ионов практически не

наблюдается каталитическое ускорение реакции растворения меди, то есть синергизм смеси Cu (II) - Fe (III) за счет гетероядерного комплексообразования. В то же время хлоридная система проявляет четкий синергетический эффект, что подтверждается работой [92] и нашими данными. Подобные рассуждения отнюдь не противоречат тому положению, что, чем выше способность лигандов отдавать электрон, тем больше скорость каталитического процесса, вызываемого центральными металлоионами [95], так как в рассматриваемом случае ионы Cl^- и Br^- занимают различные положения в комплексе относительно иона Cu (II).

Снижение спиновой плотности на центральном ионе меди (II) может происходить не только по причине переноса электронной плотности от лигандов на орбиталь неспаренного электрона меди, но и в результате подобного переноса от Fe (III). Об этом свидетельствует уменьшение g-фактора при увеличении концентрации Fe (III) в условиях равного содержания Cl^--ионов (рис. 3.10; кривые 1, 4). То есть происходит существенное изменение парамагнитного центра Cu (II). Гетерокомплекс Cu (II) - Fe (III) обладает значительно меньшими парамагнитными свойствами по сравнению с ионами меди (II).

Учитывая все вышеизложенное, можно утверждать, что в хлорид-содержащих растворах образуются гетероядерные комплексы Cu (II) - Fe (III) с включением в их состав Cl^--ионов. За счет переноса электронной плотности от лигандов и иона Fe (III) на ион меди (II) происходит уменьшение эффективного заряда (q) иона меди. Как известно, именно реальный эффективный заряд металла в комплексе, а не формальная степень окисления, является определяющим фактором каталитической активности металла. Снижение q и перераспределение электронной плотности в результате частичного переноса заряда, видимо, повышает каталитическую активность соединений меди (II), что и проявляется в величине скорости ее каталитического растворения.

Для образующихся многоядерных комплексов Cu (II) - Fe (III) - Cl^- также соблюдается требование, предъявляемое к катализаторам, - наличие высокой электронной емкости.

Рассчитана константа устойчивости комплекса состава $CuFeCl_5$: K = 23. Комплексы состава $CuFeCl_4^+$ и $CuFeCl_3^{2+}$ также

присутствуют в растворе, но в пренебрежимо малых количествах.

На рис. 3.11 представлены кривые изменения во времени скорости химического растворения меди (v) в растворах, приготовленных на основе $FeCl_3$. Сравнение данных по скорости растворения меди с распределительными диаграммами комплексов показало, что максимум v достигается в присутствии в растворе достаточного количества гетероядерного комплекса $[(CuClFe)Cl_{j-1}]^{5-j}$, при уменьшении его концентрации скорость растворения также падает. То есть данный комплекс можно назвать каталитически-активным. Так, на кривой 1, участок (аб) относительно высокой скорости растворения связан с десятикратным увеличением концентрации каталитического комплекса и поддержанием ее на высоком уровне. По мере накопления в растворе ионов Cu (II) при растворении происходит сдвиг равновесия, концентрация комплекса снижается – v уменьшается.

Аналогично для кривой 2. Область максимума скорости связана с увеличением концентрации комплекса $[(CuClFe)Cl_{j-1}]^{5-j}$, образующимся уже в ходе растворения, а ее падение вызывает уменьшение v.

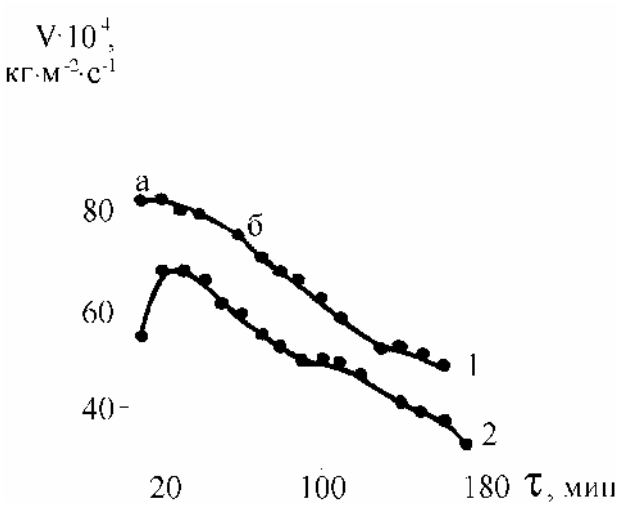


Рис. 3.11. Зависимость скорости растворения меди от времени в растворах, моль · л $^{-1}$: 1 – 1,8 $FeCl_3$ + 0,0297 $CuCl_2$ + 0,0075 $FeCl_2$; 2 – 1,69 $FeCl_3$ при скорости вращения медного электрода 90 об · с $^{-1}$

3.2. Растворение меди в водно-органических средах

Влияние органического растворителя на процесс комплексообразования меди (II) в хлорид-содержащем растворе может проявляться очень сложным образом. Необходимо учесть донорные и акцепторные свойства растворителя, его пространственные, электростатические факторы, способность менять механизм растворения металла, изменять значение окислительно-восстановительного потенциала и др. Разделить эти эффекты довольно трудно. Кроме того, чаще всего возникают ситуации, когда эффект растворения не может быть обусловлен каким-либо одним его свойством. Исходя их этих позиций, рассмотрим влияние на процесс растворения меди неводных растворителей: ацетона, ацетонитрила, диметилформамида и этанола для кислых растворов $CuCl_2$ и органических аминов – для кислых и медноаммиачных растворов. Выбор данных растворителей в первом случае обусловлен соблюдением трех обязательных условий: достаточной растворимостью ионных соединений ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и NaCl), средним значением донорного числа *DN*, соответствующими величинами ε и дипольного момента μ. Для исследованных растворителей они равны

	DN [100]	ε [98]	μ [355]
ацетонитрил	14,1	38,0	3,9
ацетон	17,0	20,7	2,9
этанол	18,0	25,7	1,63
DMF	26,6	36,7	3,82
вода	18,0	78,3	1,85.

Так как исследовались водно-органические среды, для сравнения приведены значения *DN*, ε и μ для воды. Скорость растворения меди определялась гравиметрически при ω=68 об$\cdot c^{-1}$ для снятия диффузионных ограничений по отводу комплексов Cu (I) – продуктов растворения [356, 357]. Согласно полученным нами экспериментальным данным [347, 349, 358-362] наибольшее ускорение реакции растворения меди наблюдается при введении в водный раствор $CuCl_2$ ацетона и AN (рис. 3.12; кривые 2, 3), в меньшей степени скорость увеличивается в случае прибавления

этанола и DMF (кривые 1, 4).

Резервом активизации процесса является также повышение концентрации ионов хлора в водно-органическом растворителе (рис. 3.13 и 3.14, кривые 3). Однако выше определенной их концентрации процесс тормозится. Экстремальный характер имеют и зависимости скорости реакции от содержания $CuCl_2$ (рис. 3.13 и 3.14; кривые 2).

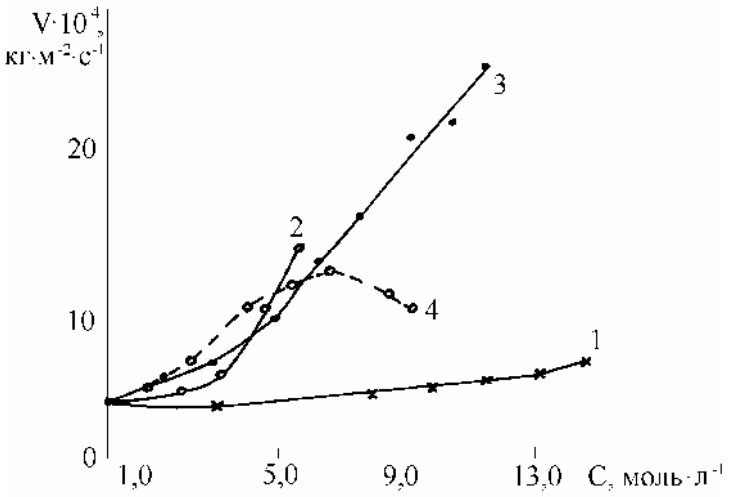


Рис. 3.12. Зависимость скорости растворения меди в 0,75 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$ от концентрации органического растворителя, моль ·л$^{-1}$: 1 – этанола; 2 – ацетонитрила; 3 – ацетона; 4 – DMF. ω = 68 об·с$^{-1}$

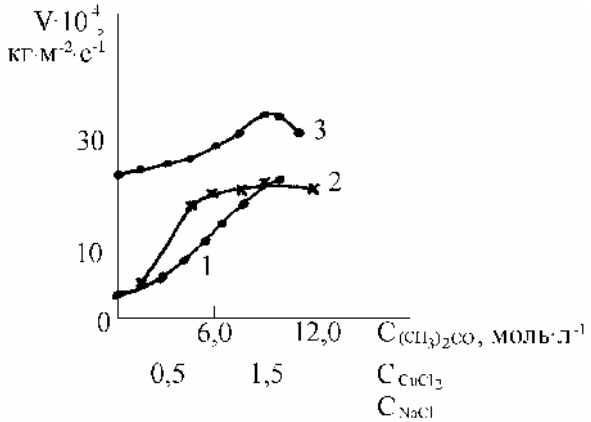


Рис. 3.13. Зависимость скорости растворения меди от концентрации, моль·л$^{-1}$: 1 – ацетона в 0,75 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$; 2 - $CuCl_2$ в 6,2 моль·л$^{-1}$ ацетона; 3 – NaCl в 1,0 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$ + 6,2 моль·л$^{-1}$ ацетона. ω = 68 об · с$^{-1}$

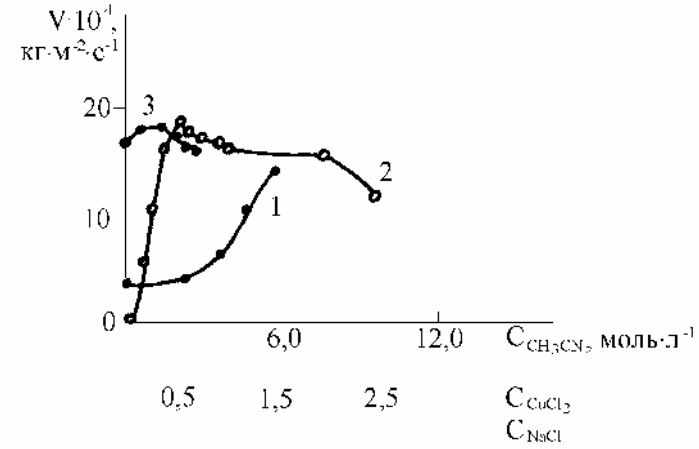


Рис. 3.14. Зависимость скорости растворения меди от концентрации, моль·л$^{-1}$: 1 – ацетонитрила в 0,75 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$; 2 - $CuCl_2$ в 5,8 моль·л$^{-1}$ ацетонитрила; 3 – NaCl в 0,45 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$ + 5,8 моль·л$^{-1}$ ацетонитрила. ω = 68 об · с$^{-1}$

Итак, рассмотрим условия, соответствующие повышению вероятности образования в растворе каталитически-активных комплексов Cu (II) с двумя хлоридными лигандами $CuCl_2$ и отсюда – увеличению скорости процесса растворения меди.

За основной фактор, обусловливающий эффект растворителя в данной системе, примем донорную способность, характеризующуюся донорным числом *DN*. Оно позволяет полуколичественно определить взаимодействие растворенного вещества с растворителем и охарактеризовать ассоциацию растворенного вещества в многолигандные комплексы. Для ряда реакций растворения металлов получены [107] корреляции между константой скорости процесса и значением донорного числа.

Растворители со средними значениями *DN* оказывают нивелирующее действие на устойчивость комплексных частиц, так в ацетоне и AN возможно формирование разнообразных хлоридных, бромидных, азидных, цианидных, тиоцианатных и других комплексов [100]. Кроме того, согласно [98, 100], в неводных средах AN и ацетона значительно повышается устойчивость всех комплексов в системе Cu^{2+} - Cl^-. Так в AN константы устойчивости комплексов $CuCl_j^{2-j}$ на несколько порядков выше, чем в воде. Отсюда можно сделать вывод, что, если

в безводных AN и ацетонитриле устойчивы все комплексы $CuCl_j^{2-j}$ вплоть до высших, то при постепенной замене воды этими растворителями в определенной области концентраций могут преобладать каталитически-активные нейтральные двухлигандные комплексы. В водно-органической среде также прогнозируется повышение их устойчивости. За счет каталитического действия образующихся двухлигандных комплексов $CuCl_2$ и возрастает скорость растворения меди.

Сольватирующая способность исследованных растворителей, за исключением DMF, должна быть невелика, так как с уменьшением донорных свойств растворителя снижается и его сольватирующая способность [100]. AN не образует комплексов с Cu (II) [113]. DN_{DMF} выше, чем DN_{H_2O}, поэтому его сольватирующая способность должна быть выше, что подтверждается [100]. Для этанола сольватирующая способность ионов Cu (II) примерно равна таковой для воды [98]. Исходя из этого можно заключить, что в водно-ацетоновых и водно-ацетонитрильных средах, если и существует сольватная оболочка, то она сложная – водно-органическая.

В дальнейшем молекулы воды и органического растворителя, входящие в координационную сферу, при написании формул комплексов будут опущены.

Однако каталитический эффект наблюдается лишь в определенной концентрационной области ацетона, ацетонитрила и NaCl (рис. 3.13; 3.14; кривые 1, 3). При малом содержании указанных компонентов скорость растворения меди невелика, и одной из причин этого является преимущественное формирование в растворе некаталитических частиц $CuCl^+$. При увеличении же содержания компонентов выше определенных пределов скорость растворения меди уменьшается в связи с образованием многолигандных комплексов $CuCl_3^-$ и $CuCl_4^{2-}$, также не обладающих каталитическим действием.

В присутствии органических растворителей значительно снижается по сравнению с водными растворами предел концентрации хлорид-иона, при котором уменьшается доля каталитических и возрастает содержание некаталитических многолигандных комплексов: $CuCl_3^-$ и $CuCl_4^{2-}$ (рис. 3.13; 3.14;

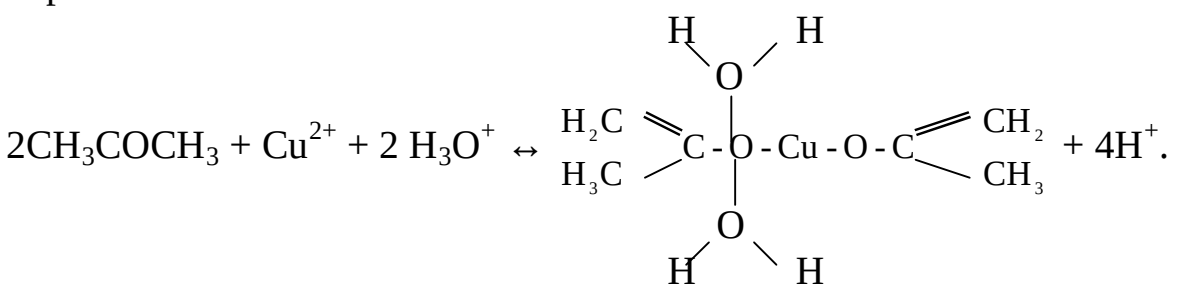
кривые 3).

Этанол обладает донорными свойствами, близкими к таковым у воды, поэтому введение его в водный раствор $CuCl_2$ очень незначительно увеличивает скорость травления (рис. 3.12; кривая 1).

Отдельного рассмотрения заслуживает DMF. При добавлении его в раствор как растворителя, имеющего более высокое донорное число, чем ацетон или ацетонитрил, уже при небольших его концентрациях наблюдается увеличение скорости растворения – каталитическое действие образующихся в данных условиях комплексов $CuCl_2$. Процесс каталитически ускоряется до определенного содержания DMF, соответствующего концентрации $CuCl_2$. При дальнейшем увеличении концентрации DMF (C > 5,0 моль·л$^{-1}$) начинает сказываться его специфическое действие: формирование в растворе в результате аутокомплексообразования некаталитических частиц: $CuCl^+$ и $CuCl_3^-$ [100].

Однако трактовать полученные экспериментальные данные только с позиций концепции донорной способности по Гутману нельзя, так как она также имеет ограничения. Обратим внимание на другие факторы, которые могут оказать прямое или косвенное влияние на процесс растворения меди в рассматриваемых водно-органических средах.

Для ацетона в определенных условиях возможны прототропные превращения, которые катализируются через ион оксония. Происходит передача протона H_3O^+ ацетону с дальнейшим присоединением водорода метильной группы катиона кетоенола к молекуле воды с образованием енола ацетона [111, 112]. Енол ацетона реагирует с катионом Cu^{2+} с образованием аддуктов, которые вследствие своей устойчивости смещают равновесие вправо



(3.31)

Скорость растворения при этом может увеличиваться .

Помимо этого, авторами [363] была зарегистрирована фотохимическая реакция между ацетоном и водой, катализируемая металлической медью. Продукт данной реакции – уксусная кислота в дальнейшем взаимодействует с медью с образованием ацетата меди (II). Подобные процессы также могут внести свой вклад в увеличение скорости растворения Cu в присутствии ацетона.

Определенную роль при растворении меди играют процессы адсорбции. Адсорбция ионов хлора на поверхности металла способствует процессу растворения за счет ускорения стадии переноса заряда, в то время, как адсорбция молекул органического растворителя оказывает противоположное действие [364]. В данном случае неводный растворитель и Cl^- выступают как конкурирующие агенты. Сольватация Cl^- -ионов молекулами неводного растворителя уменьшает его способность к адсорбции. Апротонные растворители сольватируют Cl^- -ион значительно меньше, чем протонные. Можно привести такие данные по числам сольватации Cl^- в различных растворителях [98]

метанол	1,5
этанол	2,0
ацетон	1,0
DMF	0,5
DMSO	0,6.

Апротонные растворители со средним значением ε, не образующие водородных связей, могут участвовать в сольватации в результате электростатических взаимодействий [98]. Подобно ацетону, ацетонитрил также в малой степени сольватирует Cl^-. Это оказывает положительное влияние на ускорение процесса растворения меди не только через адсорбцию Cl^-. Десольватация Cl^--ионов в смешанном растворителе по сравнению с водой благоприятствует их вхождению в медные комплексы [364].

Кроме того, со стороны раствора молекулы растворителя вступают во взаимодействие с адсорбированными ионами хлора. Это взаимодействие приводит к снижению электронной плотности у хлорид-ионов тем большему, чем сильнее акцепторная сила растворителя. Выбранные нами растворители располагаются в ряд согласно значению акцепторного числа [98]: ацетон (12,5) < DMF

(16,0) < AN (18,9) < этанол (37,1) < H_2O (54,8). Отсюда следует, что ацетон, AN и DMF за счет этого фактора могут интенсифицировать ионизацию меди.

Для интерпретации полученных результатов можно также использовать подход, связанный с варьированием величин константы скорости электрохимической реакции k_S и энергии активации E_a в зависимости от природы растворителя и его структуры. Подобный подход оправдан тем, что после снятия диффузионных ограничений лимитирующей стадией процесса растворения меди в неводных средах является отщепление первого электрона. Согласно теории реорганизации растворителя [98, 102], в уравнение для k_S входят величины энергии реорганизации растворителя E_S, выражающей изменение полной электронной энергии при переходе из начального состояния в конечное, и обменного интеграла L, характеризующего степень перекрывания волновых функций начального и конечного состояния. Оба эти члена зависят от величины стандартного потенциального барьера стадии переноса заряда, определяемой природой и структурой (упорядоченностью) растворителя. С другой стороны выражение E_a также содержит величину E_S [102]

$$E_a = \frac{(E_S + \Delta I_0)^2}{4E_S}, \qquad (3.32)$$

где ΔI_0 – теплота элементарного акта переноса заряда.

Таким образом, чем меньше структурирование растворителя, тем меньше величины E_S и E_a и, следовательно, больше скорость лимитирующей стадии при соотношении $E_S > \Delta I_0$. Фактором упорядоченности молекул растворителя в растворе и в координационной сфере комплексов может служить отношение $\frac{е}{м}$ [98, 100], которое изменяется для использованных растворителей следующим образом: ацетон (7,1) < DMF (9,6) ~ AN (9,7) < этанол (15,7) < вода (42,3). То есть при переходе от воды к водно-ацетоновым и водно-ацетонитрильным смесям ускорение реакции растворения может определяться снижением отношения $\frac{е}{м}$. Подобный подход был использован в работе [189], где показано, что

снижение величины ε в ряду H_2O, CH_3OH, CH_3COOH коррелирует с уменьшением тока обмена первой стадии ионизации меди (i_{01}). В указанном ряду растворителей величина i_{01} изменяется приблизительно пропорционально $1/K_p^{\alpha}$, где K_p - константа равновесия, $\alpha \approx 0{,}5$.

Нельзя обойти вниманием и то обстоятельство,что в нитрильных растворителях особенно высока стабилизация ионов Cu^+ [101, 113, 365-369]. Энергия стабилизации Cu^+ в AN настолько высока, что на медном электроде происходит самопроизвольный процесс репропорционирования (РПП). В результате этого в больших объемах электролитов или при снятии диффузионных ограничений наблюдаются существенные потери меди. Реакция РПП может рассматриваться как дополнительная к самопроизвольному растворению меди по двухстадийному механизму. Отсюда и возможное возрастание скорости процесса. Кроме того, в среде AN возможно [368] образование эквипотенциальных пар Cu_2^{2+}, $Cu^{2+}Cu^+$ и Cu_2^+, для которых характерен быстрый перенос электрона по мостиковому механизму. Однако подобные рассуждения справедливы для водно-ацетонитрильных растворов, но не подходят для растворов с добавкой ацетона.

Попытка связать ускорение реакции растворения меди в присутствии органического компонента с увеличением окислительно-восстановительного потенциала в системе Cu^{2+}/Cu^+ неудачны. Перемена порядка потенциалов медных пар с обратного на нормальный по отношению к воде происходит в результате значительного увеличения сольватации Cu^+ или же уменьшения этой величины для ионов Cu^{2+} [101]. Однако в ряде работ [369-371] показано, что стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu^+ в присутствии органического компонента снижается, как, например, и потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} [371, 372].

Исследовано также влияние ряда органических аминов на величину скорости растворения меди [373, 374]. В литературе имеются сведения о том, что алифатические амины являются эффективными стимуляторами коррозии и анодной ионизации меди [375]. На практике диметиламин и диэтиламин употребляются в качестве добавок к медноаммиачным травильным растворам для уменьшения летучести аммиака, однако какое-либо другое их

влияние на характеристики растворения меди отмечено не было. Нами изучено влияние следующих органических аминов: метил – (МА), диметил – (ДМА), триметиламина (ТМА) и диэтиламина (ДЭА) на скорость растворения меди, изменение ее во времени и емкость растворов по меди.

Представленные на рис. 3.15 экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации аминов в растворе $CuCl_2$ скорость растворения меди увеличивается. «Эталоном» сравнения служил раствор, содержащий соль NH_4Cl (рис. 3.15; кривая 1), которая чаще всего используется в качестве добавки к травильным растворам $CuCl_2$. Действие NH_4Cl объясняется повышением количества каталитических комплексов $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$ и отмеченным в работе [256] синергизмом действия ионов NH_4^+ и Cl^-, выражающимся в непропорциональном значению концентрации увеличении скорости травления меди. Активность аминов в отношении увеличения скорости реакции изменяется в следующем ряду: ТМА (рис. 3.15; кривая 4) < ДМА (кривая 3) < МА (кривая 2).

Для объяснения полученных результатов привлечем данные о комплексообразовании Cu (II) с аминами. Описанный в пункте 3.1.1 каталитический механизм ионизации меди существенно изменяется

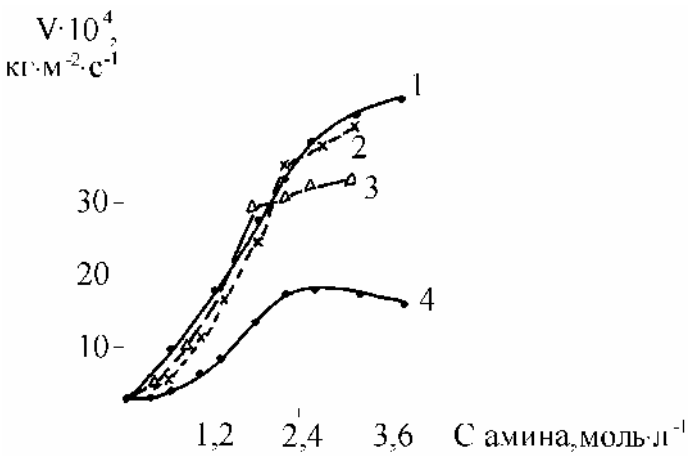


Рис. 3.15. Зависимость скорости растворения меди в растворе 0,5 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$ от концентрации добавки, моль·л$^{-1}$: 1 - NH_4Cl; 2 – МА солянокислого; 3 – ДМА солянокислого; 4 – ТМА солянокислого

при введении в раствор $CuCl_2$ органических аминов, образующих прочные комплексы с ионами Cu (II). В этих условиях менее устойчивые каталитически-активные хлоридные комплексы Cu (II) распадаются и для их создания необходим большой избыток Cl^--лигандов.

Амины являются донорами электронов, что объясняется наличием неподеленной электронной пары на атоме азота. Образование комплексов Cu (II) с аминами приводит к существенному снижению эффективного заряда центрального иона, что способствует лабилизации внутренней координационной сферы и увеличению скорости электронного переноса Cu(II)/Cu(I), являющегося лимитирующей стадией.

Таким образом, органические амины, образуя комплекс с ионом Cu (II), ускоряют медленную стадию растворения меди. При этом точной корреляции с электродонорными свойствами (см. пункт 1.1.3 [99]) не наблюдается в силу стерических затруднений. Например, образование комплекса Cu (II) с ТМА пространственно затрудняет электронный обмен между ним и ионом Cu (I), что снижает общую скорость реакции. Чем выше концентрация амина, тем больше его молекул входит в качестве лигандов во внутреннюю координационную сферу комплекса, что также препятствует переносу электрона и объясняет замедление скорости реакции с ростом концентрации амина.

Проведены сравнительные исследования скорости растворения меди в растворе, моль·л$^{-1}$: 0,5 $CuCl_2$ + 2,0 NH_4Cl + 2,5 амина (I) и в растворе с добавкой ионов брома 0,25 $CuCl_2$ + 0,25 $CuBr_2$ + 2,0 NH_4Cl + 2,5 амина (II). Полученные значения приведены в таблице 3.7.

Как видно, в бромид-содержащем растворе (II) скорость растворения несколько выше, а различие в действии аминов меньше,

Таблица 3.7

Скорость растворения меди ($V \cdot 10^4$, кг $\cdot$ м$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$) в зависимости от природы амина, добавленного в растворы I и II

Добавка амина	Раствор I	Раствор II
МА	17,8	18,2
ДМА	12,2	16,6

чем в хлорид-содержащем растворе (I).

Были также получены многочисленные кривые изменения скорости растворения меди во времени в подобных растворах. Для примера сравним характеристики растворения меди для растворов, моль·л$^{-1}$: 0,3$CuCl_2$ + 0,1 $CuBr_2$ + 1,5 NH_4Cl и 0,3$CuCl_2$ + 0,1 $CuBr_2$ + 1,5 NH_4Cl + 2,5 МА. Во втором растворе скорость растворения больше в 1,8 раза и держится на одном уровне в течение всего процесса. Емкость по меди выше в 2,5 раза. Таким образом, добавки ионов брома и органических аминов в кислый раствор $CuCl_2$ способствуют увеличению емкости растворов по стравленной меди, скорости растворения и обеспечивают ее постоянство вплоть до момента высаливания.

Как отмечалось в пункте 3.1.2 добавки Br^- и I^- -ионов улучшают характеристики процесса растворения меди и в аммиачных растворах $CuCl_2$. В этой связи интересно рассмотреть совместное действие добавок органических аминов и ионов Br^- и I^-. Для аммиачных растворов $CuCl_2$ были исследованы добавки МА, ДМА и ДЭА. Лучшие показатели процесса растворения были получены при использовании ДЭА и МА. На рис. 3.16 представлены кривые зависимости скорости растворения меди от количества накопившейся в растворе меди в ходе растворения. Конечная точка кривой по оси

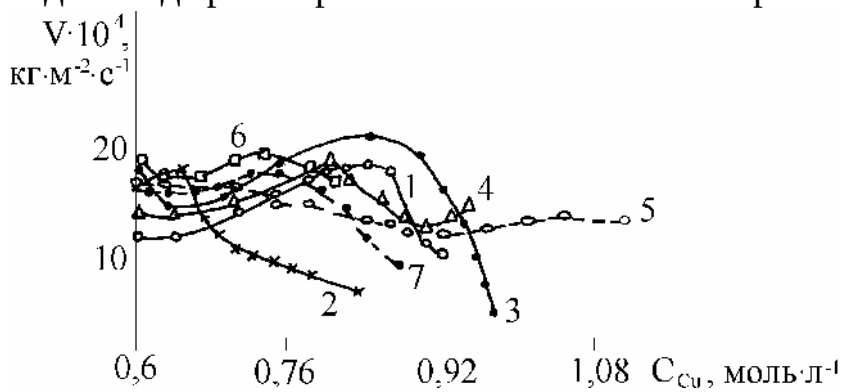


Рис. 3.16. Зависимость скорости растворения меди от общего количества меди в растворе по мере травления в растворах, моль·л$^{-1}$: (кривые 1, 2) 0,6$CuCl_2$ + 1,5NH_4Cl: 1 – 4,0 NH_3; 2 – 2,5 NH_3 +1,5ДЭА; (кривые 3, 7) 0,6 $CuCl_2$ + 1,2 NH_4Cl + 0,3NH_4Br: 3 – 4,0 NH_3; 7 – 3,2NH_3+0,8ДЭА; (кривые 4-6) 0,6 $CuCl_2$ + 2,5NH_3 + 1,5ДЭА: 4 – 1,2 NH_4Cl + 0,3NH_4Br; 5 – 1,0 NH_4Cl + 0,5NH_4Br; 6 – 0,2 NH_4Cl + 1,3NH_4Br

абсцисс соответствует значению емкости растворов по меди. При добавлении ДЭА (рис. 3.16; кривая 2) в аммиачный раствор $CuCl_2$ без ионов брома (кривая 1) скорость растворения и емкость раствора по меди уменьшаются. При добавлении Br^--ионов (кривая 3) в тот же раствор (кривая 1) скорость растворения возрастает, но емкость растворов остается низкой. Положительный эффект достигается только в растворах при совместном присутствии ионов Br^- и ДЭА (кривые 4, 5). При этом наблюдается существенное увеличение емкости растворов по меди и более постоянная скорость растворения в течение всего процесса. Отношение концентраций компонентов Br^-: ДЭА, соответствующее кривой 5 (рис. 3.16), является оптимальным. При нарушении этого отношения значительно уменьшается емкость растворов по меди. Например, кривая 6 (рис. 3.16) соответствует увеличению концентрации ионов брома, а кривая 7 – уменьшению содержания ДЭА.

Влияние МА и ДЭА на характеристики процесса растворения меди в аммиачном растворе с добавками ионов иода можно проследить по рис. 3.17. Данные для первоначального раствора без добавок аминов представлены кривой 1. При введении МА и ДЭА необходимо отметить постоянство скорости растворения меди в течение всего процесса при сохранении достаточно высокого ее значения (кривые 2, 3). Для сравнения приведены данные для аммиачного раствора $CuCl_2$ с добавкой ДЭА (кривые 3 и 4). Как видно, при одинаковой емкости этих растворов по меди, раствор с добавками ДЭА + I^- имеет постоянную скорость растворения, в то время как раствор без ионов иода отличается существенными колебаниями скорости. Оптимальным считается состав, которому соответствует кривая 2 (рис. 3.17).

Объяснить полученные данные можно, исходя из нескольких положений. При введении аминов в аммиачный раствор $CuCl_2$, скорее всего, образуются смешанные аминокомплексы Cu^{2+}. Кинетика процессов замещения в растворе, содержащем смесь двух растворителей, способных сольватировать, подчиняется правилу [79]: из всех возможных в таких системах комплексов самым лабильным оказывается тот, который содержит одну молекулу растворителя с меньшей сольватирующей способностью (в рассматриваемом случае NH_3), а все остальные координационные

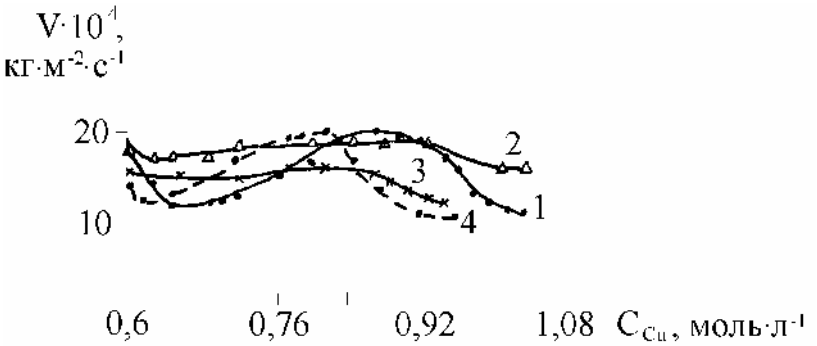


Рис. 3.17. Зависимость скорости растворения меди от общего количества меди в растворе по мере травления в растворах, моль·л$^{-1}$: 1 – 0,6$CuCl_2$ + 1,3NH_4Cl + 0,2 NH_4I + 4,0 NH_3; 2 – 0,6$CuCl_2$ + 1,2NH_4Cl + 0,3 NH_4I + 3,3 NH_3 +0,7МА; (кривые 3, 4) 0,6 $CuCl_2$ + 3,3 NH_3 + 0,7 ДЭА: 3 – 1,2 NH_4Cl + 0,3 NH_4I; 4 – 1,5 NH_4Cl

места Cu^{2+} заняты молекулами более сильно сольватирующего растворителя – аминов. Подвижность аминов определяется их дентатностью, размерами и способами координации к центральному металлоинону [125]. Кроме того, исследования методом ЯМР [376] показали, что в растворе более преимущественны комплексы Cu (II), содержащие во внутренней сфере два различных амина, что авторы объясняют взаимным стерическим влиянием лигандов. Из этого можно заключить, что при введении в аммиачный раствор добавок органических аминов образуются смешанные комплексы, включающие в качестве лигандов молекулы аммиака и органических аминов. Стерический фактор мешает координации вокруг Cu (II) максимального количества молекул амина, поэтому центральный ион еще имеет некоторую мобильность своей координационной сферы. Снижение ее подвижности происходит при присоединении небольших по размеру молекул NH_3.

С большой долей вероятности можно утверждать, что в водных растворах не происходит образования смешанных комплексов Cu^{2+} с аминами и галогенид-ионами, о чем говорилось ранее. Разнолигандные комплексы Cu (II) с аминами и ионами галогенов были зарегистрированы в неводных средах: метаноле, DMSO, DMF, AN и других [377, 378]. Растворение в подобных системах протекает по одноэлектронному механизму с последующим окислением до Cu (II) по реакции

$$2\,Cu + O_2 + 4\,NH_4X \rightarrow 2\,Cu(NH_3)_2X_2 + 2H_2O, \qquad (3.33)$$

где X^- - ион галогена. Необходимым условием является наличие кислорода и протонсодержащего реагента, которым, наряду с NH_4X, могут быть солянокислые амины. Однако для водных растворов данный механизм неприемлем в силу отсутствия образования амино-галогенидных комплексов Cu (II).

Исходя из этого, можно предположить, что передача электрона между ионами Cu^{2+} и Cu^{+} ускоряется при образовании галогенидного мостика, соединяющего смешанные аминокомплексы меди (II) и (I). Однако нельзя исключать возможности образования мостика из амидо - или иминогрупп [99], имеющих, соответственно, две и три неподеленные электронные пары. В обоих случаях стадия электронного обмена облегчается за счет уменьшения эффективного заряда на ионах меди при переносе электронной плотности от донорных лигандов и увеличения лабильности промежуточного комплекса.

3.3. Изучение граничной диффузии гетерокатионов в поликристаллическом слое CuCl

При образовании пленки CuCl возможен захват присутствующих твердофазный слой. Так, по свидетельству некоторых в растворе катионов (Fe^{3+} и Cu^{2+}), а так же их диффузия в исследователей [379], в пленке Cu_2O всегда имеется некоторое количество ионов меди (II). Внедрившиеся катионы могут существенно изменить свойства поверхностных слоев, например, усилить полупроводниковые свойства CuCl - полупроводника *n*-типа [156, 380]. Атомы примесей с валентностью на единицу больше валентности атомов основного вещества являются донорами, а с меньшей валентностью – акцепторами. Данное правило [381] справедливо для катионов полупроводников с ионным характером связи (CuCl). Таким образом, захват ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} может привести к изменению *n*-типа проводимости хлорида меди (I).

Согласно исследованиям Исаева В.В. с соавт. [380], возможно частичное протекание травления по твердофазному механизму,

которое облегчается образованием катионных дефектов при внедрении в пленку CuCl ионов меди (II). Данное явление увеличивает ионную проводимость CuCl. Стехиометрический состав слоя CuCl при этом, естественно, нарушается. Зафиксировано также увеличение проводимости слоя CuCl при его длительной выдержке в растворах $FeCl_3$ [382].

Мнения о том, каким образом посторонние катионы проникают в твердые слои CuCl, в литературе расходятся. Авторы упомянутых работ [156, 380] считают, что внедрение катионов происходит по твердофазному механизму непосредственно в кристаллическую решетку CuCl. Иными словами, происходит объемная диффузия. В работе [383] предполагается, что изменение проводимости анодного слоя Cu_20 происходит с участием основных носителей заряда, захватываемых поверхностными группами OH^-, вплоть до образования комплекса $Cu(OH)_2^-$. В данном случае нет утверждения о замещении катионообразователя или о внедрении гетерокатиона в междоузлие кристаллической решетки. Однозначно, что для поликристалличесих тел коэффициент диффузии по границам зерен будет намного превышать коэффициент диффузии в объем зерна. Границы зерна обычно имеют однородную толщину, и концентрация продиффундировавшего вещества одинакова по этой толщине. Коэффициенты объемной и граничной диффузии не зависят от концентрации вещества [384]. В полупроводниках часто проявляется фасетирование границ, обусловленное сегрегацией примесей [385].

Роль границ зерен в случае само- и гетеродиффузии различна. При растворении атома, имеющего отличающийся радиус, вокруг него создается поле упругих напряжений и избыточная энергия. Поэтому разница между состоянием атома внутри и на границе зерна уменьшается, чего не наблюдается при самодиффузии [386]. С этой точки зрения эффект границ должен быть более четким в случае самодиффузии. Кроме того, примеси, находясь на границе зерна, могут «залечивать» дефекты и уменьшать структурные различия между телом зерна и его границей [386].

Таким образом, внедренные по дефектам кристаллической решетки примеси могут оказывать влияние на свойства, в том

числе, и проводимость поверхностных слоев на меди. Особенно это касается случаев так называемого «залечивания» дефектов кристаллической решетки, когда гетероионы прочно фиксируются в пленке. Образуется структура с нарушенной стехиометрией. Согласно работе [387] нестехиометрические поверхностные соединения меди имеют электрическую проводимость на два порядка выше, чем стехиометрические; значительно выше и скорость протекающих электрохимических процессов, плотности тока.

В работах [388 - 390] изучена диффузия ионов железа (III) в слое CuCl, образующемся при химическом растворении меди в смешанных растворах $FeCl_3$ и $CuCl_2$ с различным содержанием компонентов (температура 20 °С). Методом исследования был выбран метод радиоактивных индикаторов с меткой ^{59}Fe. Интенсивность внутренних и поверхностных слоев определялась отдельно.

Проводили два вида экспериментов, различающихся по условиям образования слоя CuCl. В одном из них CuCl формировался предварительно в растворе $FeCl_3$, после чего электрод выдерживали в смешанном растворе, содержащем Fe^*Cl_3 и $CuCl_2$ (звездочкой обозначен радиоактивный изотоп). В другом - медный электрод сразу погружали в растворы, содержащие смесь Fe^*Cl_3 и $CuCl_2$. При обработке полученных результатов между собой сравнивали те, которые относятся к равному времени выдержки.

Толщину слоев CuCl (h) определяли методом катодного восстановления по формуле

$$h = \frac{MQ}{zF\rho S}, \qquad (3.34)$$

где M - молекулярная масса, 99 г·моль$^{-1}$;
z = 1; ρ - плотность, 3,53 г·см$^{-3}$;
F - постоянная Фарадея;
Q - количество электричества, пошедшего на восстановление слоя CuCl;
S - площадь электрода (см^2).

Толщина осадков CuCl колебалась в зависимости от состава раствора и времени выдержки от 5 до 85 нм.

На рис. 3.18 представлены зависимости изменения толщины слоев CuCl во времени. Видно, что осадок CuCl в первые часы погружения имеет большую толщину в растворах с преобладающим содержанием $CuCl_2$ (кривые 1,3). По мере увеличения времени выдержки (приблизительно после 36 ч) происходит значительное утолщение осадков CuCl, которые сформировались в растворе, содержащем 0,72 моль·л$^{-1}$ $FeCl_3$ и 0,25 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$, то есть с преобладанием железа (III). Это наблюдение относится и к непосредственному наращиванию слоя CuCl в железо-медно-хлоридном растворе (кривые 1, 2), и к случаю, когда предварительно перед выдержкой в указанных растворах электрод на 20 ч погружали в 0,71 моль·л$^{-1}$ раствор $FeCl_3$ (кривые 3, 4). Так, при равном времени выдержки в растворе толщина пленки всегда больше в случае изначального погружения в железохлоридный раствор (рис. 3.18, кривые 1 и 3, 2 и 4).

Выше отмечалось, что для поликристалличесих тел диффузия происходит главным образом по границам зерен. Коэффициент граничной диффузии на порядки превосходит коэффициент объемной диффузии в кристаллической решетке. Можно считать

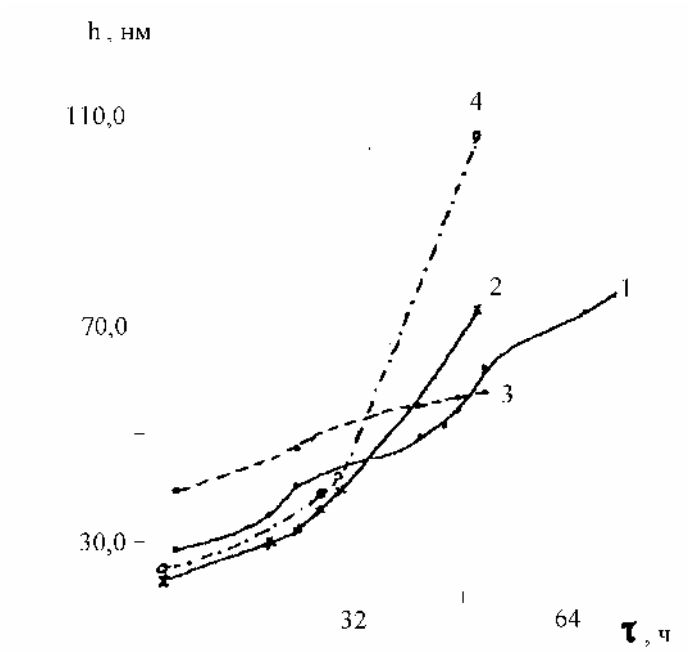


Рис 3.18. Зависимость толщины слоя CuCl от времени. Компоненты раствора и их концентрации, моль·л $^{-1}$: 1, 3 - 0,23 $FeCl_3$ + 0,74 $CuCl_2$; 2,4 – 0,72 $FeCl_3$ + 0,25$CuCl_2$; 3,4 – предварительная выдержка электрода в течение 20 ч в 0,71 моль·л $^{-1}$ растворе $FeCl_3$

[391], что диффузия примесей в объем зерна кристалла осущест вляется только по направлению нормали к элемен там сетки, ограничивающим участок неи скаженной решетки.

В условиях настоящего эксперимента объемной диффузией можно пренебречь в силу нижеперечисленных обсто ятельств:

- низкой температуры. Как известно, объемная диффузия становится ощутимой лишь в условиях обжига. Так при 1000 °С коэффициент объемной диффузии в Cu_2O был рассчитан по уравнению [381]

$$D_v = \frac{k_B T y\, t}{e^2 N}, \qquad (3.35)$$

где σ – проводимость (4,8 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$);
t – число переноса ионов Cu^+ ($4 \cdot 10^{-4}$);
N – концентрация ионов Cu^+ в оксиде ($5{,}05 \cdot 10^{22}$, $см^{-3}$). Значение D_v составляет $2{,}6 \cdot 10^{-8}$ $см^2 \cdot с^{-1}$, что на несколько порядков больше, чем при обычных температурах;

- наличия мн ожества микроискажений, разветвленной сетки границ между элементами макро- и микроструктуры, пор и микротрещин. Это характерно для осадков, кристаллизующих ся из раствора по механизму растворения - осаждения. Вдоль таких границ диффузия про исходит значите льно быстрее, чем в объеме зерна. Оценить коэффициент граничной диффу зии ($D_{гр}$) можно по формуле

$$D_{гр} = \frac{h^2}{ф}, \qquad (3.36)$$

где τ - время диффузии.

По толщине пленки CuCl, предварител ьно образованной в 0,71 $моль \cdot л^{-1}$ растворе $FeCl_3$ за 20 ч (равной 18,7 нм), рассчитаны пределы изменения коэффициента граничной диффузии (0,133 – $2{,}4) \cdot 10^{-12}$ $см^2 \cdot с^{-1}$ при изменении времени диффузии в экспериментах от 4 до 72 ч. За это время ионы Fe (III) проникали из раствора до металлического основания электрода, что подтверждалось последовательным снятием слоев CuCl и измерением радиоактивного излучения.

Используя связь между $D_{гр}$ и коэффициентом объемной диффузии D_v [384]

$$\frac{D_{гр} \cdot d}{D_v} = \frac{0{,}37}{\sqrt{D_v \cdot ф} \cdot (\mathrm{tg}\alpha)^2}, \qquad (3.37)$$

можно рассчитать D_v по известной величине $D_{гр}$

$$D_v = \frac{D^2_{гр} \cdot d^2 \cdot \tau \cdot (\mathrm{tg}\alpha)^4}{0{,}37^2}, \qquad (3.38)$$

где d – толщина границы зерна ($5 \cdot 10^{-6}$ см);
τ – время (4 – 72 ч);
$\mathrm{tg}\alpha$ – наклон зависимости $\lg C - h$, в нашем случае $\lg J - h$, где J – радиоактивность слоев ($\mathrm{tg}\,\alpha = 12{,}71$).

Расчеты дают разброс значений $D_v = 0{,}121 \cdot 10^{-26} \div 0{,}711 \cdot 10^{-23}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$. По величине D_v определяется поток объемной диффузии Q_v из постоянного источника для полуограниченного тела

$$Q_v = \frac{N_0}{\sqrt{p}} 2\sqrt{D_v ф}, \qquad (3.39)$$

где N_o – объемная плотность вакансий, принимается соответственно [392] равной минимально 10^{19} см$^{-3}$. Величина Q_v изменяется от $4{,}95 \cdot 10^{14}$ до $8{,}9 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$.

В дальнейшем обсуждении под диффузией подразумевается только граничная диффузия.

Изменение радиоактивности (J) внутренних и поверхностно-адсорбированных слоев CuCl представлено на рис. 3.19. Для предварительно сформированных слоев CuCl (кривые 1, 5) активность внутренних слоев увеличивается во времени. Для слоев, непосредственно образующихся в указанных растворах (кривые 2, 6), такое увеличение характерно только для раствора, содержащего 0,23 моль·л$^{-1}$ Fe*Cl_3 и 0,74 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$ (кривая 6). Однако в рассматриваемом случае суммарная радиоактивность (имп·с$^{-1}$) не дает объективной информации. Более правильно использовать удельную радиоактивность (имп·с$^{-1}$·м$^{-3}$) с учетом толщины образующихся слоев CuCl (рис. 3.20). Данная величина будет уменьшаться при быстром

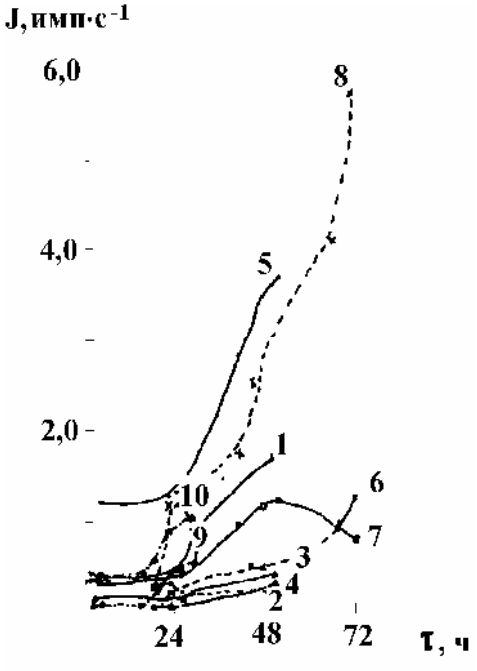


Рис. 3.19. Зависимость суммарной радиоактивности слоев CuCl от времени. 1, 2, 5, 6, 9 – внутренние слои CuCl; 3, 4, 7, 8, 10 - поверхностные слои CuCl. Компоненты раствора и их концентрации, моль·л$^{-1}$: 1 - 4 - 0,72$Fe^{*}Cl_3$ + 0,25$CuCl_2$; 5 – 8 – 0,23$Fe^{*}Cl_3$ + 0,74 $CuCl_2$; 9, 10 – 0,71$Fe^{*}Cl_3$. 1, 3, 5, 7 - предварительная выдержка электрода течение 20 ч в 0,71 моль·л$^{-1}$ растворе $FeCl_3$

наращивании слоя в растворах с преобладанием хлорида железа (III) (рис. 3.20, кривые 1,2). Таким образом, наращивание слоя происходит столь быстро, что плотность распределения радиоактивных ионов в результате диффузии уменьшается во времени.

Для растворов, в которых больше доля компонента $CuCl_2$ (рис. 3.20, кривые 3, 4), удельная радиоактивность увеличивается во времени, так как осадки CuCl в подобных условиях растут медленнее, чем в растворах $FeCl_3$.

Для представленных кривых характерна одна особенность, сохраняющаяся и для суммарной, и для удельной радиоактивности *J*: радиоактивность внутренних слоев для предварительно сформированного слоя CuCl превышает радиоактивность внутренних слоев для CuCl, непосредственно образующегося из раствора (рис. 3.19,

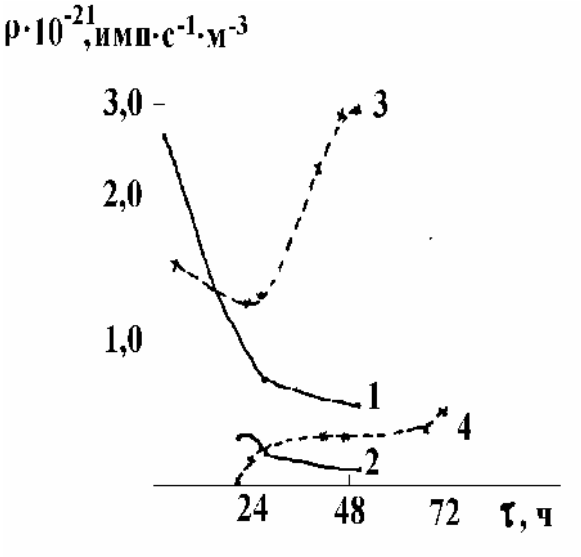


Рис . 3.20. Зависимость удельной радиоактивности внутренних слоев CuCl от времени. Компоненты раствора и их концентрации, моль·л$^{-1}$: 1, 2 – 0,72Fe*Cl$_3$ + 0,25CuCl$_2$; 3 ,4 – 0,23Fe*Cl$_3$ + 0,74 CuCl$_2$. 1, 3 - предварительная выдержка эле ктрода в течение 20 ч в 0,71 моль·л$^{-1}$ растворе FeCl$_3$

кривые 1, 2; 5, 6 и рис. 3.20, кривые 1, 2; 3,4). Во втором случае слои CuCl формируются сразу с радиоактивными включениями ионов Fe (III) из раствора, которые, если судить по ре зультатам, пренебрежимо малы. Уменьшение диффузии во внутренние слои происходит из -за встречной диффузии ионов Cu (I) и конкурентной диффузии ионов Cu (II). Для слоя CuCl, за ранее сформированного в растворе FeCl$_3$, эти факторы отсутствуют, поэтому диффузия ионов Fe* (III) облегчена, повышается градиент диффузии.

Укажем также, что примеси, находясь на гра нице зерна, могут «залечивать» дефекты, уменьшая этим разветвленность сетки границ. Подобный эффект увеличивается при диффузии ионов с большим радиусом. Так как $r_{Cu^{2+}}$, $r_{Cu^{+}} > r_{Fe^{3+}}$, то можно предположить более эффективное «залечивание» дефектов ионами меди обеих степеней окисления, что значительно снизит диффузию Fe* (III) во внутренние слои для пленок CuCl, кристаллизующихся непосредствен но из растворов, содержащих смесь Fe*Cl$_3$ и CuCl$_2$.

К подобным выводам можно прийти и на основании сравнения

радиоактивности внутренних и поверхностных слоев CuCl (рис. 3.19). Интенсивность излучения внешней поверхности CuCl значительно выше для случая выдержки в смешанных растворах, содержащих 0,23 моль·л$^{-1}$ Fe*Cl_3 и 0,74 моль·л$^{-1}$ $CuCl_2$ (рис. 3.19, кривые 7 и 8). Так как диффузия ионов Fe* (III) во внутренние слои CuCl затруднена по вышеперечисленным причинам, то значительная их часть скапливается у поверхности. То же относится и к сравнению радиоактивности внутренних и внешних слоев CuCl, образованных предварительно или параллельно с диффузией меченых атомов. Так, интенсивность внутренних слоев выше, чем поверхностных, для растворов с преобладанием компонента $FeCl_3$ при предварительном формировании слоя (рис. 3.19, кривые 1 и 3). В случае наращивания слоев CuCl без предварительной обработки, сразу в радиоактивном растворе, наблюдается обратная зависимость (рис. 3.19, кривые 6, 8; 4, 2). При этом для растворов со значительной долей $CuCl_2$ этот эффект более ярко выражен (кривые 6, 8).

Таким образом, диффузия ионов Fe^{3+} по границам зерен слоя CuCl определяется условиями кристаллизации CuCl в растворе. Установлено, что для пленки CuCl, полученной предварительным наращиванием в растворе $FeCl_3$, граничная диффузия облегчена, в то время как при непосредственном формировании слоя CuCl в растворе, содержащем меченые атомы Fe* (III), диффузия ионов железа (III) затрудняется по мере увеличения доли компонента $CuCl_2$ в растворе в результате конкурентной диффузии ионов меди (II) и встречной диффузии ионов меди (I). Слои CuCl имеют большую толщину при наращивании в растворах $FeCl_3$.

3.4. Химическое растворение сплавов меди в растворах различного состава

3.4.1. Латунь Л – 62. Анализ литературных данных показал, что результаты изучения химического и анодного растворения латуней в концентрированных водных и водно-органических средах очень немногочисленны. Имеются сведения относительно растворения чистых металлов в органических средах, а также влияния небольших

добавок воды и составов бинарных водно-органических растворителей на процессы их ионизации [365-367, 393, 394]. Нами было исследовано [395] химическое травление латуни Л–62 в концентрированных кислых растворах $FeCl_3$, $CuCl_2$ и их смесях, применяемых на практике при изготовлении деталей в радиоэлектронной промышленности, а также электрохимическое поведение сплава Л–62 в ацетонитриле и его водных смесях. Составы железо-медно-хлоридных растворов приближаются к используемым в производстве плат печатного монтажа.

При травлении латуни в водных растворах $FeCl_3$ и $CuCl_2$ были определены такие характеристики процесса как скорость и стационарный потенциал ($E_{стац.}$). Основные экспериментальные результаты представлены в табл. 3.8 и на рис. 3.21.

Таблица 3.8

Состав растворов, величины скорости травления ($v \cdot 10^4$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$) и $E_{стац.}$ (В) для меди, цинка и сплава Л – 62 при ω = 0 об·с$^{-1}$

Состав раствора, моль·л$^{-1}$				Cu		Zn		Л - 62	
$FeCl_3$	$CuCl_2$	NaCl	HCl	$E_{стац.}$	v	$E_{стац.}$	v	$E_{стац.}$	v
2,0	-	1,5	0,5	-0,20	16,8	-0,17	39,0	-0,25	14,2
1,0	1,0	2,5	0,5	-0,08	18,2	-0,07	40,1	-0,12	16,1
0,5	2,0	2,0	0,5	-0,10	19,4	-0,04	37,3	-0,11	17,3
-	2,0	3,5	0,5	-0,06	16,6	-0,06	37,1	-0,09	16,9

Растворение сплава Л–62 при условии достаточно интенсивного вращения электрода протекает с меньшими скоростями, чем травление чистой меди и особенно цинка (табл. 3.8), однако суммарная скорость процесса ближе к таковой для меди. С ростом скорости вращения электрода травление интенсифицируется (см. рис. 3.21), что согласуется с диффузионным лимитированием процесса по отводу продуктов реакции, о чем говорилось в подразделе 1.4. Растворение ускоряется при замене части $FeCl_3$ на $CuCl_2$ в составе раствора (сравните кривые 2 – 4, рис. 3.21).

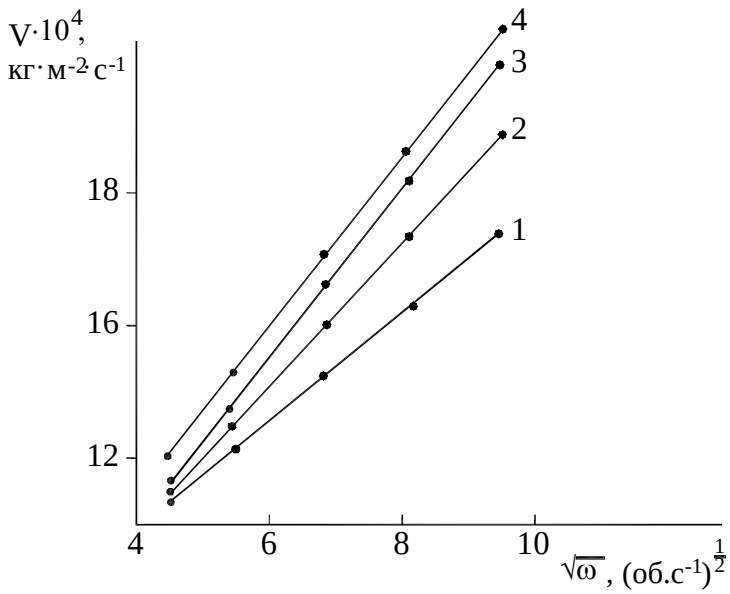


Рис. 3.21. Зависимости скорости травления латуни Л – 62 при 25 ºС от скорости вращения дискового электрода в растворах с концентрацией, моль·л$^{-1}$: 1 – 2,0 $FeCl_3$ + 1,5 NaCl + 0,5HCl; 2 – 1,0 $FeCl_3$ + 1,0 $CuCl_2$ + 2,5 NaCl + 0,5 HCl; 3 – 0,5$FeCl_3$ + 2,0$CuCl_2$ + 2,0 NaCl + 0,5 HCl; 4 – 2,0$CuCl_2$ + 3,5NaCl + 0,5HCl

Обесцинкование сплава Л-62 происходит во всех изученных растворах, однако обогащение медью поверхностного слоя будет более интенсивным в меднохлоридных растворах. Это связано с различным механизмом травления. В растворах $FeCl_3$ происходит окисление Zn по реакции

$$Zn + 2\ Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + 2\ Fe^{2+}. \qquad (3.40)$$

В присутствии меди (II) как менее сильного, чем Fe (III) окислителя происходит контактное выделение меди из комплексных ионов меди (I), что можно представить в виде суммы реакций

$$Zn + 2\ Cu^{2+} + 6\ Cl^- \rightarrow Zn^{2+} + 2\ CuCl_3^{2-}, \qquad (3.41)$$

$$Zn + 2\ CuCl_3^{2-} \rightarrow Zn^{2+} + 2\ Cu + 6\ Cl^-. \qquad (3.42)$$

$E_{стац.}$ при этом смещается в положительную сторону для Zn и Л-62

(см. табл. 3.8).

Если концентрация $CuCl_2$ 1,0 моль·л$^{-1}$, то выделившаяся медь практически не реагирует с окислителем, так как находится под анодной защитой цинка. Это выражается менее положительным анодным потенциалом травящейся латуни по сравнению с медью (см. табл. 3.8). Одновременно эта медь выполняет функции катодных участков гальванопар, поэтому ее присутствие сказывается на процессе травления. В частности, именно наличием контактной меди можно объяснить меньшую скорость травления Л-62 по сравнению с чистой медью.

В растворах с высокой концентрацией $CuCl_2$ механизм растворения цинка частично меняется, о чем свидетельствует изменение $E_{стац.}$. Цементная медь в подобных растворах является промежуточным продуктом, растворяющимся затем в растворе.

Таким образом, хотя химические растворение латунных образцов в хлорид-содержащих растворах разного состава происходит с меньшей скоростью, чем отдельных компонентов сплава, его можно интенсифицировать путем подбора состава железо-медно-хлоридного раствора. Поверхностными слоями являются контактно выделившаяся медь, слой меди, образовавшийся в результате обесцинкования поверхности сплава, и пассивирующий слой CuCl.

В водно-ацетонитрильных средах $E_{стац.}$ смещается во времени в отрицательную область, причем тем больше, чем выше содержание AN за исключением 100 %$_{масс.}$ AN (см. рис. 3.22). В смесях с высокой концентрацией AN (70 – 100 %$_{масс.}$) $E_{стац.}$ остается практически постоянным на протяжении более, чем 100 мин. Отрицательный сдвиг $E_{стац.}$ с возрастанием содержания AN в смеси можно объяснить увеличивающейся адсорбцией молекул AN на поверхности латуни.

Масса латуни Л-62 (Δm), переходящая в раствор, увеличивается во времени. В таблице 3.9 представлены данные по уменьшению массы образцов Л-62 в смесях с содержанием AN 10 %$_{масс.}$ и 90 %$_{масс.}$ при потенциалах, соответственно + 0,15 В и – 0,05 В. Коэффициент селективности Zn рассчитывали по уравнению

$$Z_{Zn} = \frac{(Zn/Cu)_{раствор}}{(Zn/Cu)_{сплав}}, \qquad (3.43)$$

где $(Zn/Cu)_{раствор}$ определялось методом атомно-абсорбционной спектрометрии; $(Zn/Cu)_{сплав}$ равно отношению содержания компонентов в сплаве.

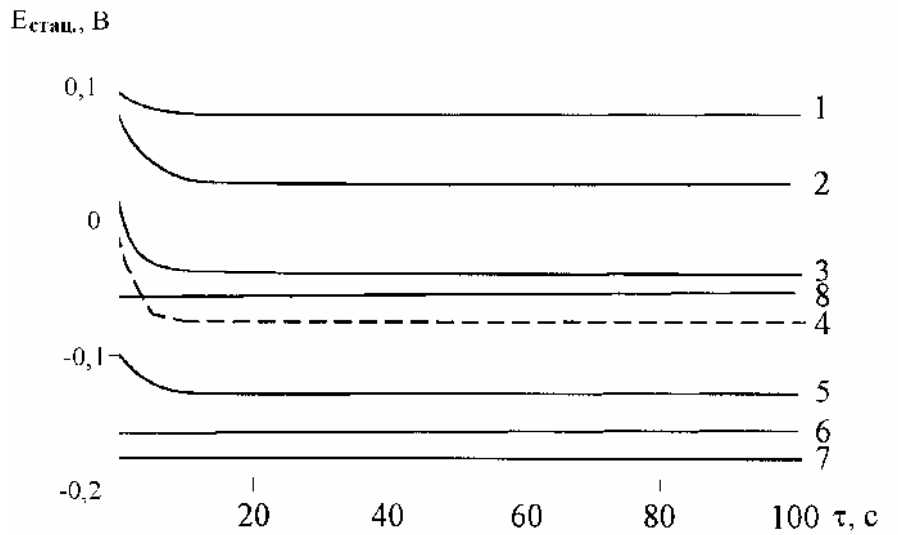


Рис. 3.22. Изменение во времени $E_{стац.}$ Л – 62 в водно-AN растворах, $\%_{масс}$ AN: 1 – 2 (0,49); 2 – 5 (1,16); 3 – 10 (2,17); 4 – 30 (6,17); 5 – 50 (10,1); 6 – 70 (13,91); 7 – 95 (18,47); 8 – 100 (19,14); в скобках указана концентрация AN в моль·л $^{-1}$; фоновый электролит 0,1 моль·л $^{-1}$ NaCl; ω = 0 об·с $^{-1}$

Как видно из табл. 3.9, если время поляризации велико, то Δm резко увеличивается. Растворение латуни в 10 $\%_{масс.}$ растворе AN происходит менее интенсивно, чем в 90% $_{масс.}$ AN. Z_{Zn} со временем уменьшается, то есть осуществляется переход от СР Zn к равномерному растворению. Значения $Z_{Zn} < 1$ свидетельствуют о достаточно эффективном растворении Cu. Необходимо отметить, что СР Zn протекает более интенсивно в растворителях с меньшим содержанием AN.

3.4.2. Сплавы Cu – Ni. Коррозионное и анодное поведение сплавов Cu – Ni было изучено в кислых хлорид-содержащих и аммиачных растворах [396]. Сплавы Cu – Ni являются гомогенными. Использовались четыре сплава ($\%_{масс}$) МН 19 (18 % Ni; 2 % Co); МНЖ Мц 30-0,8-1 (29 % Ni; 4 % Co; 1 % Mn; 0,6 % Fe); МНМц 40-1,5 (39 % Ni; 2 % Co; 1,5 % Mn); МНМц 43-0,5 (43,5 % Ni; 0,5 % Co; 1 % Mn).

Таблица 3.9

Параметры растворения латуни Л-62 в смесях AN – вода (фон – 0,1 моль·л $^{-1}$ NaCl)

Время, с	$\Delta m \cdot 10^3$, г	Анализ раствора		Z_{Zn}
		Cu (мг)	Zn (мг)	
	90 %$_{масс.}$ AN; E = - 0,05 В			
5	1,02	0,41	0,61	2,44
10	2,34	1,12	1,22	1,79
15	2,87	1,36	1,51	1,82
20	4,71	2,63	2,08	1,29
40	4,92	3,26	1,66	0,83
	10 %$_{масс.}$ AN; E = + 0,15 В			
5	0,38	0,08	0,34	6,97
10	0,60	0,15	0,46	5,03
15	1,24	0,324	0,972	4,92
20	2,10	0,615	1,495	3,99
40	2,98	1,16	1,86	2,63
60	7,34	4,54	2,58	0,93

Состав сплавов был проверен методом атомной абсорбционной спектрофотометрии после их предварительного растворения. Для сравнения во всех экспериментах использовались чистые медь и никель. Поведение легирующих компонентов не изучалось.

В зависимости от стойкости составляющих сплава в той или иной среде изменяется селективность растворения. Согласно литературным данным в хлорид-содержащих растворах из сплава Cu – Ni избирательно растворяется Ni [397, 398], а в аммиачных растворах – Cu [399, 400]. Данные по смешанным хлоридно-аммиачным растворам отсутствуют.

В аммиачных растворах, как отмечалось выше, коренным образом меняется характер ионизации Cu – Ni сплавов. Наблюдается СР меди как менее стойкого в данной среде компонента и обогащение поверхностного слоя никелем. Нами исследовано растворение Cu – Ni сплавов в растворах NH_3 различных концентраций.

Гравиметрическое изучение коррозии Cu – Ni сплавов показало уменьшение скорости растворения во времени, причем тем более существенное, чем выше содержание Ni в сплаве (см. табл. 3.10). Стационарный потенциал через определенный интервал времени скачкообразно смещается в положительную сторону, что

свидетельствует о повышении стойкости сплавов. Чем выше содержание Ni, тем раньше наступает это смещение. Далее $E_{стац.}$ во времени практически не меняется. Таким образом, со временем в разряд сплавов с повышенной коррозионной устойчивостью переходят сплавы с меньшим содержанием Ni. Это связано с тем, что при достаточно высоком для данной концентрации NH_3 содержании Ni в сплаве (43,5 % и более) обогащение поверхности защищающим компонентом (Ni) происходит быстро. При меньших содержаниях Ni, видимо, необходима структурная перестройка поверхности. Такие модификации требуют определенного времени.

Коррозионное поведение в аммиачных растворах, подобно анодному, определяется содержанием Ni в сплаве: более высокое его содержание способствует быстрому обогащению поверхности сплава Ni – защищающим компонентом. С увеличением времени травления повышается вероятность перехода в разряд стойких сплавов с меньшим содержанием Ni, что связано с наличием определенного периода для структурной перестройки поверхности при ее обогащении Ni.

Таблица 3.10

Изменение во времени скорости коррозии и стационарного потенциала Cu – Ni сплавов при растворении в 1,0 моль·л$^{-1}$ NH_3 (ω = 0 об·с$^{-1}$)

Содержание Ni в сплаве, %	$v \cdot 10^4$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$ / $E_{стац.}$, В через τ, сут										
	0	1	2	3	5	7	9	11	13	15	20
18	30,0 -0,22	29,5 -0,22	29,0 -0,22	28,5 -0,22	28,0 0,12	27,0 0,16	27,0 0,16	26,5 0,16	26,5 0,16	26,0 0,16	23,0 0,16
29	27,0 -0,265	26,0 -0,26	24,0 -0,26	22,0 -0,26	20,0 0,125	19,0 0,125	18,5 0,125	17,5 0,125	17,0 0,125	16,5 0,125	14,0 0,125
39	18,0 -0,29	15,0 -0,29	14,0 -0,29	13,5 -0,29	12,5 0,1	12,0 0,1	12,0 0,1	11,5 0,1	11,5 0,1	11,0 0,1	10,0 0,1
43,5	12,5 -0,325	6,0 -0,32	4,5 -0,32	3,5 0,95	3,0 0,9	2,5 0,9	2,5 0,9	2,0 0,9	2,0 0,9	2,0 0,9	1,8 0,9

4 РАЗРАБОТКА МАЛООТХОДНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ

Основным недостатком химического травления при изготовлении ПП является одноразовое использование травильных растворов, которые сбрасываются в промсток при снижении скорости травления примерно в два раза, к данному моменту травильный компонент расходуется не более, чем на 50 %. Сброс больших объемов отработанных концентрированных растворов наносит непоправимый ущерб окружающей среде, в которую поступают токсичные соединения меди. Перед залповым сбросом ОТР нейтрализуют, что требует значительных затрат по химическим реагентам и воде. При этом в малоценные отвалы выкидываются шламы в виде соединений меди. Необходимо стремиться к созданию замкнутых экологически чистых малоотходных технологий, при которых ОТР регенерируются, полностью восстанавливая свой состав и травильные характеристики, а вытравленная медь извлекается из раствора в ценной для последующего использования форме.

Чтобы стабилизировать характеристики травильного раствора, желательно совмещать процесс травления с каким-либо видом обработки раствора при его незначительном истощении. Такой обработкой может быть корректировка ОТР, его регенерация, переработка или один из способов утилизации меди из жидкой фазы. Причем обе части травильного комплекса – травильная ванна и участок обработки ОТР – должны эксплуатироваться с одинаковой скоростью.

4.1. Повышение эффективности процессов травления меди

Задача повышения эффективности процесса травления меди включает в себя уменьшение количества залповых сбросов растворов, увеличение сроков службы травильных растворов, повышение качества обработки поверхности меди при сохранении

высоких скорости травления и емкости по растворенной меди. Последняя задача, в частности, решается при изменении состава травильного раствора. Это позволяет повысить скорость травления и емкость по Cu (II), обеспечить равномерность травления изделий в течение всего процесса, предотвратить подтравливание кромки медных проводников под слой фоторезиста и образование шлама на поверхности меди. Интенсификация процесса размерного травления меди приводит к сокращению времени пребывания изделий в травильном растворе, к повышению качества ПП вследствие отсутствия подтравливания меди под резистом. Увеличение емкости растворов по меди снижает количество залповых сбросов ОТР.

Основными принципами повышения эффективности химического травления меди являются:

- обеспечение наиболее благоприятных условий для образования в растворе каталитически-активных меднохлоридных или медноаммиачных комплексов;
- создание условий для минимального образования на поверхности меди малорастворимых соединений Cu (I);
- повышение окислительно-восстановительного потенциала травящего компонента и создание, тем самым, возможности для саморегенерации раствора в ходе травления.

4.1.1. Совершенствование процесса химического травления меди в медноаммиачных растворах. Повышение эффективности травления меди в аммиачных растворах достигается при изменении его состава. Наряду с основными компонентами: NH_3, ионами Cu^{2+}, NH_4^+, Cl^-, в состав растворов входят ионы Br^- и I^-. Подбор концентраций компонентов $CuCl_2$ и NH_3 проводили таким образом, чтобы скорость травления увеличивалась в соответствии с каталитической природой образующихся комплексных частиц $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ и $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$. Молекулы аммиака находятся в равновесии с ионами аммония, однако последних при этом образуется слишком мало. Введение дополнительного количества ионов аммония в виде его галогенида способствует повышению скорости травления и обеспечению буферных свойств раствора. Выше упоминался синергизм действия галогенид-ионов и аммония, проявляющийся в резком возрастании скорости травления. Часть Cl^--ионов заменяли на ионы Br^- и I^-.

На рис. 4.1 и 4.2 представлены типичные примеры зависимости скорости травления меди в указанных растворах от концентрации стравленной меди. Опыты продолжали до начала высаливания соединений меди из раствора. Зависимости имеют экстремальный характер, подтверждающий автокаталитическую природу процесса растворения меди.

Увеличение концентрации Br^--ионов способствует повышению скорости травления меди (рис. 4.1, сравните кривые 1 и 2 – 6) и при определенном соотношении хлорид- и бромид-ионов – возрастанию емкости растворов по меди (кривые 2 – 4).

Необходимо отметить, что значительное увеличение концентрации бромид-ионов (кривые 5, 6), с одной стороны, приводит к росту скорости травления, а с другой – снижает емкость растворов. Выбор оптимального интервала концентраций бромидной добавки, обеспечивающего повышение скорости травления и емкости раствора, определяется начальным содержанием Cu (II).

Растворы с йодидной добавкой имеют иные характеристики (рис. 4.2). По сравнению с первоначальным раствором без йодидной добавки (кривая 1) травление во всех других составах протекает более равномерно, то есть зависимость скорости травления от времени не имеет экстремума. Растворение меди в подобных растворах легче контролируется и обеспечивает высокое качество обрабатываемой поверхности без подтравливания кромки медных проводников под слой фоторезиста. До определенной величины концентрации I^--ионов также наблюдается увеличение емкости по меди (рис. 4.2, кривые 2 – 6). Одновременное обеспечение достаточно высокой и равномерной величины скорости травления и емкости растворов по меди определяет выбор оптимальной величины йодидной добавки.

На основании серии подобных вышеприведенным экспериментальных данных разработаны новые составы медноаммиачных травильных растворов, обеспечивающие соблюдение всех требований травления меди на высоком уровне [400, 401]. Эксплуатация данных растворов проводится на стандартных линиях травления. Высокая емкость растворов по меди сокращает количество залповых сбросов и циклов корректировки. Соотношение компонентов раствора следующее, моль $\cdot$ $л^{-1}$:

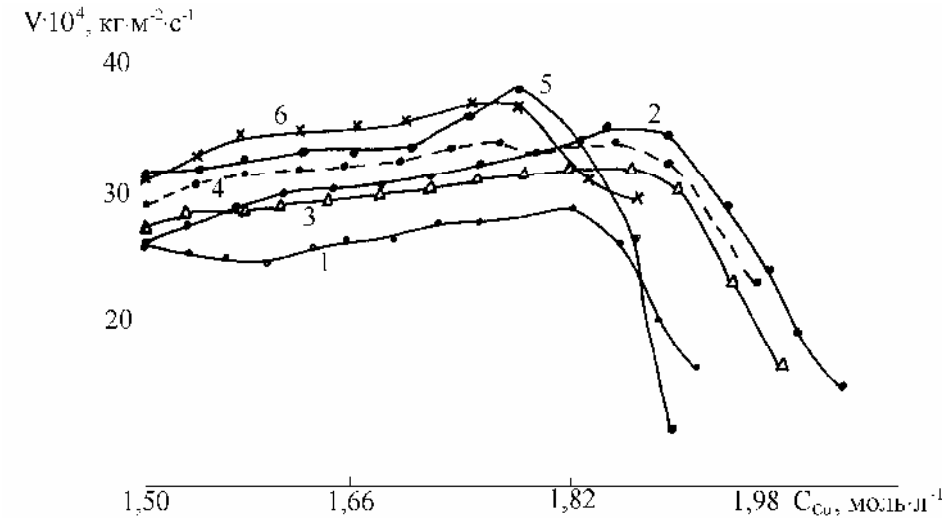


Рис. 4.1. Зависимость скорости травления меди от ее концентрации в растворах с начальными концентрациями компонентов, моль·л $^{-1}$: Cu^{2+} - 1,5; NH_3 – 8,0; NH_4^+ - 1,5 и соотношением Cl^-/Br^- -ионов, моль·л$^{-1}$: 1 – 4,5/0; 2 – 4,0/0,5; 3 – 3,5/1,0; 4 – 3,1/1,4; 5 – 2,7/1,8; 6 – 2,5/2,0. ω = 74 об · с $^{-1}$

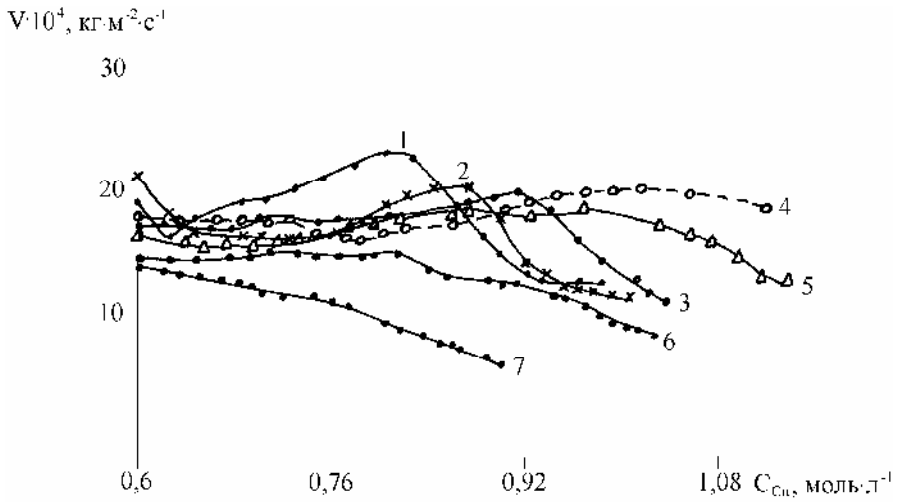


Рис. 4.2. Зависимость скорости травления меди от концентрации меди в растворах с начальными концентрациями компонентов, моль·л$^{-1}$: Cu^{2+} - 0,6; NH_3 – 4,0; NH_4^+ - 1,5 и соотношением Cl^-/I^- -ионов, моль·л$^{-1}$: 1 – 2,7/0; 2 – 2,6/0,1; 3 – 2,4/0,3; 4 – 2,3/0,4; 5 – 2,2/0,5; 6 – 2,0/0,7; 7 – 1,8/0,9. ω = 74 об · с $^{-1}$

аммиак	5,5 – 6,8
ионы меди (II)	0,75 – 1,00
ионы аммония	3,5 – 4,1
хлорид-ионы	4,4 – 5,1
бромид-ионы	0,2 – 0,5
йодид-ионы	0,4 – 0,5
вода	остальное

Основные количественные и качественные показатели травления меди приведены в таблице 4.1. Пример № 3 соответствует характеристикам раствора с концентрациями компонентов в середине установленных интервалов. Знаком *) отмечены составы растворов с оптимальными показателями.

При содержании меди в растворе 0,75 – 1,00 моль·л$^{-1}$ травление идет с высокой скоростью, поддается контролю и регулированию изменением концентрации в установленных пределах. Уменьшение концентрации $CuCl_2$ ниже 0,75 моль·л$^{-1}$ и увеличение выше 1,00 моль·л$^{-1}$ резко снижает скорость травления.

Использование аммиака в концентрационном интервале 5,5 – 6,8 моль·л$^{-1}$ обеспечивает формирование в растворе каталитически - активных медноаммиачных комплексов. При концентрации аммиака ниже 5,5 моль·л$^{-1}$ раствор теряет стабильность, в осадок выпадают соединения меди (II) переменного состава. При концентрации NH_3 выше 6,8 моль·л$^{-1}$ скорость травления практически не изменяется, но возрастает летучесть аммиака из раствора.

Пределы концентраций NH_4^+-ионов 3,5–4,1 моль·л$^{-1}$ оптимальны, так как уменьшение содержания ионов аммония ниже минимального приводит к снижению скорости и емкости растворов, а превышение – ко всем тем нежелательным эффектам, которые вызваны повышением концентрации аммиака, так как равновесие диссоциации NH_4^+-ионов смещается в сторону продуктов диссоциации.

Концентрационные интервалы ионов Br^- и I^-, соответственно 0,2 – 0,5 и 0,4 – 0,5 моль·л$^{-1}$ обеспечивают высокую скорость травления, повышение емкости растворов по меди (II), травление становится равномерным во времени. При меньшей концентрации указанных ионов галогенов недостаточна емкость растворов по

Таблица 4.1

Основные показатели травления меди в медноаммиачных растворах с добавками Br^- и I^--ионов

№ опыта	Состав раствора, моль·л $^{-1}$		Емкость по меди (II), % *)	Равномерность скорости травления, $v \cdot 10^4$, кг · м $^{-2}$ · с $^{-1}$			Фактор травления
				начальная	максимальная	конечная	
1	2		3	4	5	6	7
1 *)	NH_3	5,5	136	21,6	22,4	21,2	48,0
	Cu^{2+}	0,75					
	NH_4^+	3,5					
	Cl^-	4,4					
	Br^-	0,2					
	I^-	0,4					
2 *)	NH_3	6,8	150	29,3	33,4	28,7	70,0
	Cu^{2+}	1,0					
	NH_4^+	4,1					
	Cl^-	5,1					
	Br^-	0,5					
	I^-	0,5					
3 *)	NH_3	6,0	141	27,4	29,8	27,0	90,0
	Cu^{2+}	0,8					
	NH_4^+	3,75					
	Cl^-	4,6					
	Br^-	0,3					
	I^-	0,45					
4	NH_3	4,5	132	12,2	15,7	13,1	10,0
	Cu^{2+}	0,6					
	NH_4^+	4,1					
	Cl^-	4,3					
	Br^-	0,5					
	I^-	0,5					
5	NH_3	6,8	134	14,5	19,1	12,8	8,0
	Cu^{2+}	1,0					
	NH_4^+	3,1					
	Cl^-	5,1					
	Br^-	0					
	I^-	0					

Продолжение таблицы 4.1

1	2		3	4	5	6	7
6	NH_3 Cu^{2+} NH_4^+ Cl^- Br^- I^-	6,8 1,0 3,6 5,1 0,5 0	141	27,4	32,9	24,1	16,0
7	NH_3 Cu^{2+} NH_4^+ Cl^- Br^- I^-	6,8 1,0 3,6 5,1 0 0,5	138	26,7	30,2	24,3	8,0
8	NH_3 Cu^{2+} NH_4^+ Cl^- Br^- I^-	6,8 0,25 4,1 3,6 0,5 0,5	130	11,7	14,4	10,2	2,4
9	NH_3 Cu^{2+} NH_4^+ Hal^- (по дан-ным [256])	1,5 0,65 2,75 1,1	100	10,9	11,5	9,6	1,8

*) Емкость по меди приведена в % от данных работы [256], то есть в сравнении с наиболее близким по составу ра створом.

стравленной меди. Также следует отметить, что скорость при этом существенно меняется по ходу травления. Превышение указанных пределов концентраций влечет за собой уменьшение скорости растворения меди и емкости растворов.

Растворы подобных составов дают возможность стравливать

медь с постоянной скоростью в течение всего процесса. Это обеспечивает высокое качество обработки изделий, уменьш ение подтравливания кромки медных проводников, отсутствие шлама на поверхности изделий. В результате равномерности травления облегчается контроль и регулирование процесса.

Высокая емкость травильных растворов продлевает срок их службы, уменьшает количество новых объемов тр авильных растворов.

Технология травления плат печатного монтажа новым составом медноаммиачного травильного раствора внедрена на ХПКБ «Авиаконтроль».

4.1.2. Совершенствование процесса химического травления меди в кислом растворе $CuCl_2$. Применяемые на производстве в технологии изготовления ПП кислые растворы $CuCl_2$ имеют ряд недостатков, среди которых невысокая е мкость по стравленной меди, а значит большое количество залповых сбросов ОТР и невысокая стабильность растворов в ходе травления с в ыпадением в осадок соединений меди (I) и меди (II), а отсюда – повышенное количество шлама на обрабатываемой поверхности, недостаточное качество изделий. Добавление соляной кислоты с целью уменьшения шламообразования имеет оборотную сторону – повышение испарений HCl из жидкой фазы и ускорение коррозии оборудования.

Для преодоления вышеперечисленных недостатков кислых растворов $CuCl_2$ в них добавляют ионы-окислители, чаще всего используют ClO_3^--ионы, окисляющие медь (I) по реакции

$$6Cu^+ + ClO_3^- + 6H^+ \rightarrow 6Cu^{2+} + Cl^- + 3H_2O. \qquad (4.1)$$

В ходе восстановления ClO_3^- образуются ионы хлора, что не нарушает ионного состава травильного раствора. Общая реакция травления в растворах подобного состава выражается уравнен ием

$$3Cu + Cu^{2+} + Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O \rightarrow 2Cu_2(OH)_3Cl. \qquad (4.2)$$

Осадок хлороксида меди (II) может образоваться в результате недостаточной кислотности раствора. В этом случае его необходимо специально перераб атывать.

При избыточном введении ClO_3^--ионов они расходуются не на

реакцию (3.23), а на побочные реакции

$$ClO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow ClO_2 + H_2O, \qquad (4.3)$$

$$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow Cl_2 + 6H_2O. \qquad (4.4)$$

С учетом вышесказанного нами был разработан новый травильный раствор на основе $CuCl_2$, обеспечивающий высокие скорость травления, емкость по меди, стабильность травильного раствора в результате своевременного окисления соединений Cu (I), уменьшение количества шлама на обрабатываемой поверхности. Подбор оптимальных интервалов концентраций компонентов проводился по сериям экспериментальных данных зависимости скорости травления меди от содержания общей меди в растворе при различных концентрациях компонентов ($CuCl_2$, $KClO_3$, HCl); зависимости начальной, конечной скорости травления и ее величины при емкости 50 % от максимальной, а также самой емкости от концентрации компонентов. Во все растворы $KClO_3$ добавлялся разово, изначально, что облегчает технологический процесс при отсутствии корректировки хлорат-ионами в ходе травления.

На рис. 4.3 представлены зависимости скорости травления меди от количества стравленной меди при различных концентрациях $KClO_3$. По мере увеличения концентрации добавки $KClO_3$ возрастают емкость растворов по меди и скорость травления, что заметно при емкости, равной 50 % от максимальной величины (середина цикла) и в конце процесса (рис. 4.3, кривые 1 – 3). При $C_{KClO_3} > 0{,}2$ моль·л$^{-1}$ скорость практически не меняется, а емкость снижается (кривые 4, 5).

Особенно наглядно это видно на рис. 4.4. Начальная скорость травления меди практически не изменяется с ростом C_{KClO_3} (рис. 4.4, кривая 1), скорости растворения Cu в середине и в конце цикла увеличиваются, достигая определенной величины (кривые 2, 3).

Емкость растворов по меди экстремально зависит от C_{KClO_3}, наибольшие значения наблюдаются при $C_{KClO_3} = 0{,}05 – 0{,}20$ моль·л$^{-1}$, которые и считаются оптимальными для данного соотношения компонентов: $CuCl_2$, HCl, $KClO_3$ (кривая 4). В общем случае

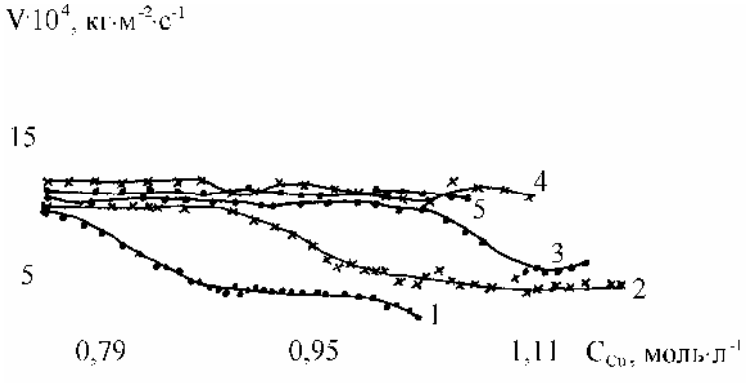


Рис. 4.3. Зависимость скорости травления меди от количества стравленной меди в растворах состава, моль·л $^{-1}$ 0,75$CuCl_2$+0,80HCl с добавками $KClO_3$, моль·л $^{-1}$: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,20; 5 – 0,40. ω = 74 об· с $^{-1}$

оптимальный интервал более узкий 0,05 – 0,10 моль·л $^{-1}$. В этом случае ClO_3^--ионы обеспечивают саморегенерацию раствора, вступая в реакцию только с Cu^+ (реакция 4.1), их количество не обеспечивает протекания нежелательных реакций (4.3) и (4.4) даже при высокой кислотности раствора.

При введении в ОТР минимальных количеств $KClO_3$ ($1{,}5\cdot10^{-4}$ – $2{,}4\cdot10^{-3}$) моль·л$^{-1}$ Cu^+-ионы полностью окисляются, в ходе последующего травления их концентрация увеличивается незначительно, достигая в конце травления величины ~ 10^{-3} моль·л$^{-1}$ (таблица 4.2). Таким образом, даже при малых концентрациях $KClO_3$ происходит практически полная саморегенерация травильного раствора. При оптимальных концентрациях хлорат – иона Cu (I) полностью окисляется в ходе травления, поэтому концентрацию общей меди можно приравнять концентрации ионов Cu (II).

Используя аналогичные кинетические кривые и зависимости изменения скорости травления и емкости растворов по меди от концентрации компонентов раствора, нами были определены оптимальные интервалы концентраций $CuCl_2$ и HCl. Соотношение компонентов травильного раствора следующее, моль·л $^{-1}$:

$CuCl_2$	0,75 – 1,50
HCl	0,60 – 0,80
$KClO_3$	0,05 – 0,10.

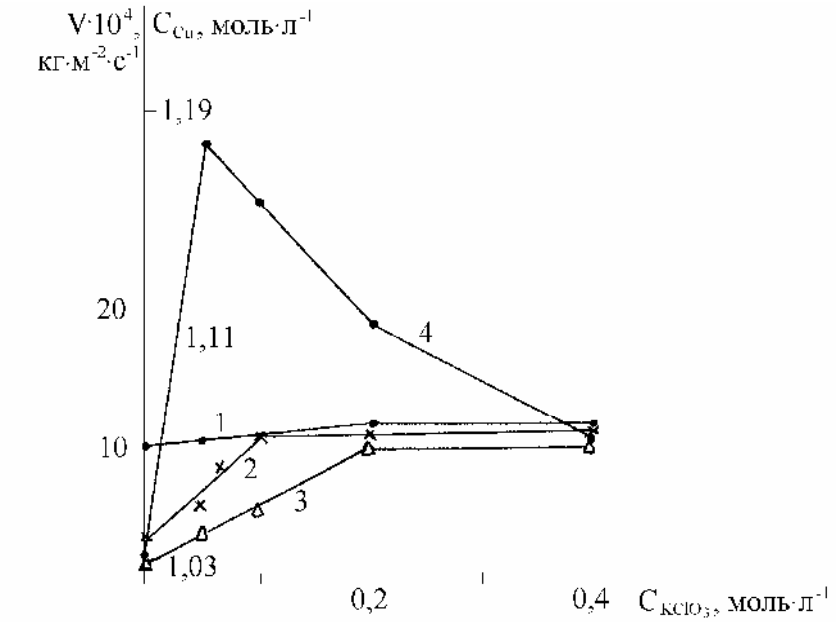


Рис. 4.4. Зависимость скорости травления меди: 1 – начальной; 2 – в середине цикла; 3 – конечной и 4 – емкости растворов по меди от концентрации $KClO_3$ в травильном растворе, моль·л$^{-1}$ 0,75 $CuCl_2$ + 0,80 HCl. ω = 74 об · с$^{-1}$

Таблица 4.2

Изменение концентрации Cu^+-ионов при травлении меди в регенерированных добавками $KClO_3$ ОТР с первоначальным составом, моль·л$^{-1}$: Cu^{2+} - 2,10; Cu^+ - 2,9 · 10^{-3}; HCl – 0,80

$C_{KClO_3} \cdot 10^4$, моль·л$^{-1}$	$C_{Cu^+} \cdot 10^4$, моль·л$^{-1}$	
	в середине цикла	в конце травления
3,0	5,3	11,8
7,2	7,8	19,4
14,4	6,2	28,0
24,0	3,1	22,0

Обоснование пределов концентраций компонентов раствора и их взаимосвязь с емкостью травильного раствора и скоростью травления приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Зависимость начальной скорости травления меди и емкости травильного раствора по меди от соотношения компонентов раствора *)

Концентрация компонентов раствора, моль·л$^{-1}$			Начальная скорость травления Cu · 10^4, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$	Емкость травильного раствора, моль·л$^{-1}$
$CuCl_2$	HCl	$KClO_3$		
0,75	0,80	0,10	11,0	1,16
1,50	- « -	- « -	20,2	2,00
1,00	- « -	- « -	14,5	1,36
0,50	- « -	- « -	8,5	0,60
2,00	- « -	- « -	21,9	2,32
0,75	0,60	0,10	10,8	1,12
- « -	0,80	- « -	11,0	1,16
- « -	0,70	- « -	10,8	1,14
- « -	0,50	- « -	10,0	0,88
- « -	1,00	- « -	10,6	0,90
0,75	0,80	0,05	10,2	1,19
- « -	- « -	0,10	10,3	1,16
- « -	- « -	0,075	10,7	1,17
- « -	- « -	0,01	9,0	1,03
- « -	- « -	0,20	12,0	1,10

*) Для компонентов с переменной концентрацией результаты приведены в следующем порядке: для нижнего, верхнего предела, в середине интервала, за пределами оптимального интервала меньше и больше.

Содержание $CuCl_2$ 0,75 – 1,50 моль·л$^{-1}$ обеспечивает окисление металлической меди с высокой скоростью. При $C_{CuCl_2} < 0{,}75$ моль·л$^{-1}$ травление идет медленно, емкость растворов по меди низкая. Превышение 1,50 моль·л$^{-1}$ приводит к быстрому достижению предела растворимости соединений Cu (II).

Концентрация HCl 0,60 – 0,80 моль·л$^{-1}$ способствует окислению соединений Cu (I) хлорат-ионами, что обеспечивает высокую емкость травильного раствора по меди при интенсивном травлении. Кроме того, изначальное введение HCl позволяет предотвратить выпадение осадка $Cu_2(OH)_3Cl$. Концентрация HCl ниже 0,60 моль·л$^{-1}$ не обеспечивает достаточной кислотности

травильного раствора для окисления Cu (I) по реакции (4.1).

При C_{HCl} > 0,80 моль·л$^{-1}$ нарушается стабильность раствора, а значит снижается его емкость. В этом случае в ходе процесса выделяются газы ClO_2 и Cl_2.

Таким образом, травление, осуществляемое в растворах с указанным оптимальным соотношением компонентов, позволяет поддерживать высокие характеристики травления: скорость и емкость по меди.

4.1.3. Оптимизация составов водно-органических растворов $CuCl_2$. Для повышения эффективности травления меди необходимо создать условия, наиболее благоприятные для образования в растворе каталитически-активных комплексов меди (II). Одним из путей, как это отмечалось в подразделе 3.2, является применение смешанных водно-органических растворителей.

На основании серии экспериментальных данных, часть из которых приведена на рис. 3.12 – 3.14, нами были предложены новые составы четырехкомпонентных водно-органических травильных растворов [347, 358, 359, 403, 404]. Их состав следующий, моль·л$^{-1}$:

I		II	
$CuCl_2$	0,40 – 0,80	$CuCl_2$	0,75 – 1,00
NaCl	0,05 – 0,20	NaCl	1,00 – 1,50
CH_3CN	4,80 – 6,10	$(CH_3)_2CO$	6,00– 9,50.

Скорости травления в растворах с указанными компонентами для различных значений пределов концентраций приведены в таблице 4.4.

Качество травления меди во всех случаях было высокое. Поверхность меди чистая, без следов шлама, не наблюдалось сильного подтравливания кромки медных проводников.

Использование травильных растворов, в которых концентрации компонентов не укладываются в пределы, нецелесообразно, так как при малом содержании $CuCl_2$ и CH_3CN (или $(CH_3)_2CO$) очень мала скорость травления (до $(2,0\text{-}5,0)\cdot10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$) в результате преимущественного образования каталитически-неактивных частиц, что, следовательно, увеличивает вероятность бокового подтравливания.

Таблица 4.4 –

Величина скорости травления меди в водно -ацетонитрильных и водно-ацетоновых растворах $CuCl_2$ [*)]

Концентрация компонентов раствора, моль·л$^{-1}$		Скорость травления меди $v \cdot 10^4$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$
$CuCl_2$	0,4	10,5
NaCl	0,05	
CH_3CN	4,8	
$CuCl_2$	0,8	22,0
NaCl	0,2	
CH_3CN	6,1	
$CuCl_2$	0,6	13,6
NaCl	0,1	
CH_3CN	5,5	
$CuCl_2$	0,75	20,7
NaCl	1,0	
$(CH_3)_2CO$	6,0	
$CuCl_2$	1,0	42,0
NaCl	1,5	
$(CH_3)_2CO$	9,5	
$CuCl_2$	0,9	31,8
NaCl	1,25	
$(CH_3)_2CO$	6,9	

[*)] Результаты приведены в следующем порядке: для нижнего, верхнего предела и в середине интервала концентр аций.

Превышение же концентраций компонентов выше предлагаемых интервалов нецелесообразно, так как скорость травления возрастает незначительно, практически не наблюдается улучшения качества поверхности, однако увеличивается расход химических реактивов.

Разработанные составы травильных растворов позволяют

повысить эффективность процесса травления меди и качество обрабатываемых изделий в результате увеличения скорости травления, уменьшения шламообразования и подтравливания кромки медных проводников под слой фоторезиста. Боковое подтравливание уменьшается на ~ 60 % по сравнению с известными растворами $CuCl_2$ [159]. Одновременно облегчаются контроль и регулирование процесса травления, так как исключается необходимость корректировки состава травильного раствора по компонентам. Использование растворов указанных составов обеспечивает равномерное травление медных образцов.

4.1.4. Интенсификация травления меди в растворах пероксодисульфата аммония. На предприятиях радиоэлектронной и приборостроительной отраслей промышленности при изготовлении многослойных плат печатного монтажа в качестве растворов микротравления используются составы на основе $(NH_4)_2S_2O_8$ и H_2SO_4. Механизм травления меди во многих аспектах остается неясным. Нами изучены зависимости основных характеристик травления меди: емкости по стравленной меди, скорости травления (начальной, конечной и максимальной) от состава травильного раствора. Разработанные рекомендации по изменению состава травильного раствора для достижения более высоких скоростей травления, продления срока службы травильного раствора и уменьшения количества залповых сбросов ОТР изложены в работах [405, 406].

На рис. 4.5 представлены зависимости скоростей травления меди в разные периоды процесса и емкости по меди от концентрации основного компонента – окислителя $(NH_4)_2S_2O_8$. При увеличении его концентрации наблюдается наиболее резкий рост емкости травильного раствора (кривая 1) и начальной скорости травления (кривая 2). В более концентрированных по $(NH_4)_2S_2O_8$ растворах скорости травления в разные периоды процесса ближе друг к другу, чем в разбавленных растворах (конечные точки кривых 2 – 4 лежат кучно для 2,8 моль·л$^{-1}$ раствора $(NH_4)_2S_2O_8$). Иначе говоря, происходит более равномерное во времени травление.

Повышение концентрации H_2SO_4 ведет к росту всех показателей травления. Так, в 1,6 моль · л $^{-1}$ растворах $(NH_4)_2S_2O_8$ при увеличении концентрации H_2SO_4 от 07 до 2,0 моль·л $^{-1}$ начальная скорость травления ($v_{нач}$) увеличивается с $0{,}9\cdot10^{-4}$ до $1{,}9\cdot10^{-4}$ кг · м$^{-2}$ · с$^{-1}$ и

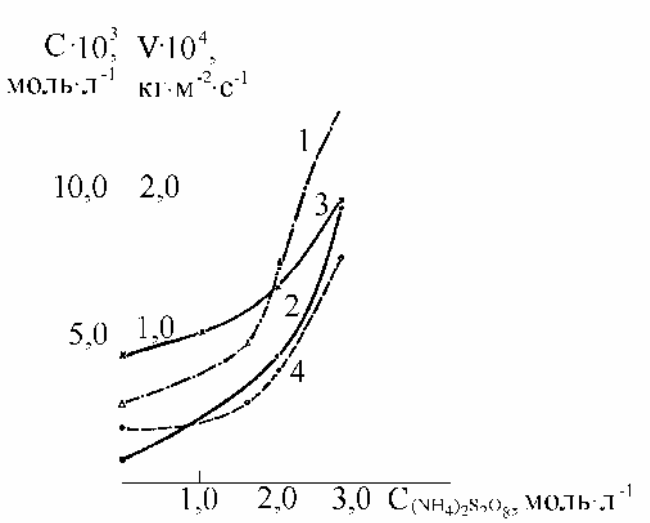


Рис. 4.5. Зависимость характеристик травления меди от концентрации $(NH_4)_2S_2O_8$ в 0,7 моль·л$^{-1}$ растворе H_2SO_4: 1 – емкость раствора (*C*); 2–4 – скорости травления меди (*v*): 2 – начальная; 3 – максимальная; 4 – конечная. ω = 74 об · с$^{-1}$

емкость (*C)* по стравленной меди с 4,8·10^{-3} до 13,7·10^{-3} моль · л$^{-1}$.

В связи с этим, вызывают сомнения выводы, сделанные в [407] о целесообразности исключения из состава травильного раствора серной кислоты. Более эффективной является частичная ее замена на $(NH_4)_2SO_4$. Результаты травления меди в 0,8 моль·л$^{-1}$ растворах $(NH_4)_2S_2O_8$ с добавкой эквимолярной смеси H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ приведены на рис. 4.6. Замена H_2SO_4 на $(NH_4)_2SO_4$ до 15 % вызывает резкое возрастание $v_{нач}$, $v_{кон}$ и *C*, которые, по мере увеличения $C_{(NH_4)_2SO_4}$, уменьшаются. Даже при полной замене H_2SO_4 на $(NH_4)_2SO_4$ (конечные точки кривых рис. 4.6) характеристики травления остаются более высокими, чем в сернокислом растворе. Поэтому можно рекомендовать замену кислоты на $(NH_4)_2SO_4$ до 50 %. В этих условиях $v_{нач}$, $v_{кон}$ и емкость (*C*) уменьшаются на 12 – 30 % от своей максимальной величины. Подобное изменение состава раствора продлевает срок его работы, снижает агрессивность, токсичность, улучшает условия труда на линиях травления меди.

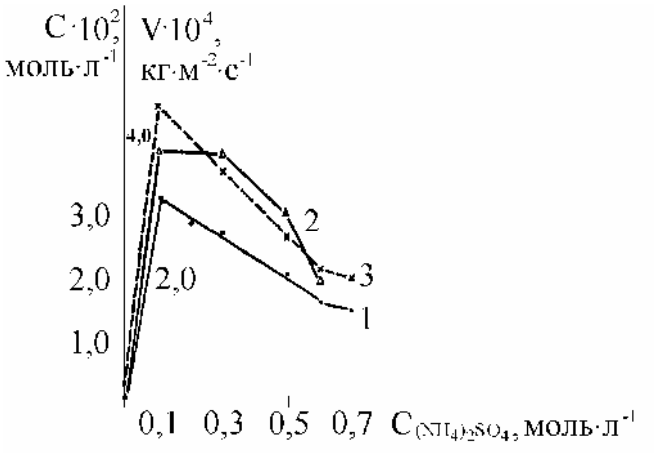


Рис. 4.6. Зависимость характеристик травления меди в 0,8 моль·л $^{-1}$ растворе $(NH_4)_2S_2O_8$ от концентрации $(NH_4)_2SO_4$ при замене H_2SO_4 на $(NH_4)_2SO_4$ при их начальной суммарной концентрации 0,7 моль·л$^{-1}$: 1 – емкость раствора (С); 2 – 3 – скорости травления меди (v): 2 – начальная; 3 – конечная

4.2. Разработка экологически чистых технологий обработки отработанных аммиачных травильных растворов и регенерации промывных вод

4.2.1. Обработка отработанных медноаммиачных травильных растворов. Используемые на производстве в технологии изготовления ПП медноаммиачные травильные растворы и растворы для последующей промывки поверхности меди (аммиачные промывные воды) имеют одинаковый качественный состав, но разную концентрационную область. Основными их компонентами являются NH_3, NH_4Cl (или NH_4Br и NH_4I) и $CuCl_2$. Промывные воды после их использования обогащаются ионами Cu (II). Возможна практическая реализация взаимосвязанных технологий обработки (корректировки) медноаммиачных ОТР с использованием промывных вод или с образованием корректировочных растворов в ходе обработки ОТР и, соответственно, регенерации отработанных аммиачных вод

промывки. Главной задачей данных технологий является снижение выбросов ОТР и промывных вод, обеспечение экологичности процесса и его удешевление.

Нами разработан [408] экологически чистый способ обработки медноаммиачных ОТР, позволяющий возвратить травильному раствору его исходные характеристики. Способ заключается в обработке ОТР 5,0 моль · л $^{-1}$ раствором HCl с осаждением избытка соединений меди в виде шламов, которые в количестве 70 – 94 % растворяются в водно-аммиачном растворе с объемным соотношением компонентов 1:1 и используются для корректировки состава травильного раствора.

Проведенные нами исследования показали, что обработку травильного раствора целесообразно проводить 5,0 моль·л$^{-1}$ раствором HCl. Такая концентрация позволяет провести осаждение шламов небольшим объемом кислоты, что не приводит к значительному увеличению объема фильтрата после осаждения. Кислота не «дымит», то есть не нарушаются требования техники безопасности.

Образующийся при этом осадок соединений меди в количестве 70-94 % растворяют в водно-аммиачной смеси с объемным соотношением компонентов 1:1 и смешивают с фильтратом после осаждения в объемной пропорции 2:3. При таких условиях и последовательности действий медьсодержащие соединения не накапливаются в виде отходов, так как при их хорошей растворимости в водно-аммиачной смеси шламы используют для корректировки состава травильного раствора.

Осаждение шламов проводили из отработанных травильных растворов с различными концентрациями ионов меди и при разных объемах HCl. Основные экспериментальные данные приведены в таблице 4.5. При введении в травильные растворы соляной килоты pH образовавшихся фильтратов снижается (графы 2 и 7), объемы добавленной кислоты приведены в графе 3. При концентрациях ионов Cu (II) в ОТР от 0,84 до 0,99 моль·л$^{-1}$ требуется избыток кислоты, необходимый для нейтрализации и осаждения соединений меди. По мере увеличения $C_{Cu^{2+}}$ осаждение происходило и при добавлении HCl в стехиометрическом количестве (при $C_{Cu^{2+}}$ = 1,14 моль·л$^{-1}$) и при

Таблица 4.5

Основные характеристики процесса осаждения медьсодержащих шламов при различных условиях. Состав ОТР, моль · л$^{-1}$: C_{Cu}^{2+} + 2,44 NH_4Cl + 4,0 NH_3

№ опы-та	C_{Cu}^{2+} в ОТР, моль · л$^{-1}$; $V_{ОТР}$, мл; $pH_{ОТР}$	Объем введенной в ОТР 5,0 моль·л$^{-1}$ HCl, мл	Превышение количества введенной HCl по отношению к стехиометри-ческому соотноше-нию	C_{Cu}^{2+} в фильтрате после осаждения, моль · л$^{-1}$	*V* фильтра-та, мл	PH фильтра-та	Количество Cu, выпавшей в осадок, % от первона-чального количества
1	0,84 110 9,16	30	1 : 2,4 *	0,48*	126	7,15	34,9*
2		34	1 : 2,7	0,42	126	7,25	43,3
3		42	1 : 3,4	0,23	128	7,41	68,8
4	0,99 100 9,1	24	1 : 1,4	0,58	109	7,36	36,4
5		28	1 : 1,6*	0,49*	110	7,50	45,5*
6		34	1 : 2,0	0,35	114	7,50	59,7
7		41	1 : 2,4	0,20	106	7,34	78,6
8	1,14 112 8,75	26	1 : 1	0,62	110	7,80	47,0
9		31	1 : 1,2*	0,54*	111	7,70	53,5*
10		36	1 : 1,4	0,43	107	7,80	63,9
11		42	1 : 1,6	0,31	112	7,55	72,8
12	1,26 111 8,41	12	1 : 0,4	0,97	112	8,0	42,4
13		19	1 : 0,6	0,80	96	7,9	45,1
14		25	1 : 0,8	0,64	106	7,9	51,5
15		31	1 : 1 *	0,50*	125	7,85	55,8*

недостатке HCl (при $C_{Cu^{2+}}$ = 1,26 моль·л$^{-1}$), в последнем случае осаждение начиналось при соотношении $C_{Cu^{2+}}$: C_{HCl} = 1:0,4 (графа 4). То есть при увеличении $C_{Cu^{2+}}$ необходим меньший избыток HCl для осаждения соединений меди. Количество меди (в %), выпавшей в осадок (графа 8), возрастает при увеличении $C_{Cu^{2+}}$. Таким образом, из выработанных ОТР с высокой $C_{Cu^{2+}}$ большее количество меди можно осадить меньшим избытком соляной кислоты. Оптимальными условиями являются те, в результате которых выполняются следующие требования:

- концентрация Cu (II) в фильтрате не превышает концентрации Cu (II) в исходном травильном растворе (оптимально 0,58 моль·л$^{-1}$);

- соляная кислота добавляется в небольшом количестве.

Данным требованиям отвечают условия осаждения, отмеченные в таблице 4.5 знаком *. В этих условиях происходит незначительное увеличение объема фильтрата, компенсирующееся последующими потерями при струйном травлении меди. Например, в опытах № 8–11 добавление HCl в соотношении $C_{Cu^{2+}}$: C_{HCl} = 1:1,2 является оптимальным условием осаждения. Превышение количества добавленной HCl (опыт № 10) ведет к более полному удалению ионов меди из травильного раствора (до $C_{Cu^{2+}}$ = 0,43 моль·л$^{-1}$), что обусловливает более существенную корректировку раствора. Если осаждение проводить при недостатке HCl (опыт № 8), то в фильтрате остается много меди, что ухудшает травильные характеристики раствора: скорость травления и емкость раствора по растворенной меди.

При рентгенофазовом анализе шламов не было обнаружено определенных медьсодержащих фаз. Количественные данные по элементному анализу приведены в таблице 4.6. Как видно из результатов, медь составляет 30 – 40 % от массы осадка. Можно предположить, что остальную массу составляют NH_4Cl, NH_3 и H_2O, то есть состав осадка можно выразить формулой $kCuCl_2 \cdot lNH_4Cl \cdot mNH_3 \cdot nH_2O$. Коэффициенты k, l, m, n являются не целыми числами. Так как фазы не идентифицированы, нельзя ничего сказать об их величине.

Аммиак является первым компонентом, который удаляется из жидкой фазы при введении HCl. При добавлении большого объема HCl

Таблица 4.6

Содержание меди в осажденных шламах

№ опыта	% меди в шламе	№ опыта	% меди в шламе
1	38,1	9	36,9
2	34,3	10	33,7
3	29,9	11	34,3
4	34,9	12	34,9
5	34,9	13	38,8
6	41,9	14	39,4
7	41,3	15	-
8	37,5		

осадок должен содержать большое количество меди, однако данные таблицы 4.6 противоречат этому. Объяснением может служить включение в осадок большей доли таких компонентов как NH_4Cl и H_2O.

Образовавшиеся шламы обладают отличительным свойством – они хорошо растворимы в концентрированном аммиаке (12,84 моль·л$^{-1}$) и водно-аммиачных смесях. Это делает возможным их использование для создания корректировочных растворов.

Корректировку фильтратов осуществляли следующим образом. К 60 % объема фильтрата добавляли 40 % от требуемого объема. Корректировочный раствор готовили растворением части осадка в концентрированном аммиаке или водно-аммиачной смеси. Расчет массы осадка проводили с учетом концентрации фильтрата и содержания меди в шламе таким образом, чтобы $C_{Cu^{2+}}$ в откорректированном растворе составила бы первоначальную величину (оптимально 0,58 моль·л$^{-1}$).

Характеристики откорректированных травильных растворов проверяли по скорости травления меди и емкости растворов по растворенной меди путем получения кривых зависимости v - $C_{Cu^{2+}}$. Подобные кривые представлены на рис. 4.7 (кривые 3–5). Для сравнения приведены аналогичные кривые для исходного травильного раствора (кривая 1) и фильтрата после осаждения меди (кривая 2). Если для корректировки используется концентрированный аммиак, то емкость полученного раствора существенно превышает емкость исходного (рис. 4.7; кривые 1 и 3). Скорости травления различаются незначительно при

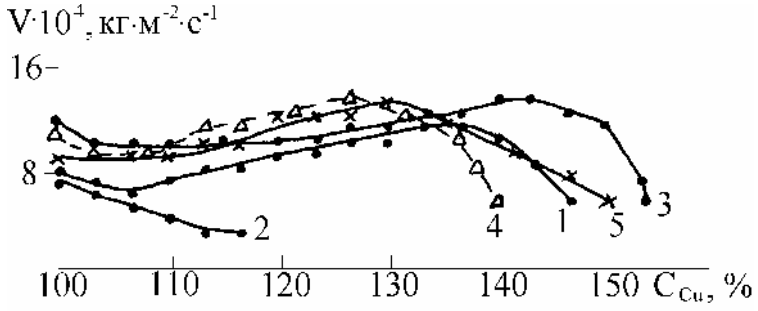


Рис. 4.7. Зависимость скорости травления меди от концентрации накапливающейся при травлении меди (II) в % от первоначальной концентрации в растворах состава, моль·л $^{-1}$: 1 – исходный травильный раствор: 0,58$CuCl_2$+2,44NH_4Cl+ 4,0NH_3; 2 – фильтрат после осаждения шламов с концентрацией Cu (II) 0,20; 3 – 5 – откорректированные фильтраты с концентрацией Cu (II) 0,58. ω = 74 об · с$^{-1}$.

сохранении формы *v*, $C_{Cu^{2+}}$-кривой, обеспечивающей равномерное травление меди в течение всего процесса. Форма *v*, $C_{Cu^{2+}}$ - кривой для фильтратов иная (кривая 2).

При замене части аммиака на воду емкость травильного раствора меняется и зависит от соотношения в водно-аммиачной смеси ее компонентов. Если добавлять корректировочный раствор, приготовленный на смеси H_2O:NH_3 = 2:1, то емкость значительно уменьшается (кривая 4). Оптимальным является соотношение H_2O : NH_3 = 1 : 1 (кривая 5). В данном случае значение скорости травления и емкости раствора практически совпадают с первоначальными (кривая 1).

Весь образующийся при осаждении шлам не может быть использован для создания корректировочных растворов, так как в этом случае произошло бы существенное возрастание объема травильного раствора. В зависимости от содержания меди в фильтрате и шламе для корректировки необходимо использовать 70 – 94 % массы осадка. Таким образом, незадействованной для процесса корректировки ОТР остается меньшая часть шламов.

Последовательность обработки ОТР может быть проиллюстрирована схемой, представленной на рис. 4.8. ОТР, образующийся на линии травления 1, поступает в отстойник-

осадитель 2, куда с целью нейтрализации и осаждения избытка меди из емкости 3 подают водный 5,0 моль·л$^{-1}$ раствор HCl.

Образующийся шлам разделяют на две неравные части. Большая часть (70–94 %) используется для приготовления медноаммиачного травильного раствора. С этой целью шлам поступает в аппарат-растворитель 4. Противотоком туда же

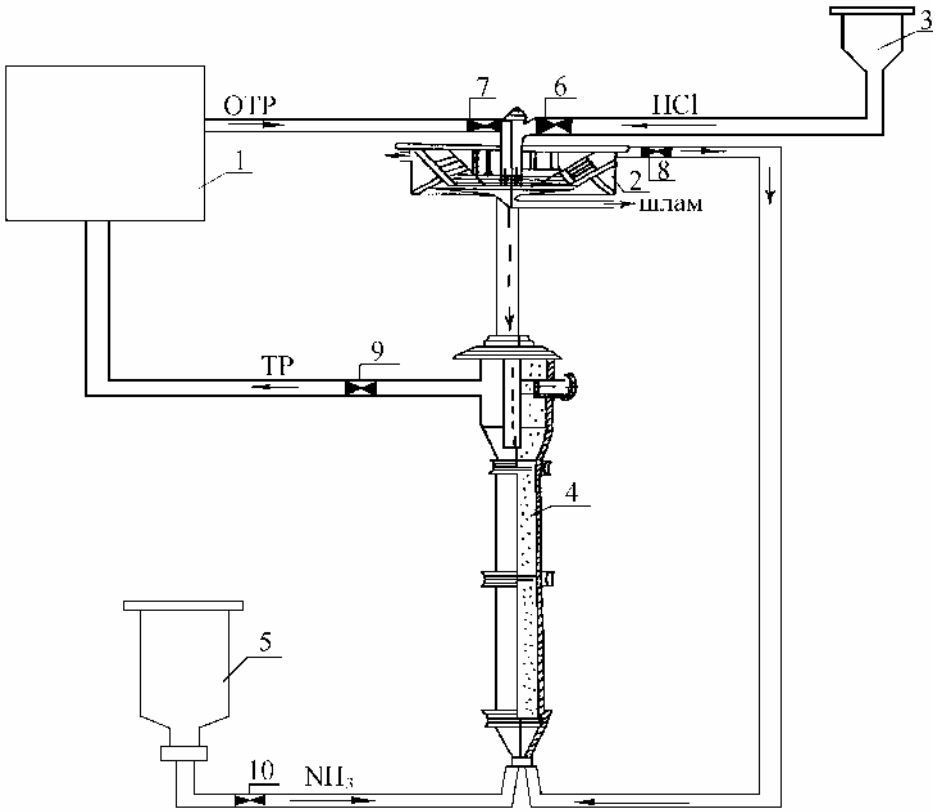


Рис. 4.8. Технологическая схема малоотходного процесса обра ботки медноаммиачного ОТР: 1 – линия травления меди; 2 – отстойник – осадитель; 3 – емкость с раствором HCl; 4 – аппарат – растворитель; 5 – емкость с раствором NH_3; 6 – 10 – насосы

поступают: из емкости 5 водный 8,0 моль·л$^{-1}$ раствор NH_3 и из отстойника-осадителя 2 фильтрат, полученный после нейтрализации. Происходит быстрое растворение шлама в псевдоожиженном слое. Перекачка растворов осуществляется при помощи насосов 6 – 10. Полученный травильный раствор вновь

поступает на линию травления меди 1. Цикл замыкается.

В рассмотренном способе обработки медноаммиачного ОТР раствор доводят до определенной степени истощения, после чего осаждают соединения меди. Однако во многих случаях целесообразно проводить корректировку, когда раствор истощен незначительно и, тем самым, поддерживать характеристики травления на постоянном уровне. Нами был предложен [401, 409] подобный способ обработки, при котором корректировку осуществляют на стадии минимальной скорости травления или при замедлении увеличения общей концентрации меди в растворе. Обработку травильного раствора можно проводить при любом начальном соотношении основных компонентов ($CuCl_2$, NH_4Cl, NH_3), что создает условия для высоких скорости травления и емкости растворов. Содержание Cu^{2+}-ионов при корректировке колеблется в пределах, являющихся оптимальными для проведения процесса травления меди. Растворы для корректировки представляют собой промывные воды производства печатных плат на основе аммиака и хлорида аммония, дополнительно содержащие хлорид натрия, при соотношении компонентов, обеспечивающем возврат к начальным концентрациям:

хлористый аммоний –

$$M_{NH_4Cl} \cdot (C_{NH_4^+ нач.} - C_{NH_4^+ пром.\ вод}) \cdot (V_{кон.} - V_{нач.}); \quad (4.5)$$

аммиак –

$$M_{NH_3} \cdot (C_{NH_3 нач.} - C_{NH_3 пром.\ вод}) \cdot (V_{кон.} - V_{нач.}); \quad (4.6)$$

хлористый натрий –

$$2M_{NaCl} \cdot (C_{CuCl_2 ОТР} - C_{CuCl_2 нач.}) \cdot (V_{кон.} - V_{нач.}); \quad (4.7)$$

вода – остальное,

где $C_{нач.}$, $C_{пром.вод.}$ - начальная концентрация указанного компонента в травильном растворе и его концентрация в промывных водах, моль·л$^{-1}$;

$C_{ОТР}$ - концентрация Cu (II) в отработанном травильном растворе, моль·л$^{-1}$;

M – молярная масса указанного компонента, г;

$V_{нач.}$, $V_{кон.}$ - объем отработанного и откорректированного

травильных растворов, л, при их соотношении $\frac{V_{кон.}}{V_{нач.}}$ = 1,2 - 1,5.

В технологии изготовления ПП промывка аммиачными водами осуществляется дважды. В таблице 4.7 указаны концентрации аммиака и меди (II) в первоначальной и окончательной аммиачных промывных водах до (исходная) и после (отработанная) промывки.

Таблица 4.7

Состав аммиачных промывных вод

Концентрация, г·л $^{-1}$ / Компонент	Первоначальная промывка		Окончательная промывка	
	Исходная	Отработанная	Исходная	Отработанная
NH_3	82	21	82	26
Cu (II)	$47 \cdot 10^{-3}$	6,7	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$47 \cdot 10^{-3}$

Концентрация аммиака, таким образом, в зависимости от степени выработки промывных вод, может принимать значения в пределах 82-21 г·л $^{-1}$. Концентрация меди (II) в первоначальной аммиачной промывке может достигать 10 - 15 г·л $^{-1}$.

В формулах расчета количеств компонентов корректировочного раствора указана концентрация $C_{NH_4^+ пром.\ вод}$, предусматривающая наличие в промывных водах NH_4Cl. Техническими процессами производства печатных плат допускается использование аммиачных промывных вод как с NH_4Cl, так и без него. Если техпроцессом предусмотрено применение NH_4Cl, то в формуле (4.5) появляется концентрация NH_4Cl в промывных водах. Данное значение $C_{NH_4^+ пром.\ вод}$ не изменяется, так как NH_4^+ -ионы, в отличие от аммиака практически не расходуются на образование комплексов с ионами меди (II). Дополнительное введение хлорид-ионов в виде NaCl приводит к стабилизации раствора, невозможности выпадения в осадок стравленной меди.

Примеры, иллюстрирующие способ обработки медноаммиачного ОТР, приведены на рис. 4.9 и 4.10 и в таблицах 4.8 – 4.11. Показано проведение последовательных корректировок с чередованием сильного (1:1,5) и незначительного (1:1,2) разбавлений для травильных растворов с начальными концентрациями Cu (II) 1,0 и 1,28 моль · л $^{-1}$. Основные

характеристики процесса травления представлены в таблицах 4.8 и 4.9. Три первых показателя: начальная, максимальная и конечная скорости травления меди показывают вид зависимости скорости травления от количества меди в растворе: кривая с максимумом или ниспадающая. Это определяет степень стабильности раствора, срок его службы.

Доля скорости от максимальной при корректировке показывает равномерность травления во времени. Чем больше этот показатель, тем меньше колебания скорости во время травления, тем более равномерно и качественно обработана поверхность изделий.

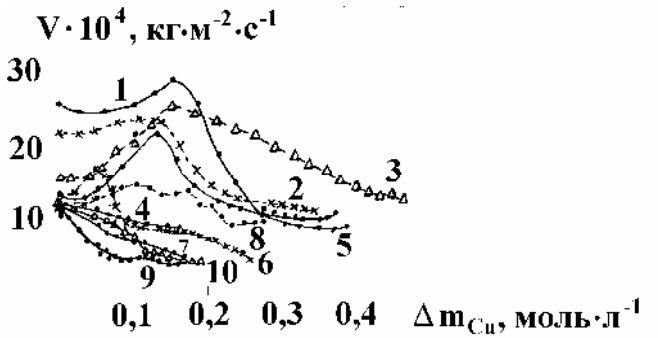


Рис. 4.9. Зависимость скорости травления меди от общего количества меди в растворе для первой серии растворов, полученных при корректировке (подробности корректировки в таблице 4.10). $\omega = 74$ об $\cdot$ с$^{-1}$

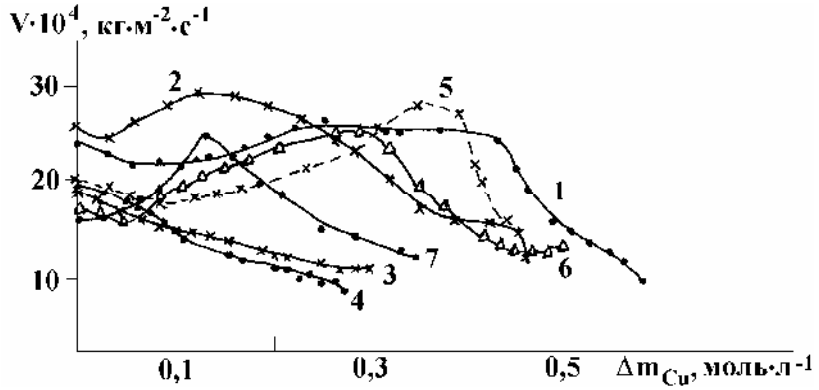


Рис. 4.10. Зависимость скорости травления меди от общего количества меди в растворе для второй серии растворов, полученных при корректировке (подробности корректировки в таблице 4.11). $\omega = 74$ об $\cdot$ с$^{-1}$.

Таблица 4.8

Изменение скорости травления меди в растворах первой серии (рис. 4.9)

Раст-вор	Скорость травления, $v \cdot 10^4$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$			% скорости от максимальной при корректировке	% концентрации меди (II) от начальной при корректировке
	начальная	максимальная	конечная		
*) 1	25,36	29,2	10,4	86	138
*) 2	21,8	23,9	11,4	48	132
*) 3	16,0	25,4	13,0	51	145
4	14,0	14,0	9,3	66	114
*) 5	12,6	23,1	8,8	38	142
6	12,7	15,0	5,0	33	150
7	11,4	11,4	6,7	59	123
8	10,4	15,9	9,5	60	144
9	13,6	13,6	3,9	29	124
10	14,6	14,6	4,2	29	134

Доля концентрации Cu (II) от начальной при корректировке определяет величину емкости растворов по Cu (II).

Знаком *) выделены оптимальные условия обработки травильного раствора. Как видно из рис. 4.9 и 4.10 оптимальная корректировка приводит к получению нового раствора с высокой скоростью травления и экстремальной зависимостью скорости от количества стравленной меди: по мере накопления меди в растворе идет увеличение скорости травления, а затем ее спад. Корректировка упреждает выпадение осадков в растворе, а именно: проводится после периода уменьшения скорости, в момент незначительного ее повышения, следом за чем раствор теряет стабильность - избыток стравленной меди выпадает в осадок в виде соединений переменного состава. Этому соответствует последняя точка графических зависимостей (на рис. 4.9 (растворы 1 и 5) и на рис. 4.10 (растворы 2, 5, 6, 7)). Растворы, для которых мала скорость травления, а зависимость скорости травления от количества вытравленной меди имеет ниспадающий характер, были признаны непригодными для использования в условиях их получения путем корректировки предыдущего травильного раствора.

Таблица 4.9

Изменение скорости травления меди в растворах второй серии (рис. 4.10)

Раст-вор	Скорость травления, $v \cdot 10^4$, кг·м$^{-2}$ · с$^{-1}$			% скорости от максимальной при корректировке	% скорости от начальной при коррек-тировке
	началь-ная	максималь-ная	конечная		
*)1	23,8	26,5	11,9	45	147
*)2	25,8	29,9	16,1	54	129
3	19,1	19,1	10,6	55	122
4	20,1	20,1	9,3	46	122
*)5	24,6	28,5	14,0	49	137
*)6	17,2	25,7	14,0	55	146
*)7	15,9	24,6	12,7	52	136

Таблица 4.10

Состав травильного раствора первой серии и его последующая корректировка с указанием степени разбавления и количества добавленных компонентов (в %)

Раст-вор	Состав, моль · л$^{-1}$					Последующая корректировка			
	Cu^{2+}	NH_4^+	NH_3	Cl^-	Na^+	Степень разбав-ления, *n* раз	Доля добавленного вещества от заданного, %		
							NH_4Cl	NH_3	NaCl
*)1	0,96	1,5	7,0	3,5	0	1,35	100	50	100
*)2	1,04	1,48	6,04	2,97	0,10	1,35	100	100	100
*)3	1,05	1,48	6,96	3,48	0,89	1,35	50	50	50
4	1,17	1,29	5,99	3,04	0,92	1,50	100	100	100
*)5	0,89	1,49	7,0	3,45	1,46	1,6	100	100	100
6	0,52	1,49	6,93	3,47	1,66	1,2	100	100	100
7	0,71	1,49	6,91	3,47	1,72	1,6	100	50	100
8	0,54	1,49	5,51	3,48	1,82	1,3	100	100	100
9	0,65	1,23	6,93	3,23	1,86	1,6	50	100	50
10	0,55	1,05	6,91	1,84	1,54	1,6	100	0	100
11	Коллоидный раствор								

Таблица 4.11

Состав травильного раствора второй серии и его последующая корректировка с указанием степени разбавления и количества добавленных компонентов (в %)

Раст-вор	Состав, моль · л $^{-1}$					Последующая корректировка			
	Cu^{2+}	NH_4^+	NH_3	Cl^-	Na^+	Сте-пень разбав-ления, n раз	Доля добавленного вещества от заданного, %		
							NH_4Cl	NH_3	NaCl
*)1	1,28	1,50	7,0	4,06	0	1,2	100	100	100
*)2	1,47	1,50	6,97	3,97	0,33	1,4	100	100	80
3	1,39	1,50	6,93	3,84	0,81	1,4	100	100	80
4	1,25	1,50	6,90	3,75	1,15	1,4	-	-	-
Новая серия									
*)5	1,28	1,50	7,00	4,06	0	1,4	100	100	100
*)6	1,11	1,50	6,95	4,04	0,71	1,5	100	100	100
*)7	1,13	1,52	7,00	4,06	1,33	1,1	100	100	100
8	Нарушение стабильности раствора								

Каждый последующий раствор получен при корректировке предыдущего.

Оптимально разбавление травильных растворов в пределах 1,2 - 1,5. Рекомендуется чередование незначительного разбавления 1:1,2 и сильного 1:1,5. При разбавлении 1:1,1 раствор теряет стабильность. Нецелесообразно разбавление 1:1,6, так как, несмотря на возрастание емкости растворов, скорость травления при этом низка и падает по времени (рис. 4.9, растворы 6, 8, 9, 10).

Избежать существенного увеличения объема травильного раствора от цикла к циклу можно, используя избыточную часть раствора после корректировки для производства медноаммиачного волокна. Рекомендуется перед растворением целлюлозы добавлять в травильный раствор гидроксид натрия.

Незначительные колебания концентрации ионов меди (II) после корректировок не оказывают существенного влияния на протекание травления при условии сохранения постоянной концентрации других компонентов. Так, из рис. 4.9 видно, что возможно изменение концентрации меди (II) в пределах 0,89 - 1,05 моль·л $^{-1}$, при этом травильные растворы сохраняют свои качества. Однако при сильном разбавлении 1:1,6 (растворы 6 и 8; рис 4.9) уменьшается концентрация

меди (II), мала скорость травления. В этом случае растворы непригодны для использования, несмотря на относительно большую их емкость по меди и экстремальную временную зависимость скорости травления. Последующая корректировка с разбавлением всего лишь 1:1,2 и 1:1,3 не дает соответствующего результата. Итак, обработка, проведенная таким образом, нарушает цикл корректировки, делает растворы непригодными для эксплуатации, несмотря на применение в дальнейшем сильных разбавлений.

Из рис. 4.9 и 4.10 видно, что добавление корректировочных компонентов в концентрации ниже начальной приводит к уменьшению скорости травления, емкости растворов, укорочению сроков службы электролита. Исключение составляет раствор 2 (рис. 4.10). Применение подобной половинной корректировки по аммиаку дает положительный результат только на первой стадии обработки, дальнейшее ее использование нецелесообразно.

Используя выше приведенные экспериментальные данные, можно привести сравнительные характеристики откорректированных растворов, суммированные в таблице 4.12.
Предложенный способ корректировки является экологически чистым, так как раствор подлежит приготовлению только в начальной стадии, затем он многократно корректируется заявленным способом без потери своих характеристик, что существенно увеличивает срок службы электролита без залповых сбросов. Кроме того, способ позволяет существенно снизить объем сбрасываемых растворов за счет использования отработанных промывных аммиачных вод. Удешевление процесса происходит за счет использования отработанных промывных вод на основе NH_3 и NH_4Cl, что значительно снижает расход химических реактивов. Таким образом, способ обработки раствора позволяет проводить корректировку в строго определенный момент времени до начала выпадения избытка стравленной меди в виде осадка, что обеспечивает повышение производительности процесса травления за счет достижения достаточно высокой скорости на протяжении всего процесса травления и емкости по меди, способствует стабилизации раствора, обусловливает высокое качество травления: отсутствие шлама и подтравливания кромки медных проводников под слой фоторезиста.

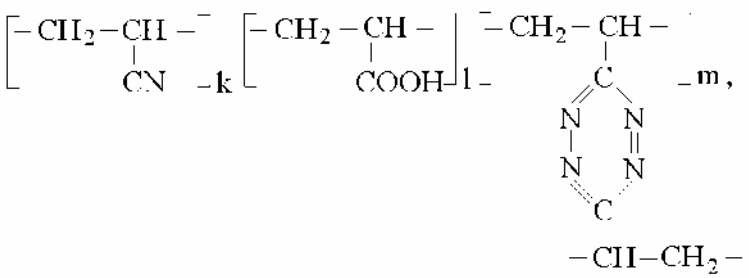
Таблица 4.12

Характеристики растворов, образующихся при последовательных циклах корректировки медноаммиачного ОТР

Цикл обработки	Состав раствора, $г \cdot л^{-1}$	Емкость по $CuCl_2$, $г \cdot л^{-1}$	Скорость травления. $v \cdot 10^4$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$
1	$CuCl_2$ – 163,6 NH_4Cl – 80,2 NH_3 (25 %) – 476,0	225,8	25,4 – 29,2
2	$CuCl_2$ – 177,3 NH_4Cl – 79,1 NH_3 (25 %) – 410,7 NaCl – 5,8	233,9	21,8 – 23,9
3	$CuCl_2$ – 178,9 NH_4Cl – 79,1 NH_3 (25 %) – 473,3 NaCl – 52,0	259,5	16,0 – 25,4

4.2.2. Обработка промывных аммиачных вод. При накоплении на производстве больших объемов промывных аммиачных вод они требуют регенерации. В последнее время для регенерации разбавленных растворов предлагаются различные ионообменные сорбенты [410]. Ионообменный метод является перспективным для очистки сточных и промывных вод, он превосходит по экономичности, эффективности и экологической целесообразности другие способы очистки. Однако используемые иониты недолговечны, несколько циклов регенерации и последующей их промывки приводят к уменьшению емкости сорбентов, ухудшению их механической прочности и даже деструкции. Поэтому основной целью регенерации промывных вод с помощью ионообменного метода является повышение степени очистки раствора при одновременном увеличении срока службы сорбента. В последнее время широко используются хемосорбционные волокнистые материалы, представляющие собой нетканые полотна [410]. Они обладают рядом преимуществ перед зернистыми сорбентами. Одними из таких волокнистых сорбентов являются хемосорбционные волокна ВИОН, обеспечивающие высокую скорость сорбции в начальный период и большую обменную емкость по ионам металлов.

Разработанный нами способ регенерации [411 - 414] вполне отвечает поставленным целям. После предварительных исследований в качестве ионообменного сорбента был выбран волокнистый полиамфолит ВИОН АН-3, содержащий два типа функциональных групп: карбоксильные (RCOOH) и слабоосновные азотсодержащие (RN) группы. На основании данных потенциометрического титрования, колебательной спектроскопии в ИК- и УФ-области и элементного анализа в работах [415, 416] было установлено, что азотсодержащие группы являются группами тетразина. Отсюда состав ВИОН АН-3 можно представить общей формулой



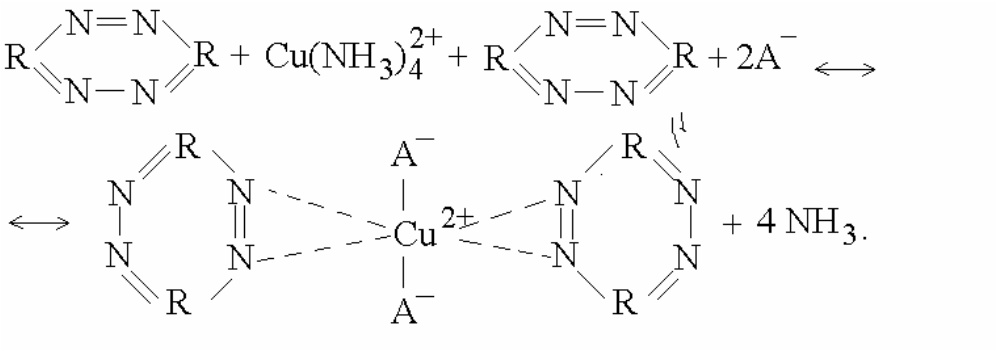
где k : l : m = 4,4 : 1,7 : 1.

Статическая обменная емкость по группам основного характера составляет 1,0 – 1,5 ммоль · г $^{-1}$, а по группам кислого характера – 2,0 – 2,5 ммоль · г $^{-1}$. ВИОН АН-3 обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов [415, 416], в том числе и по ионам меди (II).

Взаимодействие волокна с ионами Cu (II) или аммиаката Cu (II) может протекать как за счет ионного обмена, так и за счет комплексообразования с ионизированными карбоксильными группами и группами тетразина. В условиях регенерации промывных вод превалируют два последних процесса: взаимодействие с ионизированными карбоксильными группами

$$2RCOOH + [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow (RCOO)_2[Cu(NH_3)_4] + 2H_2O \quad (4.8)$$

и координирование иона меди (II) двумя группами тетразина



(4.9)

Возможно также и образование смешанных комплексов ионов Cu (II) с карбоксильными группами и группами тетразина [415, 416].

Подготовку волокнистого полиамфолита ВИОН АН-3 к работе и перевод его в требуемую ионную форму проводили следующим образом. Исходное волокно промывали дистиллированной водой до получения бесцветных и прозрачных промывных вод. Затем волокно обрабатывали раствором HCl с концентрацией 2 моль·л$^{-1}$ в течение 8 часов. Для получения протонированной формы полиамфолиты после обработки раствором HCl отмывали абсолютным метанолом до отсутствия в фильтрате хлорид-ионов. Во всех исследованиях использовали волокна, высушенные при температуре 353 К и пониженном давлении (10-20 мм рт.ст.) до постоянной массы. Время высушивания не превышало 4 часов.

Способ регенерации промывных вод ионитом включает три основные стадии: собственно регенерацию отработанных промывных вод, регенерацию ионита и его промывку водой. Регенерацию промывных вод проводили в режимах динамическом и динамическом с пакетированием. В ходе регенерации в динамическом режиме отработанные воды поступали в поглотительную колонку, наполненную промытым и высушенным ионитом со скоростью 0,5 мл · мин$^{-1}$ на 1 г ионита. С появлением в элюате аммиаката меди (II) его окраска становилась голубой – наступал «пробой» ионита. Этот «пробой» регистрировался в течение 30 с и служил сигналом к окончанию опыта. Динамический режим с пакетированием ионита имеет ту отличительную черту, что использовали несколько колонок-пакетов, поставленных друг над другом. Верхнюю колонку, в которую непосредственно поступают

промывные воды, заменяли не сразу после «пробоя», а через то время, за которое насыщается половина ионита в следующей колонке. После этого верхнюю колонку снимали, а снизу ставили новую. Все остальные колонки перемещали вверх. Ионит продвигался в направлении, противоположном движению раствора. Замеряли объем вод, прошедших регенерацию, определялась концентрация Cu (II) в промывных водах до и после очистки. Содержание меди (II) снижалось более, чем на три порядка, концентрация аммиака практически не изменялась.

Емкость ионита (СЕ) определяли по формуле

$$\text{СЕ} = (C_1 - C_2) \cdot V/m, \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}, \qquad (4.10)$$

где C_1 и C_2 – концентрация ионов Cu (II), соответственно, в отработанных промывных водах и в регенерированных;

V – объем вод, пропущенных через ионит до его «пробоя»;

m – масса ионита. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.13.

Емкость ионита зависит от соотношения концентраций аммиака и ионов меди (II) в отработанных водах. При содержании аммиака 2,7 моль·л $^{-1}$ наибольшая емкость достигается в интервале концентраций меди (II) (2,36-3,54)·10 $^{-2}$ моль·л $^{-1}$, поэтому для более эффективного использования ионита рекомендуется не превышать указанных пределов концентраций меди (II) в промывных водах. Оптимальным считается раствор № 5, для которого емкость максимальна. Расчет распределительных диаграмм медноаммиакатных комплексов в растворах 1-11 (таблица 4.13) показал, что снижение емкости связано с уменьшением доли комплексов $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ и увеличением доли $[Cu(NH_3)_5H_2O]^{2+}$. Возможно, что из комплекса $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ медь наиболее активно сорбируется ионитом.

При использовании ионита в количестве 50 % по отношению к оптимальному (№ 12) емкость ионита предельна, но при этом ВИОН АН-3 не может поглотить всей меди (II), остаточное ее количество в элюате высоко – 1,52 · 10 $^{-2}$ моль·л $^{-1}$.

Если взять ионит в количестве 150 % по отношению к оптимальному (№ 13), то элюат будет иметь низкую концентрацию меди (II), но ионит используется не полностью, его емкость

Таблица 4.13

Результаты регенерации аммиачных промывных вод с различными концентрациями компонентов

Раст-вор	C_{NH_3}, моль · л $^{-1}$	$C_{1\,Cu^{2+}}\cdot10^{-2}$, моль · л $^{-1}$	$C_{2\,Cu^{2+}}\cdot10^{-5}$, моль · л $^{-1}$	Объем раствора до «пробоя» ионита, *V*, мл	Масса ионита, m, г	СЕ, моль·кг$^{-1}$
1	2,7	1,57	1,26	85,0	1,0	1,34
2	2,7	1,97	1,26	75,0	1,0	1,47
3	2,7	2,36	1,42	65,0	1,0	1,53
4	2,7	2,75	1,42	59,0	1,0	1,62
5	2,7	3,15	1,57	55,2	1,0	1,73
6	2,7	3,54	1,89	45,0	1,0	1,59
7	2,7	3,93	2,36	39,3	1,0	1,54
8	4,4	3,15	1,73	53,2	1,0	1,67
9	6,1	3,15	2,05	49,5	1,0	1,56
10	7,8	3,15	2,52	50,0	1,0	1,57
11	9,5	3,15	3,00	47,5	1,0	1,49
12	2,7	3,15	1,52	55,2	0,50	1,79
13	2,7	3,15	1,57	55,2	1,50	1,16

составляет всего 67 % от оптимальной.

Регенерированные аммиачные воды могут, помимо своего основного назначения, использоваться как основа для приготовления корректирующих растворов по вышеприведенному способу корректировки аммиачных травильных растворов.

Вторую стадию процесса – регенерацию ионита – осуществляли раствором трилона Б (H_2Na_2ЭДТА) для извлечения меди из фазы ионита

$$(RCOO)_2[Cu(NH_3)_4]+H_2Na_2\text{ЭДТА} \rightarrow 2RCOOH+CuNa_2\text{ЭДТА}+4NH_3 \quad (4.11)$$

Нами было проведено сравнение протекания данной стадии при использовании раствора трилона Б и традиционно используемого раствора HCl (2,0 моль·л $^{-1}$). Наибольшая емкость ионита наблюдается в случае опыта 5 (таблица 4.13). Для проверки стойкости ионита было проведено 10 циклов регенерации вод с последующей регенерацией ионита при использовании раствора этого состава, моль·л $^{-1}$: C_{NH_3} = 2,7; $C_{Cu^{2+}}$ = 3,15·10 $^{-2}$. Регенерацию ионита осуществляли обычным методом

2,0 моль·л $^{-1}$ раствором соляной кислоты в расчете 20 мл на 1 г ионита. При этом около 2 % ионита терялось в результате переноса ионита из раствора в раствор. Результаты приведены в таблице 4.14. Емкость ионита и его структура не изменялись за 10 циклов использования. Если принять во внимание, что раствор 2,0 моль·л $^{-1}$ HCl гораздо более агрессивный, чем 0,2 моль·л $^{-1}$ трилона Б, то становятся очевидными высокие стойкость и ионообменные свойства ВИОН АН-3.

Таблица 4.14

Результаты регенерации ионита ВИОН АН-3 2,0 моль·л $^{-1}$ раствором HCl

Номер цикла очистка-регенерация	Масса поглощенной меди, моль·10 $^{-3}$	Масса ионита, г	Емкость ионита, моль·кг $^{-1}$
1	1,73	1,0	1,73
2	1,66	0,98	1,69
3	1,57	0,96	1,64
4	1,60	0,94	1,70
5	1,56	0,92	1,70
6	1,54	0,90	1,71
7	1,50	0,88	1,71
8	1,43	0,86	1,66
9	1,41	0,84	1,68
10	1,40	0,82	1,71

Сравнительный анализ регенерации ионита растворами трилона Б и HCl приведен в таблице 4.15. Из представленных данных следует, что оптимальные результаты получены при регенерации раствором трилона Б в динамических условиях. Емкость регенерированного ионита при этом велика, не требуется промывка ионита. Регенерация ионита в динамических условиях протекает при его пакетировании. Сравнительные данные по обычному динамическому режиму и при использовании динамического режима в сочетании с пакетированием приведены в таблице 4.16. Преимущества динамического метода в сочетании с пакетированием заключаются в больших объемах регенерированных промывных вод, большой емкости ионита и меньших объемах раствора трилона Б для регенерации ионита.

Таблица 4.15

Результаты регенерации ионита ВИОН АН-3, проведенной в различных режимах

Режим, основные характеристики	Состав регенерирующего раствора		
	2,0 моль·л $^{-1}$ HCl	1,0 моль·л $^{-1}$ HCl	0,2 моль·л $^{-1}$ трилона Б
1 Статический режим			
а) Оптимальный объем регенерирующего раствора на 1 г ионита, мл	20	20	40 (в 2 приема по 20 мл)
б) Концентрация меди в растворах, моль·л$^{-1}$; 2,0 HCl; 1,0 HCl; 0,2 трилона Б после регенерации, в моль·л $^{-1}$	$8{,}53 \cdot 10^{-2}$	$8{,}96 \cdot 10^{-2}$	$3{,}75 \cdot 10^{-2}$
в) Концентрация меди в промывных водах после промывки ионита, в моль·л $^{-1}$	$1{,}57 \cdot 10^{-4}$	$4{,}72 \cdot 10^{-2}$	не определены
г) Емкость регенерированного ионита, в моль·л $^{-1}$ (в % по отношению к первоначальной)	1,73 100 %	1,84 100 %	1,53 88,2 %
2 Динамический режим			
а)	20	-	25
б)	$8{,}53 \cdot 10^{-2}$	-	$7{,}28 \cdot 10^{-2}$
в)	$4{,}72 \cdot 10^{-4}$	-	промывки нет, используется вытеснение
г)	1,73 100 %	- -	1,82 105 %

Последняя стадия – промывка ионита необходима для удаления регенерирующих растворов. При регенерации ионита раствором трилона Б в динамических условиях дальнейшая промывка водой не требуется. Для полного восстановления емкости ионита и его ионообменных свойств требуется лишь вытеснить остаточное количество слабо адсорбирующегося на ионите трилона Б малым объемом воды.

При использовании соляной кислоты для последующей промывки ВИОН АН-3 пошло большое количество воды. В итоге она имела кислую реакцию и содержала большое количество ионов

Таблица 4.16

Результаты регенерации промывных вод и регенерации ионита, проведенных в различных режимах

Характеристика	Стадия			
	Регенерация промывных вод		Регенерация ионита	
	Динамический режим	С использованием пакетирования	Динамический режим	С использованием пакетирования
Объем раствора на 1 г ионита, мл	57,7	68	25	10
Концентрация раствора, моль·л $^{-1}$	$3{,}15\cdot10^{-2}$ по Cu (II)	$3{,}15\cdot10^{-2}$ по Cu (II)	0,2 по трилону Б	0,2 по трилону Б
Емкость ионита, моль·кг $^{-1}$, % по отношению к статическому режиму	1,82 105 %	2,13 123 %		

меди (II). Так, для промывки в статических условиях 1 г ионита после регенерации

2,0 моль·л $^{-1}$ HCl идет 150 мл воды;

1,0 моль·л $^{-1}$ HCl - 100 мл воды;

0,2 моль·л $^{-1}$ ЭДТА - 100 мл воды.

Все рассмотренные стадии связаны воедино в способ регенерации промывных вод, иллюстрируемый схемой на рис. 4.11. Промывные воды постоянно циркулируют через травильное отделение 1 с помощью насоса 2. Когда содержание ионов меди (II) в потоке достигает критического уровня: 2,4 - 3,6 · 10^{-2} моль·л $^{-1}$, что определяется с помощью индикатора содержания меди (II) 3, промывные воды поступают через открывшийся насос-распределитель в колонку с ВИОН АН-3, где и осуществляется ионный обмен с использованном катионобменных свойств полиамфолита по реакции (4.8).

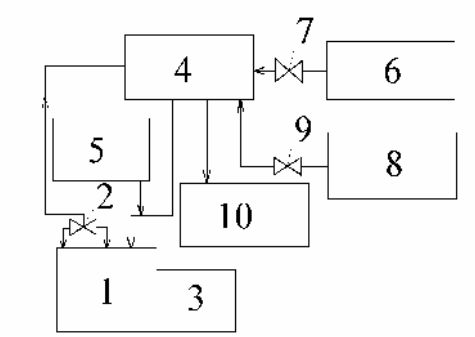


Рис. 4.11. Схема способа регенерации отработанных аммиачных промывных вод: 1 – ванна промывки; 2 – насос-распределитель; 3 – индикатор концентрации Cu (II); 4 – колонка с ионитом ВИОН АН-3; 5 – емкость и дозиметр для корректировки раствора по аммиаку; 6 – емкость с раствором трилона Б; 7 – насос; 8 – емкость с водой; 9 – насос; 10 – емкость для сбора медьсодержащих растворов трилона Б и воды

Поток регенерированного раствора с незначительно пониженным в пределах нормы pH из ионита 4 вновь направляют в травильное отделение 1. После нескольких циклов регенерации необходимо провести корректировку промывных вод по аммиаку, так как часть молекул аммиака остается в виде медноаммиакатного комплекса в ионите. Корректировку осуществляют с помощью дозиметра 5.

Из емкости 6 с помощью насоса 7 в колонку 4 подают раствор 0,2 моль·л$^{-1}$ трилона Б, с помощью которого осуществляют регенерацию ионита.

Для вытеснения остаточного количества трилона Б из резервуара 8 с помощью насоса 9 подают воду. Результирующий поток поступает в емкость 10 для сбора растворов, которые затем могут использоваться как основа для приготовления электролитов меднения.

Разработанный нами ионообменный способ регенерации промывных аммиачных вод позволяет достаточно полно извлекать медь (II) из раствора, снизить количество промывных вод. Полиамфолит ВИОН АН-3 обладает долгим сроком службы. Данные преимущества позволяют полностью решить экологические проблемы на линиях промывки печатных плат.

Ионообменный способ с использованием хемосорбционных волокон ВИОН показал высокую эффективность при удалении ионов Cu (II) из растворов, образующихся на станциях нейтрализации предприятий при осаждении известью меди из сернокислых травильных растворов [417]. Последние используются для стравливания окалины с поверхности медных изделий. Извлеченные растворы содержат Cu (II) на фоне ионов кальция, незначительное количество сульфат-ионов и имеют щелочную среду (pH > 12).

Иониты ВИОН (ВИОН КН-1, ВИОН АН-1 и ВИОН АН-3) переводили в кислую или щелочную форму соответственно обработкой растворами 2,0 моль·л $^{-1}$ HCl или 1,0 моль·л $^{-1}$ Na_2CO_3. Растворы состава, моль·л $^{-1}$: Cu^{2+} - 9,8 · 10 $^{-5}$; Ca^{2+} - 0,1 (pH 12,5) пропускали со скоростью 0,03 – 0,06 мл · с $^{-1}$ через наполненную ионитом поглотительную колонку в течение нескольких циклов. Результаты эксперимента приведены в таблицах 4.17 и 4.18. Двукратное пропускание раствора через поглотительную колонку значительно снижает первоначальную концентрацию меди (таблица 4.17). В этом плане хорошие результаты показали волокна ВИОН КН-1 и ВИОН АН-1 (кислая форма). Для остальных волокон и их форм характерны либо незначительная СЕ по меди (ВИОН АН-3, кислая форма), либо выпадение гидроксидов металлов на волокне, что ухудшает гидродинамические условия поглощения (ВИОН АН-1 и ВИОН АН-3, щелочные формы).

Одновременно с ионами меди (II) сорбируются ионы кальция, однако СЕ для них гораздо меньше, чем для меди. Так, при снижении концентрации ионов меди (II) в 272 раза концентрация Ca^{2+} -ионов уменьшилась в 14 раз для ВИОН КН-1 (щелочная форма) и соответственно в 392 и 5 раз для ВИОН АН-1 (кислая форма). Волокна ВИОН имеют гораздо большую селективность по меди, чем по кальцию.

Таблица 4.17

Результаты извлечения ионов меди (II) волокнами ВИОН из щелочного раствора состава, моль·л $^{-1}$: Cu^{2+} - 9,8 · 10 $^{-5}$; Ca^{2+} - 0,1; pH 12,5

Ионит (форма)	$C_{Cu^{2+}}$ после сорбции, моль·л$^{-1}$		$C_{Ca^{2+}}$ после сорбции, моль·л$^{-1}$		СЕ по Cu (II) на 2-м цикле, моль·л $^{-1}$	Приме-чания
	2 цикла	3 цикла	2 цикла	3 цикла		
ВИОН КН-1 (кислая)	9,4·10 $^{-7}$	0	-	-	9,4 · 10 $^{-3}$	-
ВИОН КН-1 (щелочная)	3,6·10 $^{-7}$	-	7,0·10 $^{-3}$	-	9,4 · 10 $^{-3}$	-
ВИОН АН-1 (кислая)	2,5·10 $^{-7}$	-	2,0·10 $^{-2}$	-	9,7 · 10 $^{-3}$	-
ВИОН АН-1 (щелочная)	3,1·10 $^{-6}$	1,6·10^{-7}	-	4,0·10 $^{-3}$	9,3 · 10 $^{-3}$	Выпадает осадок гидрокси-дов металлов
ВИОН АН-3 (кислая)	3,8·10 $^{-6}$	3,1·10^{-6}	-	-	9,2 · 10 $^{-3}$	-
ВИОН АН-3 (щелочная)	3,2·10 $^{-7}$	-	-	-	9,5 · 10 $^{-3}$	Выпадает осадок гидрокси-дов металлов

Таблица 4.18

Результаты извлечения ионов Cu (II) из щелочного раствора ионитом ВИОН КН-1 при многократном пропускании раствора. Состав раствора аналогичен указанному в таблице 4.17

Форма ионита	СЕ по меди (II), моль · кг $^{-1}$	
	на 5-м цикле	на 10-м цикле
Кислая	3,6 · 10 $^{-2}$	1,5 · 10 $^{-3}$
Щелочная	3,7 · 10 $^{-2}$	1,6 · 10 $^{-3}$

Трехкратное пропускание раствора через поглотительную колонку приводит к дальнейшему поглощению меди. После трех

циклов сорбции меди (II) на ВИОН КН-1 (кислая форма) в элюате не было обнаружено ее ионов. Данный ионит был выбран как оптимальный для практических целей. В таблице 4.18 представлены результаты сорбции ионов меди (II) при многократном пропускании раствора через определенную минимальную порцию ионита. СЕ по меди на 5-м цикле – наиболее высокая величина из полученных, затем она снижается в результате насыщения ионита (10-ый цикл). 10-Кратное пропускание раствора через поглотительную колонку дает концентрацию Cu (II) в растворе одного порядка с ПДК Cu (II). А именно: $C_{Cu^{2+}}$ после сорбции, моль·л $^{-1}$: 5 циклов – $5{,}5\cdot10^{-6}$, 10 циклов – $4{,}7\cdot10^{-7}$.

Таким образом, нами была показана возможность селективной сорбции волокнами ВИОН ионов Cu (II) из щелочных растворов на фоне ионов кальция. Показана возможность снижения концентрации Cu (II) в растворе до ПДК при помощи ионита ВИОН КН-1.

4.3. Переработка раствора травления меди на основе пероксодисульфата аммония

Трудности электрохимической регенерации и химических методов обработки травильных растворов на основе $(NH_4)_2S_2O_8$ [418-420] не позволяют полностью переработать ОТР, утилизировать из него полезные продукты в чистом виде. В связи с этим нами были проведены исследования по выявлению наиболее эффективного подхода к обработке персульфатных ОТР, на основании которых предложен новый способ переработки [421]. В его основе лежит взаимодействие ОТР с щелочным реагентом, обеспечивающее наиболее полное извлечение растворенных компонентов в чистом виде и улучшение экологических условий.

ОТР обрабатываются избытком раствора NaOH с одновременным кипячением реакционной среды. В результате в сернокислом растворе $(NH_4)_2S_2O_8$ происходят следующие реакции:

- нейтрализация раствора

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O, \qquad (4.12)$$

- образование оксида меди (II) при нагревании смеси и увеличении pH

$$Cu^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow CuO + H_2O, \qquad (4.13)$$

- выделение паров воды и аммиака

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O. \qquad (4.14)$$

Щелочь NaOH концентрации 30 – 40 % добавляют в 2,0 – 2,2 – кратном избытке по отношению к стехиометрическому количеству реагентов в ОТР, что позволяет полностью нейтрализовать первоначально содержащуюся в растворе H_2SO_4 и осадить CuO (pH 11,7). Недостаток количества NaOH приводит к неполному осаждению ионов Cu^{2+}, а также к неполной нейтрализации раствора, что значительно затрудняет выделение аммиака. Превышение количества NaOH приводит к растворению первоначально выделившегося CuO в виде купрат-ионов CuO_2^{2-}. Образующийся CuO представляет собой чистый продукт, широко использующийся во многих отраслях промышленности. В фильтрате остается пренебрежимо малое содержание Cu^{2+}-ионов ($< 10^{-4}$ моль·л$^{-1}$).

Рекуперация аммиака происходит при неодн ократном циклическом прохождении газообразного аммиака через водный раствор, охлажденный до 2 - 5 ºС. Оптимальный температурный режим позволяет полностью удалить аммиак. Превышение данной температуры приводит к неполному поглощению аммиака. Охлаждение водного раствора NH_3 до температуры ниже 2 ºС нецелесообразно, так как в интервале 0 – 2 ºС растворимость аммиака значительно не возрастает, зато увеличиваются расходы на создание специальных холодильных установок. Образующийся раствор аммиака имеет высокую концентрацию и может вновь использоваться в производстве ПП как основа для приготовления растворов травления, корректировки и промывных аммиачных вод.

Кипячение реакционной смеси позволяет полностью разложить ионы $S_2O_8^{2-}$ до SO_4^{2-} -ионов

$$2\ S_2O_8^{2-} + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ SO_4^{2-} + 4\ OH^-. \qquad (4.15)$$

Фильтрат представляет собой насыщенный раствор Na_2SO_4, из которого после нейтрализации кислотой H_2SO_4 и охлаждения

кристаллизуется чистый $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$.

В таблице 4.19 приведены экспериментальные данные при различном ведении процесса переработки ОТР, из которых ясно прослеживаются оптимальные условия протекания процесса (отмечены знаком *).

На рис. 4.12 представлена схема осуществления способа переработки раствора травления меди. В реактор 1 помещают ОТР пероксодисульфата аммония и добавляют необходимое количество раствора NaOH. По мере введения реагента NaOH и нагревания смеси протекают реакции (4.12) – (4.15).

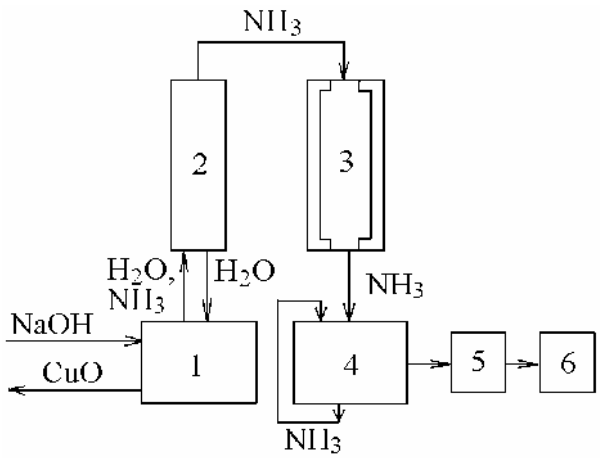


Рис. 412. Схема технологического процесса переработки раствора травления меди на основе $(NH_4)_2S_2O_8$: 1 – реактор; 2 – обратный холодильник; 3 – змеевой холодильник; 4 – резервуар для поглощения аммиака; 5, 6 – склянки Тищенко

Пары воды конденсируются в обратном холодильнике 2 и вновь возвращаются в реактор. Пары аммиака охлаждаются в змеевом холодильнике 3 с наружным охлаждением и поступают в резервуар для поглощения 4. Склянки Тищенко 5, 6 предназначены для регулирования давления в системе и для поглощения малых количеств аммиака на выходе. В результате проделанных операций в реакторе 1 образуется насыщенный раствор Na_2SO_4.

Таким образом, разработанный нами способ переработки сульфатного раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ микротравления ПП позволяет полностью утилизировать компоненты ОТР в товарном виде, в котором они могут использоваться в промышленности,

ликвидировать какие-либо газовые выбросы или сбросы концентрированных щелоков или фильтратов, решить задачу охраны окружающей среды для данного производственного подразделения.

Таблица 4.19

Результаты процесса переработки травильного раствора состава, моль·л $^{-1}$: Cu^{2+} - 0,065; NH_4^+ - 1,66; $S_2O_8^{2-}$ - 1,66: H_2SO_4 – 0,67

№	Концентрация NaOH, %	Избыток NaOH по отношению к стехиометрическому количеству	Время, осаждения CuO, мин	Концентрация компонентов в реакторе после кипячения, в % от их начальной концентрации			Концентрация аммиака в резервуаре для поглощения, г·л $^{-1}$		*t* поглощающего раствора NH_3, °C	Примечание
				$C_{NH_4^+}$	$C_{Cu^{2+}}$	$C_{S_2O_8^{2-}}$	начальная	конечная		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1*	30	1 : 2	115	нет	нет	0,1	100	325	3	
2*	30	1 : 2,2	100	0,004	нет	нет	- « -	341	- « -	
3*	40	1 : 2	80	нет	нет	0,08	- « -	350	- « -	
4*	40	1 : 2,2	72	нет	нет	0,12	- « -	361	- « -	
5*	35	1 : 2,1	88	нет	нет	0,09	- « -	352	- « -	
6	25	1 : 2	215	34	5,6	нет	80	110	- « -	значительное количество аммиака остается в реакторе
7	25	1 : 2,2	234	31	5,1	нет	- « -	118	- « -	

Продолжение таблицы 4.19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	50	1 : 2	50	нет	7,8	0,61	- « -	270	- « -	значительная часть меди остается в реакторе в виде CuO_2^{2-}
9	50	1 : 2,2	43	нет	9,1	0,74	- « -	274	- « -	
10	35	1 : 1	204	48	0,27	нет	100	167	- « -	- « -
11	33	1 : 2,1	86	нет	нет	0,09	- « -	152	20	незначительное поглощение NH_3
12	33	1 : 2,2	80	нет	нет	0,06	- « -	348	0,5	трудности с поддержанием низкой температуры

ВЫВОДЫ

Развита теории ионизации металлов и сплавов по каталитическому механизму с учетом процессов поверхностного фазообразования. Изучен механизм химического растворения меди и ее сплавов в различных водных и водно-органических хлоридсодержащих растворах, выяснена природа каталитических комплексов меди (II) с аммиаком и ионами хлора, определена последовательность пассивирования меди и ее сплавов в растворах различного состава, получены экспериментальные данные, которые могут быть использованы для практических целей при интенсификации процесса травления меди и регенерации отработанных травильных растворов и сделаны следующие основные выводы:

1. Определены основные закономерности растворения меди в водных и водно-органических меднохлоридных растворах, заключающиеся в том, что скорость растворения меди увеличивается при возрастании скорости стадии обмена электроном между Cu (I) и Cu (II) при формировании каталитически-активных комплексов $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ в аммиачных и $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$, $[Cu(H_2O)_3Cl_3]^-$ - в солянокислых растворах. Частицами, ингибирующими растворение меди, являются гидроксокомплексы меди (II). Доказана многостадийная схема ионизации меди с учетом пассивирования ее поверхности и участия каталитических комплексов в образовании биядерных комплексов частиц {Cu (I) - Cu (II)}, характеризующихся быстрым обменом электрона.

2. Для железо-медно-хлоридных растворов доказано формирование смешанных каталитических комплексов типа $[(CuClFe)Cl_{j-1}]^{5-j}$, включающих ионы Fe (III) и Cu (II). Снижение эффективного заряда меди (II) и перераспределение электронной плотности в комплексе повышает каталитическую активность включенной в него меди. Оценена константа устойчивости комплекса $CuFeCl_5$, которая равна 23.

3. Показано, что ионы Cu (II) и Fe (III) диффундируют в слой CuCl по граням зерен, приводя к его уплотнению за счет “залечивания” структурных дефектов и повышению проводимости. Коэффициент граничной диффузии для ионов Fe (III) имеет пределы $(0{,}133\text{-}2{,}4)\cdot10^{-12}$

$см^2 \cdot с^{-1}$.

4. Определены физико-химические закономерности ионизации медных сплавов в водных и водно-органических средах. Выявлены селективность и основные стадии процесса, лимитирующие стадии, влияние соотношения компонентов в сплавах на кинетику и механизм растворения и пассивации поверхности при коррозии.

5. Определены закономерности ионизации латуни в водных и водно-органических хлорид-содержащих растворах. Выявлена природа поверхностных пассивирующих слоев. Показаны пути интенсификации растворения латуни, связанные с варьированием состава растворов и с уменьшением степени пассивации поверхности сплава.

6. Установлено влияние природы раствора, соотношения компонентов в Cu – Ni сплавах на кинетику активного растворения и пассивации поверхности при химическом растворении сплавов.

7. Сформулированы принципы интенсификации процессов травления меди, заключающиеся в создании условий, благоприятствующих для формирования в жидкой фазе каталитически-активных комплексов меди (II) и для растворения поверхностных соединений меди (I). На этой основе разработаны новые составы медноаммиачных травильных растворов с частичной заменой ионов хлора на ионы брома и йода, а также с введением в их состав аминов. Оптимизированы составы солянокислых растворов $CuCl_2$ с добавками ацетона или ацетонитирила. Новые технологические процессы травления позволяют значительно повысить емкость растворов по вытравленной меди, скорость травления с сохранением ее равномерности во времени при одновременном обеспечении высокого качества обрабатываемой поверхности.

8. Впервые для медноаммиачных ОТР и промывных вод производства ПП, разработаны взаимосвязанные технологии реагентной обработки ОТР с осаждением малорастворимых соединений меди, корректировки ОТР промывными водами и извлечения меди из аммиачных вод при помощи ионита. Сформулированы основные требования, позволяющие вести обработку растворов с любым начальным соотношением компонентов, и условия, обеспечивающие поддержание их концентраций на постоянном уровне с одновременным увеличением срока службы травильных растворов и промывных вод. Разработанные новые технологические процессы внедрены на ряде

предприятий приборостроения Украины и России.

9. Установленные закономерности протекания реакций ионизации меди и ее сплавов в водных и водно-органических меднохлоридных растворах могут явиться теоретической базой для разработки новых экологически чистых ресурсосберегающих технологий при размерной обработке других металлов и сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morris D.F.C., Short E.L. Stability constants of copper (II) chloride complexes // J. Chem. Soc. – 1962. - № 7. – P. 2672 – 2675.

2. Evaluation of the $CuCl^+$ stability constant and molar absorptivity in aqueous media / R.H. Byrne, C.H. Weijden, D.R. Kester, R.W. Zuehlke. – J. Solut. Chem. – 1983. – Vol. 12, № 8. – P. 581 – 595.

3. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами в водных растворах. – Алма – Ата.: Наука, 1972. – 336 с.

4. Bjerrum J. Determination of small stability constants. A spectrophotometric study of copper (II) chloride complexes in hydrochloric acid// Acta Chem. Scand. – 1987. – A 41, № 6. – P. 328 – 334.

5. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal – ion complexes. Supplement № 1. Inorganic ligands. – London, 1974. - 481 p.

6. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии.– М.: Мир, 1979. – 376 с.

7. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. Inorganic complexes, Vol. 4. – New York; London, 1976. – 257 p.

8. Bjerrum J., Skibsted L.H. Weak chloro complex formation by copper (II) in aqueous chloride solutions // Inorg. Chem. – 1986. - Vol. 25, № 14. – P. 2479 – 2481.

9. Ramette R.W. Copper (II) complexes with chloride ion // Inorg. Chem. – 1986. - Vol. 25, № 14. – P. 2481 – 2482.

10. Khan M.A., Schuring – Weill M.J. Stability and electronic spectra of the copper (II) complexes in aqueous solutions // Inorg. Chem. – 1976. - Vol. 15, № 9. – P. 2202 – 2205.

11. Juliano M., Porto R., Vasca E. Chloride complexes of copper (II) and nickel (II) ions in 6 m $NaClO_4$ // Ann. Chim. – 1989. - Vol. 79, № 9 - 10. – P. 439 – 454.

12. Комплексообразование в системе $CuCl_2$ – HCl – H_2O / Г.М. Ларин, В.В. Минин, Б.В. Левин, Ю.А. Буслаев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. - № 6. – С. 1223 – 1228.

13. Transference numbers and conductance in concentrated copper (II) chloride solutions at 25 ºC / R.N. Ellis, R. H. Stokes, A.C. Wright, M. Spiro // Austral. J. Chem. – 1983. - Vol. 36, № 10. – P. 1913 – 1921.

14. Дорфман Я.А., Шиндлер Ю.М., Захаров В.И. Исследование физическими и математическими методами ступенчатого комплексообразования меди (II) и железа (III) // Тез. докл. IX Всес. совещ. “Физич. и матем. методы в координационной химии”. – Т. 2. – Новосибирск. – 1987. – С. 130.

15. Lister M.W., Rosenblum P. Some equilibrium constants of transition metal halides // Can. J. Chem. – 1960. - Vol. 38, № 10. – P. 1827 – 1836.

16. Особенности координации иона меди (II) в водных растворах / Т.С. Шевчук, А.Ф. Борина, И.И. Антипова – Каратаева, А.К. Лященко // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 11. – С. 2955 – 2960.

17. Определение состава и констант устойчивости хлоридных купрокомплексов в концентрированных растворах / Т.Г. Сухова, О.Н. Темкин, Р.М. Флид и др. // Журн. неорг. химии. – 1968. – Т. 13, вып. 8. – С. 2073 – 2079.

18. Fritz J.J. Representation of the solubility of CuCl in solutions of various aqueous chlorides // J. Phys. Chem. – 1981. - Vol. 85, № 7. – P. 890 – 894.

19. Клепинина Т.Н., Воронцов Е.С., Алтухов В.К. Анодное поведение меди в растворах хлоридов // Размерная электрохим. обработка деталей машин. Ч. 1. – Тула, 1975. – С. 69 – 72.

20. Kumar R., Tyagi J.S. Polarographic studies of the chloro complexes of copper // Orient. J. Chem. – 1988. - Vol. 4, № 2. – P. 213 – 215.

21. Ежов Б.Б., Казинев А.А. Состав и устойчивость хлоридных комплексов меди (I) в водных растворах // Координац. химия. – 1990. – Т. 16, № 5. – С. 635 – 637.

22. Sharma V.K., Millero F.J. Equilibrium constants for the formation of Cu (I) halide complexes // J. Solut. Chem. – 1990. - Vol. 19, № 4. – P. 375 – 390.

23. Wertz D.L., Steele M.L. Coordination of Fe^{3+} in concentrated aqueous solutions with chloride ligands // Inorg. Chem. – 1980. - Vol. 19, № 6. – P. 1652 – 1656.

24. Luter N.D., Wertz D.L. Existence of tetrachloroironate (III) in hydrochloric acid solutions // J. Phys. Chem. – 1981. - Vol. 85, № 23. – P. 3542 – 3543.

25. Magini M., Radnai T. X – ray diffraction study of ferric chloride

solutions and hydrated melt. Analysis of the iron (III) - chloride complexes formation // J. Chem. Phys. – 1979. - Vol. 71, № 11. – P. 4255 – 4262.

26. Friedman H.L. The visible and ultraviolet absorption spectrum of the tetrachloroferrate (III) ion in various media // J. Amer. Chem. Soc. – 1952. – Vol. 74, № 1. – P. 5 – 10.

27. Sharma S.K. Raman study of ferric chloride solutions and hydrated melts // J. Chem. Phys. – 1974. - Vol. 60, № 4. – P. 1368 – 1375.

28. Woodward L.A., Taylor M.J. Raman effect and solvent extraction. Part II. Spectra of the tetrachloroindate and tetrachloroferrate ions // J. Chem. Soc. – 1960, № 11. – P. 4473 – 4477.

29. 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.

30. Wilmshurst J.K. Vibrational molecular spectroscopy. Part I. Antimony pentachloride, antimony trichloride, zirconium tetrachloride and ferric chloride // J. Molecular Spectroscopy. – 1960. - Vol. 5, № 3. – P.343 – 354.

31. Mauro M. Solute structuring in iron (III) chloride solutions. II. Evidence of polynuclear complex formating in the $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ melt by the “isoelectronic solutions” method // J. Chem. Phys. – 1982. - Vol. 76, № 2. – P. 1111 – 1115.

32. Оффенгенден Е.Я., Исмаилова М.А., Якубов Х.М. Гидроксокомплексы железа в водных растворах различного состава и их применение // Пробл. совр. химии координац. соед. – Ленинград. – 1989. - № 9. – С. 110 – 125.

33. Забродский В.Н., Прокшин Н.Е., Торопова В.В. К вопросу о гидролитической полимеризации Fe^{3+} в растворах // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 1428 – 1531.

34. Cornell R.M., Giovanoli R., Schneider W. Review of the hydrolysis of iron (III) and the crystallization of amophous iron (III) hydroxide hydrate // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 1989. - Vol. 46, № 2. – P. 115 – 134.

35. The hydrolysis of metal ions. Part 9. Iron (III) in perchlorate, nitrate and chloride media (1 mol· dm^{-3})/ G.H. Khoe, P.L. Brown, R.N. Sylva, R.G. Robins // J. Chem. Soc. Datton Trans. – 1986. - № 9. – P.

1901 – 1906.

36. Lorenz M., Kempe G. Beitrage zur Hydrolyse von Eisen (III) – Salzlosungen: $FeCl_{3-x}$ – $(NO_3)_x$ – Losungen (x = 0 – 2) // Z. Chem. – 1983. – Bd. 23. № 11. – S. 423 – 424.

37. Бурков К.А., Буськов Е.А., Шабашев Б.Л. Гидролиз хлорида железа (II)//Вестн. ЛГУ. – 1987. - № 2. – С. 73 – 78.

38. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. – М.: Мир, 1964. – 380 с.

39. Фридман А.Я., Козловский Е.В., Волкова Т.В. Устойчивость медь – аммиачных комплексов в водноизопропальнольных растворах // Журн. неорг. химии.–1991. – Т. 36, вып. 6. – С. 1519 – 1521.

40. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе. – М.: Издат. ИЛ, 1961. – 308 с.

41. Аммиачные комплексы металлов в водных растворах с высокими концентрациями аммиака / Т.Г. Падар. Л.К. Новиков, Т.В. Ступко и др. // Журн. неорг. химии. –1991. – Т. 36, вып. 6. – С. 1514 – 1518.

42. Якубович В.А., Баев А.К. Устойчивость комплексонатов железа, цинка, меди в присутствии аммиака и гидразина // Весці АН БССР. Сер. хім. н. – 1990. – № 1. – С. 3 – 8.

43. Васильев В.П., Бородин В.А. Термодинамические характеристики комплексообразования меди (II) с аммиаком в водных растворах // Журн. неорг. химии.–1990. – Т. 35, № 1. – С. 259 – 261.

44. Термодинамика реакций образования аммиачных комплексов марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II) и кадмия (II) в водных растворах / В.Е.Миронов, Г.Л. Пашков, В.Г. Троянова и др. // Объед. ин-т химии и хим. технол. СО АН СССР. – Красноярск, 1991. – 9 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 18.04.91, № 1668 – В 91.

45. Роль аммиачных комплексов меди (II) в переносе аммиака через перфторированные сульфокатионитовые мембраны / С.А. Чижанов, В.И. Волков, В.В. Валуев, А.В. Воробьев // Тез. докл. 6 Всес. совещ. “Спектроскопия координационных соединений”. – Краснодар. – 1990. – С. 238.

46. Влияние температуры и ионной силы на константы устойчивости аммиачных комплексов меди (II) в водных растворах / И.Д. Исаев, С.В. Твердохлебов, В.М. Леонтьев и др. // Журн. неорг.

химии.–1990. – Т. 35, № 8. – С. 2034 – 2038.

47. Термодинамика реакций образования аммиачных комплексов лития, меди (I), серебра (I) и ртути (II) в водных растворах / В.Е. Миронов, Г.Л. Пашков, Т.В.Ступко и др. // Объед. ин-т химии и хим. технол. СО АН СССР. – Красноярск, 1991. – 10 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 18.04.91, № 1667 – В 91.

48. О взаимодействии катиона аммония с аммиаком в водно-солевых растворах / Т.В.Ступко, И.Д. Исаев, Г.Л. Пашков, В.Е. Миронов // Журн. неорг. химии.–1990. – Т. 35, № 12. – С. 3086 – 3089.

49. Wilkins R.G. The study of kinetics and mechanism of reaction of transition metal complexes. – Boston: Allyn and Bacon, 1974. – 471 p.

50. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. – М.: Мир, 1969. – 592 с.

51. Cannon R.D. Electron transfer reactions. – London.: Butterworths, 1980. - 317 p.

52. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. – М.: Мир, 1973. – 495 с.

53. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворах. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1978. – 518 с.

54. Колдин Е. Быстрые реакции в растворах. – М.: Мир, 1966. – 584 с.

55. Колдин Е. Методы исследования быстрых реакций в растворах. – М.: Мир, 1977. – 424 с.

56. Reynolds W.L., Lumry R.W. Mechanisms of electron transfer. – N.Y.: Ronald Press Company, 1966. – 281 p.

57. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – М.: наука, 1979. – 224 с.

58. Kuznetsov A.M., Shapnik M.S. Influence of the metal surface on homogeneous electron transfer reactions // Abstr. 41st Meet. Int. Soc. Electrochem. – Vol. 2. – Prague. – 1990. – P. 142.

59. 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.

60. 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.

61. Libby W.F. Theory of electron exchange reactions in aqueous solution // J. Phys. Chem.– 1952. - Vol. 56, № 7. – P. 863 – 868.

62. Robacher D.B. Structure-reactivity relationships in homogeneous electron transfer reactions //Port. Electrochim. Acta. – 1987. - № 5. – P. 157 – 159.

63. Lappin A.G. Redox reactions between two metal complexes //Mech. inorg. and organometall. react. – N.Y., London, 1988. – P. 7 – 27.

64. 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.

65. Suttin N. The absorption spectrum of ferric perchlorate and the rate of the ferrous – ferric exchange reaction in isopropyl // J. Phys. Chem. – 1960. - Vol. 64, № 11. – P. 1766 – 1767.

66. Льюис Д., Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. – М.: ИЛ, 1963. – 446 с.

67. Reynolds W.L., Liu N., Mickus J. The exchange of iron between the aquo ferrous of ferric versenate ions // J. Amer. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, № 5. – P. 1078 – 1082.

68. 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.

69. Suttin N., Rowley J.K., Dodson R.W. Chloride complexes of iron (III) ions and the kinetics of the chloride-catalyzed exchange reaction between iron (II) and iron (III) in light and heavy water // J. Phys. Chem. – 1961. - Vol. 65, № 7. – P. 1248 – 1252.

70. Bunn D., Dainton F.S., Duckworth S. Redox exchange between ferrous ions and FeN32+ in aqueous solution // Trans. Farad. Soc. – 1961. - Vol. 57, № 7. – P. 1131 – 1139.

71. 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.

72. Weiss J. Isotopic exchange between metal ions of different valency // J. Chem. Phys.– 1951. - Vol. 19, № 8. – P. 1066 – 1067.

73. Hung N.C., Nagy Z. Kinetics of the ferrous /ferric electrode reaction in the absence of chloride catalysis // J. Electrochem. Soc. – 1987. - Vol. 134, № 9. – P. 2215 – 2220.

74. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. – Л.: Химия, 1985. – 208 с.

75. Mc Connell H.M., Weaver H.E. Rate of electron exchange between cuprous and cupric ions in hydrochloric acid solutions by nuclear magnetic resonance // J. Chem. Phys. – 1956. - Vol. 25, № 2. – P. 307 – 312.

76. Современные аспекты электрохимии /Под ред. Д. Бокриса, Б. Конуэя. Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 509 с.

77. Электродные превращения в концентрированных хлоридных растворах меди (I) и меди (II) / В.И. Кучеренко, В.В. Исаев, Г.В. Королев и др. – Тез. докл. 8 Всес. науч.-техн. конф. по электрохимич. технологии. – Казань. – 1977. – С. 15 – 16.

78. Дроздович В.Б., Жарский И.М., Новиков И.И. Исследование процесса окисления монохлорида меди в водных растворах с высоким содержанием хлорид-иона / Белорус. технол. ин-т. – Минск, 1977. – 20 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 24.10.77, № 4087 – 77Деп.

79. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах. – М.: Мир, 1975. – 272 с.

80. 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.

81. Супиева Х.Т. Механизм окисления двуокиси серы, сероводорода и фосфина комплексами железа (III)/ Ин-т орган. катализа и электрохимии. – Алма-Ата, 1987. – 4 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 18.02.87, № 1113 – В87.

82. Травин С.О. Катализ в водной среде // Матер. I Всес. шк. «Экол. химия водной среды». – Кишинев. – 1985. – С. 84 – 94.

83. 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.

84. Симулин Г.Г., Рудик Л.А. О каталитическом эффекте, осложненном предшествующей химической реакцией при электровосстановлении пирофосфатных комплексов Cu (II)// Укр. хим. журн. – 1973. –Т. 39, вып. 2. – С. 154 – 158.

85. Ракитская Т.Л., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д. Влияние природы

оксидного носителя на состав и каталитическую активность хлоридных комплексов Cu (II) в реакциях окисления фосфина // Кинет. и катал. – 1989. – Т. 30, № 5. – С. 1084 -1088.

86. Тицкий Г.Д., Мирошниченко Н.А. Кинетика реакции окисления мочевой кислоты, катализируемой аммиачными комплексами меди (II) // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 7 – С. 702 – 705.

87. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. Структура и спектр ЭПР биядерного комплекса меди с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты // Журн. неорг. химии. – 2000. – Т. 45, № 6. – С. 1010 – 1015.

88. Нагайцева И.Г. Гетероядерные гидроксо-, хлоридо-, тартратные комплексы палладия (II), меди (II), олова (II) в растворах: Автореф. дис… канд. хим. наук: 29.10.89. – Казань, 1989. – 16 с.

89. Каталитическая активность гидроксокомплексов меди в реакциях химического меднения / Ю.Н. Сальников, Н.Е. Журавлева, А.Н. Глебов, С.А. Галкина // Теория и практика комплексообразования в гомогенных и гетерогенных системах. – Ижевск. – 1990. С. 108 – 111.

90. Дьячкова Т.А. Окислительно-восстановительные свойства полиядерных комплексов 3d-переходных металлов с тартратными, цитратными и сульфидными мостиковыми лигандами: Автореф. дис… канд. хим. наук: 11.12.90. – Казань, 1990. – 16 с.

91. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия ионов меди (II) и (I) в концентрированных хлоридных растворах / В.В. Исаев, В.Л. Краснов, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1978. – Т. 21, № 4. – С. 470 –473.

92. Голодов В.А., Кашникова Л.В. О синергизме гомогенных катализаторов на основе галоидных солей Cu (II) и Fe (III) в реакции окисления SO_2 // Кинет. и катализ. – 1981. – Т. 22, № 3. – С. 793 – 794.

93. Полярографическое исследование процессов комплексообразования ионов железа (III) и меди (II)/ Н.В. Копылов а, А.Д. Рахмонбердыев, Б. Богогарибов и др. // Комплексооб разование в растворах. – Душанбе. – 1991. – С. 151 – 160.

94. Vigato P.A., Tamburini S., Fenton D.E. The activation of small molecules by dinuclear complexes of copper and other metals // Coord. Chem. Rev. – 1990. - № 106. – P. 25 – 170.

95. Голодов В.А. О синергизме гомогенных катализаторов // Труды ин-та орган. катализа и электрохимии АН КазССР. – 1981. - № 27. – С. 52 – 68.

96. Голодов В.А., Шиндлер Ю. М. Каталитическое окисление двуокиси серы синергической системой Cu (II) - Fe (III) в водных растворах // Труды ин-та орган. катализа и электрохимии АН КазССР. – 1984. - № 23. – С. 190 – 213.

97. Комплексообразование в неводных растворах / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, А.В. Агафонов и др. М.: Наука, 1989. – 256 с.

98. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. – М.: Мир, 1984. – 256 с.

99. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия, 1987. – 288 с.

100. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. – М.: Мир, 1971. – 220 с.

101. Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. – К.: Наук. думка, 1985. – 240 с.

102. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.

103. Хартли Ф., Бергерс К., Олкок Р. Равновесия в растворах. - М.: Мир, 1983.–360 с.

104. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Высш. шк., 1982. – 320 с.

105. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. – М.: Химия, 1975. – 472 с.

106. Кумок В.Н. Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1977. – 230 с.

107. Прямой синтез координационных соединений/ В.В. Скопенко, А.Д. Гарновский, В.Н. Кокозей и др. /Под ред. В.В. Скопенко. – К.: Вентури, 1997. – 176 с.

108. Влияние среды на комплексообразование в системе $CuCl_2$ – Cl^- /О.П. Студзинский, Е.Ю. Римлянд, А.Л. Картужанский и др. // Тез. докл. 17 Всес. Чугаев. совещ. по химии комплекс. соед. – Ч. 4. – Минск. – 1990. – С. 511.

109. Kumagai T., Uesugi K., Yamaguchi S. Formation constants of copper (II) chloride complexes in aqueous acetone solutions // Химэдзи

когё дайгаку кэнкю хопоку, Repts Himeji Inst. Technol. – 1987. – A, № 40. – P. 14 – 19.

110. Chlorocomplexes de cuivre (II) dans l'acetone / C. Amuli, J. Meullemeestre, M. – J. Schwing, F. Veirling // New J. Chem. – 1987. – Vol. 11, № 1. – P. 27 – 31.

111. Юркъян О.В., Попов Г.П., Калиниченко И.И. Взаимодействие меди (II) с ацетоном в водных растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1988. – Т. 31, № 8. – С. 101 – 102.

112. Юркъян О.В., Попов Г.П., Калиниченко И.И. Изучение реакции взаимодействия меди (II) с ацетоном в водных растворах методом ЯМР- и ИК-спектроскопии / Волгогр. политехн. ин-т. – Волгоград, 1991. – 22 с. – Рус. – Деп. в фил. НИИТЭХИМ, г. Черкассы 05.03.91, № 134 – хп 91.

113. Altermatt J.A., Manaham S.E. Electrochemical behavior of cuprous ion in a noncomplexing aqueous medium // Analyt. Chem. – 1968. – Vol. 40, № 3. – P. 655 – 657.

114. Gill D.S., Rodehüser L., Delpuech J.J. Solvation of copper (I) perchlorate in mixed solvent systems containing acetonitrile. A 63Cu, 65Cu and 31P nuclear magnetic resonance study // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1990. – Vol. 86, № 16. – P. 2847 – 2852.

115. Сигал Л.Н., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. Повышение растворимости однохлористой меди в хлоридных растворах под действием некоторых органических добавок // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1975. – Т. 18, № 9. – С. 1357 – 1359.

116. Сигал Л.Н., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. Влияние органических добавок-стимуляторов травления меди на кинетику восстановления ионов железа (III) и меди (II) в хлоридных растворах // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, № 4. – С. 641 – 643.

117. Gill D.S., Nording R. Preferential solvation of ions in mixed solvents. II. Preferential solvation of Cu+ in acetonitrile+water mixtures and the utility of such studies in the hydrometallurgy of copper // Z. Phys. Chem., BRD. – 1983. – Bd. 136. – S. 117 – 122.

118. Спектры и строение хлорокомплексов меди (II) / О.М. Пахоруков, Ю.П. Салтыков, В.Ф. Воздвиженский, Д.В. Сокольский // Тез. докл. 7 Всес. конф. "Каталитические реакции в жидкой фазе". – Ч. 2. – Алма-Ата. – 1988. – С. 40.

119. Calorimetric and spectrophotometric studies of copper (II)

chloro complexes in dimethyl sulfoxide/ S. Ishiguro, H. Suzuki, R. Jeliazkova, H. Ohtaki // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1986. - Vol. 59, № 8. – P. 2407 – 2413.

120. Halogenocomplexes de cuivre (II) en milieu ethanol anhydre / S. Chafaa, T. Donadi, Q. Mustayeen and all. // New J. Chem. – 1991. - Vol. 15, № 1. – P. 39 – 46.

121. Detailed spectrophotometric studies of copper (II) halides in anhydrous methanol / M.A. Khan, J. Meullemeestre, M. – J. Schwing, F. Vierling // Inorg. Chem. – 1989. – Vol. 28, № 17. – P. 3306 – 3309.

122. Atilla V., Nagyne C.L., Burger K. Oldoszer – oldott anyag kölcsönhatas tanulma – nyozasa a vas (III) – klorid nemvizes oldataiban // Kem. Közln. – 1980. - Vol. 54, № 2. – P. 451 – 461.

123. Rodriguez F., Moreno M. $FeCl_3$ solutions in isopropanol – water //Transit. Metal Chem. – 1985. - Vol. 10, № 3. – P. 108 – 112.

124. Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А. Влияние составов водно-ацетонового и водно-диметилсульфоксидного растворителей на устойчивость аммиачных комплексов меди (II) // Журн. неорг. химии. – 1999. – Т. 44, № 8. – С. 1330 – 1333.

125. Лабильность гомо- и гетеролигандных комплексов меди (II) с моно-, ди- и триаминами / В.Г. Штырлин, А.В. Захаров, Н.Н. Киреева, З.А. Сапрыкова //Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 971 – 976.

126. Sayre L.M., Wang F.-J., Tang W. Mechanisms for amine oxidation by high-potential copper (II) and copper-dioxygen systems // Abstr. 197th ACS Nat. Meet. – Dallas (USA). – 1989. – P. 561.

127. Гибадуллина Х.В., Боос Г.А., Сальников Ю.И. Комплексообразование меди (II) с этилендиамином в водно-ацетонитрильных средах // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т. 38, № 6. – С. 1036 – 1041.

128. Молодов А.И., Маркосьян Г.Н., Лосев В.В. «Эффективная валентность» при растворении металлов. Растворение амальгам индия // Электрохимия. – 1969. – Т. 5, № 8. – С. 918 – 921.

129. Молодов А.И., Лосев В.В. Закономерности образования низковалентных промежуточных частиц при стадийном электродном процессе разряда-ионизации металла. – В кн.: Итоги науки. Электрохимия, изд-во ВИНИТИ, 1971. – Т. 7. – С. 65 – 113.

130. Ситников А.Д., Пчельников А.П., Маршаков И.К., Лосев

В.В. Обесцинкование α-латуней при коррозии в хлоридных растворах // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 240, № 5.- С. 1164 – 1167.

131. Непрерывное определение скорости коррозии металлов с помощью меченых атомов и измерения количества поглощенного кислорода / Л. Киш, А.И. Молодов, Л.М. Варшани и др. – Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 2.- С. 99 – 104.

132. Молодов А.И., Маркосьян Г.Н., Лосев В.В. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов. Исследование коррозии меди //Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 8. – С. 1131 – 1140.

133. Молодов А.И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 4. – С. 534 – 541.

134. Молодов А.И., Маркосьян Г.Н., Лосев В.В. Закономерности саморастворения меди в присутствии H_2O_2 // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 9. – С. 1186 – 1193.

135. Молодов А.И., Тищенко А.А., Эстебесов С.А. Установление механизма реакции $Cu^0 + Cu^{2+} \leftrightarrow 2Cu^+$ в ацетонитриле с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 768 – 775.

136. Molodov A.I., Markosjan G.N. Catalytic mechanism of dissolution of stepwise dissolving metals // Abstracts of Int. Soc. Electrochem. 37 Meet. – Vilnius. – 1986. – P. 287 – 289.

137. Маркосьян Г.Н., Молодов А.И. Механизм гетерогенного диспропорционирования Cu^+ // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 5. – С. 694 – 696.

138. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 552 – 560.

139. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. – М.: Мир, 1971. – 592 с.

140. Определение механизма образования ионов Cu+ при контакте меди с водным раствором, содержащим ионы Cu2+ методом дискового электрода с кольцом / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосьян, Л.И. Лях и др. - Электрохимия. – 1978. – Т. 14, вып. 4. – С. 522 – 528.

141. Sugiarto H., Hibbert D.B., Tseung A.C.C. The chemical and electrochemical kinetics of Cu (II) reduction in chloride media // Abstracts of 28th Meet. of Int. Soc. Electrochem. – Varna. – 1977. – Vol.

1. – P. 307 – 311.

142. Молодов А.И., Янов Л.А., Лосев В.В. Определение механизма образования низковалентных частиц при взаимодействии металла с одноименными ионами устойчивой валентности с помощью дискового электрода с кольцом // Электрох имия. – 1976. – Т. 12, вып. 4. – С. 513 – 517.

143. Каковский И.А., Тюрин Н.Г. Катилитическое действие ионов меди при растворении металлов с кислородной деполяризацией // Докл. АН СССР. – 1960. – Т. 130, № 4.- С. 812 – 815.

144. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. – М.: Металлургия, 1975. – 224 с.

145. Пильников В.П., Новосельцева Г.В., Клейнер В.С. Окисление Cu (I) кислородом воздуха из аммиачных растворов // Журн. прикл. химии.–1983.–Т.56, № 3.–С. 665 – 667.

146. Hine F., Yamakawa K. Mechanism of oxidation of cuprous ion in hydrochloric acid solution by oxygen // Electrochim. Acta. – 1970. – Vol. 15, № 5. – P. 769 – 781.

147. Nicol M.J. Kinetics of the oxidati on of copper (I) by oxygen in acidic chloride solutions // S. Afr. J. Chem. – 1984. – Vol. 37, № 3. – P. 77 – 80.

148. Papassiopi N., Gaunand A., Renon H. Oxidation of Cu (I) by oxygen in concentrated NaCl solutions. I. Homogeneous kinetics of oxidation by molecular oxygen in solution // Chem. Eng. Sci. – 1985. – Vol. 40, № 8. – P. 1527 – 1532.

149. Tran T., Swinkels D.A.J. The kinetics of oxidation of Cu (I) chloride by oxygen in NaCl - HCl solutions // Hydrometallurgy. – 1986. – Vol. 15, № 3. – P. 281 – 295.

150. Анцута А. О механизме взаимодействия кислорода с одновалентной медью в водных растворах // Сб. науч. тр. вузов ЛитССР. Химия и хим. технол. – 1989. – Т. 31. – С. 19 – 25.

151. Sharma V.K., Millero F.J. The oxidation of Cu (I) with H_2O_2 in natural waters // Geochim. et. cosmoschim. Acta. – 1989. – Vol. 53, № 9. – P. 2269 – 2276.

152. Lubej A., Plazi I., Koloini T. Kinetics of copper dissolution by copper (II) chloride in aerated neutral solutions and kinetics of copper (I) chloride oxidation to copper (II) hydrochl oride by air // Chem. and Biochem.

Eng. Quart. – 1992. – Vol. 6, № 4. – P. 201 – 208.

153. Введенский А.В., Маршаков И.К. Термодинамика и кинетика коррозии меди в разбавленных хлоридных растворах и обессоленной воде // Защита металлов. – 1983. – Т.19, № 2. – С. 282 – 287.

154. Iwai M., Majima H., Awakura Y. Dissolution of copper in hydrochloric acid solutions with dissolved molecular oxygen // Hydrometallurgy. – 1988. – Vol. 20, № 1. – P. 87 – 95.

155. Сосницкий В.Н., Фофанов Г.М., Китаев Г.А Кинетика растворения меди в хлоридных растворах. Сообщение 2. – Свердловск, 1976. – 10 с. – Рукопись представлена Уральск. политехн. ин-том. Деп. в ВИНИТИ 16 ноябр. 1976, № 3972-76 Деп.

156. Кучеренко В.И., Сигал Л.Н., Флеров В.Н. О механизме травления меди в растворах хлорного железа // Электрохимия. – 1970. – Т.6, № 11. – С. 1694 – 1698.

157. Кучеренко В.И., Морозова Н.В., Флеров В.Н. Влияние присадок различных хлоридов на скорость травления меди в растворах хлорного железа. – Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1970. – Т.13, вып. 8. – С. 1172 – 1175.

158. Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О травлении медной фольги в растворах хлорного железа. - Журн. прикл. химии. – 1970. – Т. 43, вып. 7. – С. 1475 – 1478.

159. Меднохлоридные растворы для вытравливания медной фольги / Г.В. Королев, Г.Л. Меликова, Л.Б. Дукова и др. – Обмен опытом в радиопромышленности. – 1975. - № 10. – С. 20 – 21.

160. Королев Г.В., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О влиянии добавок некоторых хлоридов на кинетику химического травления меди в растворах $CuCl_2$ //Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1976. – Т.19, № 1. – С. 76 – 79.

161. Влияние фазовых пленок на скорость травления меди в медно-хлоридных растворах / В.В. Исаев, Г.В. Королев, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров - Защита металлов. – 1977. – Т.13, № 4. – С. 444 – 445.

162. О природе предельного тока восстановления ионов меди (II) в концентрированных медно-хлоридных растворах / Г.В. Королев, В.И. Шумилов, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров - Электрохимия. – 1978. – Т.14, № 1. – С. 39 – 43.

163. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на процесс размерного травления меди и его электрохимические стадии в железохлоридных растворах / 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.

164. Наумов Ю.И., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. Оптимизация состава железомедно-хлоридного раствора размерного травления меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1979. – Т.22, № 3. – С. 340 – 343.

165. Кучеренко В.И. Разработка принципов замкнутой технологии «Травление – регенерация» и их реализация в производстве печатных плат: Автореф. дис... док. техн. наук. – М., 1983. – 39 с.

166. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. – М.: Радио и связь, 1988. – 104 с.

167. Power G.P., Staunton W.P., Ritchie I.M. Mixed potential measurements in the elucidation of corrosion mechanisms. II. Some measurements // Electrochim. Acta. – 1982. – Vol. 27, № 1. – P. 165 – 167.

168. High – Rate copper dissolution in hydrochloric acid solution / E.D'Elia, O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet. – J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, № 3. – P. 961 – 967.

169. Kekesi T., Isshiki M. Electrodeposition of copper from pure cupric chloride hydrochloric acid solutions // J. Appl. Electrochem. – 1997. – Vol. 27, № 8. – P. 982 – 990.

170. Маркосьян Г.Н., Молодов А.И. Исследование кинетики процесса окисления одновалентной меди кислородом // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 272 – 276.

171. Ayerst G.G. Ferric chloride as an etching material // Trans. Inst. Metal Finish. – 1966. – Vol. 44, № 1. – P. 176 – 178.

172. 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.

173. 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.

174. Orth R.J., Parikh R.S., Liddell K.C. Application of the rotating ring - disk electrode on determining the second-order rate constant for the reaction between Cu (I) and Fe (III) in 1.0 mol/dm^3 HCl // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 136, № 10. – P. 2924 – 2930.

175. Orth R.J., Liddell K.C. Rate law and mechanism for the oxidation of copper (I) by iron (III) in hydrochl oric acid solutions // Ind. and Eng. Chem. Res. – 1990. – Vol. 29, № 7. – P. 1178 – 1183.

176. Докучаева А.Н., Лепинь Л.К., Мацеевский Б.П. Влияние солей меди (II) на кинетику окисления кислородом солей железа (II) в водных растворах. IV. Влияние солей железа (III) на каталитическое действие солей меди (II) // Изв. АН Латв. ССР. Сер . хим. – 1973. - № 4. – С. 434 – 439.

177. Chodsi M., Detournay J., Volmer S. Influence du Cu (II) sur l'oxydation du Fe (II) en Fe (III) // Rev. ATB. Met. – 1988. – Vol. 28, № 3-4. – P. 83 – 86.

178. Gerlach J., Kametani H., Pawlek F. Die Reduktion von Cu $^{2+}$-Ionen durch Fe^{2+}-Ionen // Z. Anorgan. und Allg. Chem. – 1970. – Bd. 378, № 1. – S. 22 – 36.

179. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 192 с.

180. О контролирующей стадии процесса травления меди в концентрированных медноаммонийных растворах / В.И. Шумилов, Н.И. Полищук, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров. – Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1982. – Т.25, № 11. – С. 1368 – 1370.

181. Zembura Z., Piotrowski A., Kolenda Z. A mass transfer model for the autocatalytic dissolution of a rotating copper disc in oxygen saturated ammonia solutions. - J. Appl. Electrochem. – 1990. – Vol. 20, № 3. – P. 365 – 369.

182. The copper dissolution in water solut ion of $Cu(NH_3)_4^{2+}$ / Hiroshi M., Satoru N., Tetsuji H., Yasuhiro A. – J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap. – 1993. – Vol. 109, № 3. – P. 191 – 194.

183. Шумилов В.И., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О катодном восстановлении ионов меди (II) в концентрированных х лоридных растворах аммиачных комплексов меди // Электрохимия. – 1983. – Т. 19, № 12. – С. 1646 – 1649.

184. Анодное окисление меди в слабощелочном растворе хлорида аммония / В.И.Шумилов, Г.В. Королев, В.И. Кучеренко,

В.Н. Флеров. - Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1983. – Т.26, № 1. – С. 126 – 128.

185. Семина Е.В., Мастрюкова И.Г., Зименкова Л.П. Исследование процесса травления меди в медноаммиакатных растворах / Моск. полигр. ин-т. – М., 1987. – 6 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 21.12.87, № 1385 – хп.

186. Darchen A., Drissi-Daoudi R. Irzho A. Electrochemical investigations of copper etching by $Cu(NH_3)_4Cl_2$ in ammoniacal solutions. - J. Appl. Electrochem. – 1997. – Vol. 27, № 4. – P. 448 – 454.

187. О травлении меди в растворах персульфата аммония / Л.М. Широкова, Г.В. Королев, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров. – Деп. в ВИНИТИ, № 2821-76 Деп. – 76 с.

188. Кузнецова О.М., Клюева Г.М., Пресняков И.И. Травление медной фольги в растворах персульфата аммония // Обмен опытом в радиопромышленности. – 1972. – Вып. 11. – С. 47 – 48.

189. Попова С.С. Анодное растворение и пассивация металлов в кислых окислительных средах. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1984. – 152 с.

190. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность оксидных систем и пленочных структур. – М.: Наука, 1979. – 249 с.

191. Хор Т.П. Возникновение и нарушение пассивного состояния металлов // Защита металлов. – 1967. – Т. 3, № 1. – С. 20 – 33.

192. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200 с.

193. Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. О механизме саморегулирования процесса растворения (коррозии) пассивного металла в водных растворах электролитов // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 5 – 10.

194. Etude thermodynamique et cinetique du cuivre dans des solutions acides de chlorures / A. Moreau, J.-P. Frayret, J.-M. Roland, X. Quillard // Metaux. – 1976. – Vol. 51, № 614. – P. 349 – 358.

195. Введенский А.В., Маршаков И.К. Термодинамика и кинетика коррозии меди в разбавленных растворах и обессоленной воде // Защита металлов. – 1983. – Т. 19, № 2. – С. 282 – 287.

196. Gu Z.N., Fahidy T.Z. An experimental study of anodic

dissolution of copper in aqueous sodium chloride via laser -induced image processing // J. Appl. Electrochem. – 1989. – Vol. 19, № 3. – P. 354 – 360.

197. Влияние анионов на скорость растворения оксидов и гидроксидов меди (II) в кислых средах / Е.Д. Невская, И.Г. Горичев, Б.Е. Зайцев, И.С. Шаплыгин // Журн. физич. химии. – 1992. – Т. 66, № 9. – С. 2396 – 2403.

198. Kiss L., Bosquez A., Yarsanyi M.L. Passivation of copper in acidic sulphates electrolytes // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. – 1981. – Vol. 108, № 4. – P. 369 – 380.

199. Исследование анодного растворения меди при высоких потенциалах в сернокислых растворах /А. Баешов, Р.А. Грачева, Ж. Омарбаев, К.Т. Рустембеков, А.К. Баешова // Караганд. ун-т. – Караганда, 1981. – 11 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 25.09.81, № 866 хп-Д81.

200. Da Costa S.F., Agostinho S.M., Rubim J.C. Spectroelectrochemical study of passive films formed on brass electrodes in 0,5 M H2SO4 aqueous solutions containing benzotriazole (BTAH) // J. Electroanal. Chem. – 1990. – Vol. 295, № 1-2. – P. 203 – 214.

201. Tromans D., Ahmed T. Active / passive behavior of copper in strong sulfuric acid // J. Electrochem. Soc. – 1998. – Vol. 145, № 2. – P. 601 – 608.

202. Xu H.-C., Seshadri G., Kelber J.A. Effect of sulfur on the oxidation of copper in aqueous solution // J. Electrochem. Soc. –2000. – Vol. 147, № 2. – P. 558 – 561.

203. О поведении меди в сернокислых растворах при высоких анодных потенциалах /А. Баешов, К.С. Ибишев, Ж. Омарбаев, Т.У. Урисбаев // Хим. металлург. ин-т АН КазССР. – Караганда, 1982. – 7 с. – Рус. – Деп. в ВИНИТИ 29.03.83, № 1563 – 83 Деп.

204. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. Photoelectrochemical layers on copper in weakly acidic solutions // Abstr. 34th Meet Int. Electrochem. Soc. – Erlangen. – 1983. – P. 804.

205. Electrodos solidos. I. Comportamento potenciodinamico do cobre em solucoes aquosas de acido sulfurico / Sumodjo P.T. -A., Benedetti A.V., Fugivara C.S., Moreira A.H.// Eecletica Quim. – 1986 – 1987. – № 11-12. – P. 35 – 45.

206. The behavior of copper and lead during heat – treatment and

surface treatment of aluminium capacitor foils / Z. Ashitaka, G.E. Thompson, P. Skeldon and al. // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146, № 4. – P. 1380 – 1385.

207. Miller B. The rotating split ring-disk electrode and applications to alloy corrosion // J. Electrochem. Soc. – 1969. – Vol. 116, № 8. – P. 1117 – 1123.

208. Miller B., Bellavance M. Rotating ring-disc electrode studies of corrosion rates and partial currents: Cu and Cu30Zn in oxygenated chloride solutions // J. Electrochem. Soc. – 1972. – Vol. 119, № 11. – P. 1510 – 1517.

209. Обесцинкование α-латуней при коррозии в хлоридных растворах /А.Д. Ситников, А.П. Пчельников, И.К. Маршаков, В.В. Лосев // Докл. АН СССР. –1978. – Т. 240, № 5. – С. 1164 – 1167.

210. Wendler-Kalsch E. Korrosionsverhalten und Deckschichtbildung auf Kupfer und Kupferlegierungen // Z. Werkstofftechn. – 1982. – Bd. 13, № 4. – S. 129 – 137.

211. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И.К. Маршаков, А.В. Введенский, В.Ю. Кондрашин, Г.А. Бобков. –Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. – 208 с.

212. Arain R.A., El Din S. A thermometric study of the kinetics of acid dissolution of four copper alloys used in desalination plants // Thermochim. Acta. – 1985. – Vol. 89. – P. 171 – 185.

213. Каплан Л.А., Вдовенко И.Д., Лисогор А.И. Избирательное растворение α-латуни в растворах сульфаминовой кислоты // Укр. хим. журн. – 1992. – Т. 58, № 10. – С. 882 – 885.

214. Вязовикина Н.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом для изучения избирательного растворения латуней и других сплавов // Электрохимия. –1981. – Т. 17, № 6. – С. 838 – 842.

215. Маршаков И.К. Электрохимическое поведение и характер разрушения твердых растворов и интерметаллических соединений // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНИТИ, 1971. – С. 138 – 155.

216. Маршаков И.К. Термодинамика и коррозия сплавов: Учеб. пособие. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1983. – 168 с.

217. Полунин А.В. Кинетика и механизм псевдоселективного растворения латуней: Дис… канд. хим. наук. 02.00.05. – Воронеж,

1981. – 158 с.

218. Маршаков И.К. Коррозия твердых растворов и интерметаллических соединений: Дис… д-ра хим. наук. 02.00.05. – М., 1969. – 320 с.

219. Вязовикина Н.В. Избирательное растворение Cu, Zn (β) – и Ag, Au-сплавов: Дис… канд. хим. наук. 02.00.05. – Воронеж, 1980. – 168 с.

220. Боков Г.А. Кинетика и механизм обесцинкования нелегированных и оловянистых латуней: Дис… канд. хим. наук. 02.00.05. – Воронеж, 1985. – 185 с.

221. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. – М.: Мир, 1982. – 520 с.

222. Маршаков И.К., Богданов В.П. Механизм избирательной коррозии медноцинковых сплавов // Журн. физ. химии. – 1963. – Т. 37, № 12. – С. 2767 – 2769.

223. Щербаков А.М., Кравчук Л.А. Особенности поведения меди, цинка и латуни в хромовой кислоте // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 3. – С. 492 – 497.

224. Маршаков И.К., Богданов В.П. Коррозионное и электрохимическое поведение сплавов системы медь-цинк. II. Анодное поведение медно-цинковых сплавов // Журн. физ. химии. – 1964. – Т. 38, № 8. – С. 1909 – 1913.

225. Маршаков И.К., Богданов В.П. Коррозионное и электрохимическое поведение сплавов системы медь-цинк. III. Обесцинкование при анодной поляризации // Журн. физ. химии. – 1964. – Т. 38, № 8. – С. 1915 – 1919.

226. Taylor A.H. The corrosion behavior of Cu and naval brass in 0,5 M NaCl solutions at ambient temperature // J. Electrochem. Soc. – 1971. – Vol. 118, № 6. – P. 854 – 859.

227. Burzynska L., Zembura Z., Karp J. Kinetics of the spontaneous dissolution of the copper – 47,3 atom % - zinc brass with hydrogen depolarization. Reaction solid products // React. Solids. – 1989. – Vol. 6, № 4. – P. 349 – 359.

228. Бобринская Е.В., Введенский А.В. Кинетические особенности начального селективного растворения α-латуни / Воронеж. ун-т. – Воронеж, 1990. – 24 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 07.05.90, № 351 – хп 90.

229. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. – Л., 1936. – 194 с.

230. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. Активность меди на поверхности растворяющейся α-латуни // Защита металлов. – 1979. – Т. 15, № 3. – С. 337 – 340.

231. Механизм селективного растворения β-латуней / А.В. Полунин, И.А. Позднякова, А.П. Пчельников и др. // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 6. – С. 792 – 800.

232. Зарцын И.Д. Термодинамика и кинетика избирательного окисления компонентов интерметаллических фаз в растворах электролитов: Дис… канд. хим. наук. – Воронеж, 1986. – 178 с.

233. Полищук С.Д. Коррозионное и электрохимическое поведение латуней, легированных мышьяком: Дис… канд. хим. наук. – Воронеж, 1982. – 167 с.

234. Кинетика растворения медно-никелевых сплавов. Анодное растворение сплава Cu30Ni в стационарных условиях / Е.И. Золотарев, А.П. Пчельников, Я.Б. Скуратник и др. // Защита металлов. – 1987. – Т. 23, № 6. – С. 922 – 929.

235. Борщевский А.М., Скорчеллетти В.В., Куликова Г.А. Границы химической стойкости и границы скорости коррозии у сплавов медь-никель // Защита металлов. – 1977. – Т. 13, № 1. – С. 93 – 96.

236. Lee H.P., Nobe K. Electrodissolution kinetics of Cu-Ni (90/10) alloy in acidic chloride solutions // Abstr. “Corros. And Corros. Prot. Proc.” Int. Symp. – Pennington. – 1981. – P. 18 – 26.

237. Walton M.E., Brook P.A. The dissolution of Cu-Ni alloys in hydrochloric acid. I. Rotating disc electrode measurements // Corros. Sci. – 1977. – Vol. 17, № 4. – P. 317 – 328.

238. Walton M.E., Brook P.A. The dissolution of copper-nickel alloys in hydrochloric acid. II. Stationary electrode and impedance measurements // Corros. Sci. – 1977. – Vol. 17, № 7. – P. 593 – 602.

239. Kato C., Pickering H.W. A rotating disc study of the corrosion behavior of Cu-9,4Ni-1,7Fe alloy in air saturated aqueous NaCl solution // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 8. – P. 321 C.

240. Kato C., Pickering H.W. Effect of sulfide on the corrosion of Cu-9,4Ni-1,7Fe alloy in aqueous NaCl solution // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 8. – P. 321 C.

241. Махновецкая Н.А., Скорчеллетти В.В., Ожиганова Н.Н. Анодное поведение сплавов меди с никелем в 0,1 н. растворе серной кислоты // Защита металлов. – 1969. – Т. 5, № 2. – С. 215 – 216.

242. Данилова Е.А., Попова С.С. Коррозионное и электрохимическое поведение сплава железо-медь, электролитически осажденного на сталь в водных растворах // Тез. докл. IX Всерос. совещ. «Совершенствование технологии гальванич. покрытий». – Киров. – 1994. – С. 90.

243. Мампория Г.Ш., Агладзе Р.И. Анодное поведение сплавов системы железо-медь в нейтральном и щелочных растворах хлористого натрия // Изв. АН Груз. ССР. – 1981. – Т. 7, № 1. – С. 72 – 80.

244. Мампория Г.Ш., Гогичадзе Д.Л. Электрохимическое поведение некоторых сплавов системы никель-медь-железо // 1ая Груз. респ. конф. по электрохимии. – Тбилиси: Мецниереба. – 1977. – С. 89 – 91.

245. Гамбург И.Д., Молодов А.И. Кинетические закономерности быстрой первой стадии ионизации меди, индия, а также меди из сплавов CuAu // Тез. докл. 7 Всес. конф. по электрохимии. – Черновцы. – 1988. – С. 12 – 13.

246. Гамбург И.Д., Молодов А.И. Кинетические закономерности быстрой первой стадии ионизации меди из сплава медь-золото // Электрохимия. – 1990. Т. 26, № 9. – С. 1124 – 1125.

247. Кочергин В.П., Падерова Л.В., Ершова А.В. Электрохимическое растворение медносеребряного сплава в азотной кислоте в присутствии нитратов меди и серебра // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 1989. - № 6. – С. 61 – 65.

248. Карпенюк А.Н. Изучение структуры и свойств разбавленных твердых растворв систем Cu-Pd, Cu-Au и Cu-Pt: Автореф. дис… канд. хим. наук /Алма-Ата, 1969. – 20 с.

249. Сафронов П.П. Исследование ближнего порядка в твердых растворах систем Cu-Au и Ag-Au: Автореф. дис… канд. хим. наук. - М., 1978. – 19 с.

250. Jurczook P. Ätzen und Beizen von Eisen, Stahl, Aluminium und Leren Legierungen, Kupfer – und Leiterplattentechnologie, Metall – und Säurerückge-winnung //Jahrb. Oberflächentechn. – 1990. – Bd. 46. – S. 23 – 30.

251. Papapanayiotou D., Deligianni H., Alkire R.C. Effect of benzotriazole on the anisotropic electrolytic etching of copper // J. Electrochem. Soc.–1998. – Vol.145, № 9. – P. 3016 – 3023.

252. Заявка ДЕ 2942504А1 ФРГ, МКИ С 23 F 1/00, С 09 К 13/00. Ätzlösung zum Ätzen von Kupfer / H. Reith, J. Reith, A. Reitz. – Заявл. 20.10.79; Опубл. 30.04.81.

253. Jewitt T.S., Adams R.W. Cupric chloride: the alternative to ferric chloride ?// Prof. Print. – 1977. – Vol.21, № 3. – P. 9 – 12.

254. Ball F., Ketelhohn K. Fineline – Ätzen // Galvanotechnik. – 1993. – Bd. 84, № 2. – S. 582 – 588.

255. Georgiadou M., Alkire R. Modelling of copper etching in aerated chloride solutions // J. Appl. Electrochem. –1997. – Vol.28, № 2. – P. 127 – 134.

256. Заявка 1426643 Великобритания, МКИ С 23 F 1/00. Способ травления меди. –Опубл. 03.03.76.

257. Пат. 4007037 США, МКИ С 22 В 15/12. Composition and method for chemically etching copper elements/R.M. Lukes, J.C. Sellins. – Заявл. 09.07.75; Опубл. 08.02.77.

258. Исследование кислого травильного раствора на основе хлорида меди (II) / Н.Д.Кукушкина, В.Н. Крейцберг, А.Н. Петров, Л.К. Бобровский // Яросл. политехн. ин-т.–Ярославль, 1987.–12 с. – Рус. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 17.11.87, № 1256-хп.

259. Ryuji Ueda. Босеку гидзюцу // Corros. Eng. – 1989.– Vol. 38, № 4. – P. 231 – 237.

260. Пат.50-20950 Япония, МКИ С 09 К 13/00. Состав травильного растора для меди и ее сплавов / Оно Йосио. – Заявл. 24.02.70; Опубл. 18.07.75.

261. Заявка 53-30435 Япония, МКИ С 09 К 13/06. Раствор для травления меди и ее сплавов и сплавов железа / Фукуда Мандзи, Умино Масами. – Заявл. 02.09.76; Опубл. 22.03.78.

262. Водный раствор для размерного травления меди и ее сплавов: А.с. 2199187/02 СССР, МКИ С 09 К 13/06, С 23 F 1/04 / А.Б. Ситник, Л.И. Аскадский, Г.С. Дубков и др. - Опубл. 30.10.75.

263. Präzisionsätzen von Leiterplatten durch Vernendung von Benzotriazol als Flankepschutznuttel / A.F. Bogenschütz, U. Büttner, J.L. Jostan, A. Marten // Galvanotechnik. – 1978. – Bd. 68, № 11. – S. 960 – 971.

264. Заявка 2557269 ФРГ, МКИ С 23 F 1/00. Verfahren zum Aotzen von Kupfer oder Kupferlegierugner / U. Büttner, A. Geiβer, J.L. Jostan.– Заявл. 19.12.75; Опубл. 30.06.77.

265. Bogenschütz A.F., Jostan J.L., Mietz H. Verbesserung des Ätzfaktors durch Optimieruno der Arbeitsparameter beim Ätzen von Leiterplatten und Formteilen // Galvanotechnik. – 1979. – Bd. 70, № 2. – S. 133 – 143.

266. Раствор для химического травления металлов: А.с. 522282 СССР, МКИ С 23 F 1/00 / В.Н. Флеров, В.И. Кучеренко, В.И. Исаев, Г.П. Шульпин. – Заявл. 17.08.75; Опубл. 07.10.76.

267. Раствор для травления меди и ее сплавов: А.с. 922178 СССР, МКИ С 23 F 1/00, С 23 G 1/10 / Т.С. Ганженко, Л.И. Молвина, В.И. Кучеренко, И. В. Бодриков. –Опубл. 15.10.82.

268. Молвина Л.И., Ганженко Т.С., Кучеренко В.И. Травление меди в железохлоридном растворе на основе водноацетонитрильной смеси // Изв. вузов. Химия и хим. технол. –1986. - Т. 29, № 2. – С. 122 – 123.

269. Способ приготовления железомедно-хлоридного травильного раствора на основе водноацетонитрильной смеси: А.с. 1315523 СССР, МКИ С 23 F 1/00 / А.В.Кучеренко, А.Г. Атанасянц, Л.И. Молвина и др. – Заявл. 09.10.85; Опубл. 11.12.87.

270. Раствор для химического травления металлов: А.с. 2413321 СССР, МКИ С 09 К 13/06, С 23 F 1/00 / В.И. Исаев, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров. – Заявл. 18.10.76; Опубл. 05.04.78.

271. Пат. 110059 ГДР, МКИ С 23 F 1/02. Verfahren zur Stabilisierung der Ätztechnischen Eigenschaften von Eisen (III) – Chloridlösungen für die Tiefdrucklormenhers-tellung / R. Trauzeddel, G. Pfeil, W. König. – Заявл. 18.02.74; Опубл. 05.12.74.

272. Weis A. Äzen von Leiterplatten auf der Basis von Wasserstoffperoxid und Schweifelsäure // Galvanotechnik. – 1990. – Bd. 81, № 10. – S. 3669 – 3673.

273. Степаненко В.Г., Антонов С.П., Морозенко Э.С. и др. Кинетика растворения меди в перекисных электролитах и их оптимизация // Электродные процессы при электроосаждении и растворении металлов. – Киев, 1978. – С. 105 – 110.

274. Simpkins D.C. Hydrogen peroxide / sulphuric acid etching systems //Trans. Inst. Metal Finish. – 1979. – Vol. 57, № 1. – P. 11 – 14.

275. Пат.48-80646 Япония, МКИ С 23 F 1/00, Н 05 К 3/06. Раствор для травления меди / Иноуэ Хадзимэ, Андо Харуёси, Такано Мицуо. – Заявл. 20.07.73; Опубл. 01.02.80.

276. Lemke D. Modune Ätztechnik mit Peroxid βeizen fei der Herstellung von Leiterplatten. Verfahren, Anwendung und Recycling // Metalloberfläche. – 1982. – Bd. 36, № 3. – S. 112 – 113.

277. Elias M.L. Update on peroxide / sulfuric technology // Plat. And Surface Finish. – 1983. – Vol. 70, № 11. – P. 43 – 44.

278. Schönweitz T., Papp S., Horvat A. The possibility of stabilization of H_2SO_4 / H_2O_2 etching solution // VII Galvanotechn. Symp. – Budapest. – 1985. – P. 262 – 265.

279. Пат. 3756957 США, МКИ Н 05 К 1/00. Solutions for chemical dissolution treatment of metallic materials / Shiga Shoji. – Заявл. 15.03.71; Опубл. 04.09.73.

280. Пат. 3773577 США, МКИ С 23 F 1/02. Composition for etching copper with reduced sideways-etching /Y. Shibasaki, K. Oyama. – Заявл. 11.04.72; Опубл. 20.11.73.

281. Пат. 3597290 США, МКИ С 23 F 1/02, Н 05 К 3/06, С 09 К 3/00. Method for chemically dissolving metal / Akira Naito, Yukiya Masuda, Shigeo Osawa. – Заявл. 25.03.68; Опубл. 03.08.71.

282. Заявка 51-2737 Япония, МКИ С 23 F 1/10. Способ травления сплавов меди в кислотных растворах перекиси водорода / Китамура Кодзи.– Заявл. 14.01.76; Опубл. 20.07.77.

283. Пат. 47-70567 Япония, МКИ С 23 G 1/02. Травильные растворы, содержащие перекись водорода / Сига Сёдзи. – Заявл. 14.07.72; Опубл. 10.05.77.

284. Пат. 1455465 Великобритания, МКИ С 23 G 1/06. Solutions and processes for the treatment of metal surfaces / Shoji Shiga. – Заявл. 21.12.73; Опубл. 10.11.76.

285. Пат. 4158592 США, МКИ С 09 К 13/06, С 23 F 1/00. Dissolution of metal utilizing a H_2O_2 – surfuric acid solution catalyzed with ketone compounds / P.D. Readio, J.L.H. Allan. – Заявл. 08.11.77; Опубл. 19.06.79.

286. Пат. 1455464 Великобритания, МКИ С 23 G 1/06, С 09 К 13/00, С 23 F 1/00. Solutions and processes for the treatment of metal surfaces / E. Furukawa. – Заявл. 22.12.72; Опубл. 21.12.73.

287. Пат. 1449525 Великобритания, МКИ С 01 В 15/02, С 23 G

1/10. Method of stabilizing acid aqueous solutions of hydrogen peroxide / K. Kushibe. – Заявл. 21.08.74; Опубл. 15.09.76.

288. Травильный раствор для печатных плат: А.с. 2479949 СССР, МКИ С 09 К 13/04, Н 05 К 3/06 / Э.П. Шаркин, Л.В. Демченко, В.В. Руденко, Б.С. Камапац. – Заявл. 25.04.77; Опубл. 27.04.80.

289. Пат. 50-2382 Япония, МКИ С 09 К 13/06. Химическое травление меди и ее сплавов / Найто Акира, Масуда Юкия, Одзава Сигэо, Като Рёдзо. – Заявл. 31.03.67; Опубл. 25.01.75.

290. Пат. 3293093 США, МКИ С 09 К 13/06. Dissolution of metal with acidified hydrogen peroxide and use as copper etchant in manufacture of printed circuits / H.F. Jones. – Заявл. 30.12.63; Опубл. 20.12.66.

291. Пат. 1197580 Великобритания, МКИ С 23 F 1/00. Process for dissolving metals / K. Dickinson. – Заявл. 21.10.68; Опубл. 08.07.70.

292. Пат. 4158593 США, МКИ С 09 К 13/06, С 23 F 1/00. Dissolution of metal utilizing a H_2O_2 – surfuric acid solution catalyzed with selenium compounds / J.L.H. Allan, P.D. Readio. – Заявл. 08.11.77; Опубл. 19.06.79.

293. Пат. 849575 США, МКИ С 23 F 1/00. Dissolution of metal utilizing a H_2O_2 – H_2SO_4 solution catalyzed with hydroxy substituted cycloparafins / M.L. Elias, P.D.Readio. – Заявл. 08.11.77; Опубл. 13.11.79.

294. Пат. 4236957 США, МКИ С 09 К 13/06, С 23 F 1/00. Dissolution of metal utilizing an aqueous H_2SO_4 - H_2O_2 – mercapto containing heterocyclic nitrogen etchant / S.P.Valayil, M.L. Elias. – Заявл. 25.06.79; Опубл. 02.12.80.

295. Пат. 4130454 США, МКИ С 23 F 1/02. Etchant and process of etching with the same / O.B. Dutkewych, C.A. Gaputis, M. Gulla, L.R . Levy. – Заявл. 30.09.77; Опубл. 19.12.78.

296. Пат. 4144119 США, МКИ С 23 F 1/02. Etchant and process / O.B. Dutkewych, C.A. Gaputis, M. Gulla, L.R. Levy. – Заявл. 30.09.77; Опубл. 13.03.79.

297. Luke D.A. Etching of copper with sulphuric acid / hydrogen peroxide solutions // Trans. Inst. Metal Finish. – 1984. – Vol. 62, № 3. – P. 81 – 87.

298. Ананиашвили Н.Ш. Усовершенствование медно -

аммиачного травильного раствора // Тез. докл. VI Всес. конф. молодых ученых и спец. по физич. химии («Физхимия 90»). – Т. 2. – М. – 1990. – С. 5 – 6.

299. Заявка 2625869 ФРГ, МКИ С 23 F 1/00. Wäβrige ammonia – kalische. Atzlösung zum Ätzen von Kupfer und Kupferlegierungen / E. Konstantouros, R. Bienwald. – Заявл. 09.06.76; Опубл. 22.12.77.

300. Пат. 4319955 США, МКИ В 44 С 1/22, С 23 F 1/00. Ammoniacal alkaline cupric etchant solution for and method of reducing etchant undercut / K.J. Murski, A. Philip. – Заявл. 05.11.80; Опубл. 16.03.82.

301. Пат. 3919100 США, МКИ С 09 К 13/00. Alkaline etchant. - Опубл. 05.11.75.

302. Исследование медно-аммиачного травильного раствора на основе сульфата меди / А.Н. Петров, В.Н. Крейцберг, Н.Д. Кукушкина, Л.К. Бобровский // Яросл. политехн. ин-т. – Ярославль, 1983. – 7 с. – Рус. - Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 07.04.83, № 533-хп.

303. Пат. 1256209 Великобритания, МКИ С 23 F 1/00. Ammoniacal etching solution. – Заявл. 18.06.69; Опубл. 06.05.70.

304. Пат. 3650957 США, МКИ С 09 К 3/00, С 23 F 1/00. Etchant for cupreous metals / C.R. Shipley, M. Gulla. – Заявл. 24.07.70; Опубл. 21.03.72.

305. Пат. 3650959 США, МКИ С 09 К 3/00, С 23 F 1/00. Etchant for cupreous metals / C.R. Shipley, O.B. Dutkewych. – Заявл. 24.07.70; Опубл. 21.03.72.

306. Исследование процесса травления меди с печатных плат в водно-органических растворах / В.Н. Крейцберг, А.Н. Петров, Л.К. Бобровский, Н.Д. Кукушкина // Яросл. политехн. ин-т. – Ярославль, 1985. – 9 с. – Рус. - Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 27.11.85, № 1141-хп.

307. О влиянии добавок различных щелочей на травильные характеристики медно-аммиачных растворов / Т.В. Сазонтьева, Л.Н. Сигал, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1979. – Т. 22, № 11. – С. 1367 – 1369.

308. Раствор для травления меди: А.с. 910845 СССР, МКИ С 23 F 1/04 / В.И.Шумилов, В.И. Кучеренко, Г.В. Королев и др. – Заявл. 15.02.77; Опубл. 07.03.82.

309. Пат. 3231503 США, МКИ C 23 F 1/02. Ammoniacal aqueous solution containing sodium chlorite and used for dissolving metals / E. Leme. – Заявл. 30.06.64; Опубл. 25.01.66.

310. Пат. 3844857 США, МКИ C 23 F 1/02. Automatic process of etching copper circuits with an aqueous ammoniacal solution containing a salt of a chloroxy acid / J. Shu-Chi Chiang. – Заявл. 30.10.72; Опубл. 29.10.74.

311. Пат. 3717521 США, МКИ C 23 G 1/18. Solution and method for dissolving copper / L.J. Slominski, A. Landau, A.J. Siegmund. – Заявл. 22.02.72; Опубл. 20.02.73.

312. Пат. 3936332 США, МКИ C 23 F 1/00; C 09 K 13/06. Copper and copper alloy etching solutions and process / A. Matsumoto, K. Itani. – Заявл. 30.09.74; Опубл. 03.02.76.

313. Пат. 4110237 США, МКИ C 09 K 13/04. Compositions containing a diazine and a halogen compound for catalyzing copper etching solutions / A. Matsumoto, K. Itani. – Заявл. 28.06.77; Опубл. 29.08.78.

314. Пат. 3939089 США, МКИ C 09 K 13/ 06, C 23 F 1/00. Etching solutions for copper and copper alloys and etching process using the same / A. Matsumoto, K. Itani. – Заявл. 30.09.74; Опубл. 17.02.76.

315. Пат. 4725374 США, МКИ C 09 K 13/ 04, C 23 F 1/00. Process and apparatus for etching copper base materials / M.J. Pryor, H.J. Brock. – Заявл. 12.01.87; Опубл. 16.02.88.

316. Изучение условий обезвреживания отработанных медьсодержащих растворов с формированием осадка оксида меди / А.М. Сентищев, Б.А. Бовыкин, В.И. Кошутин, П.Н. Цыбулев // Запорож. индустр. ин-т. – Запорожье, 1987. – 13 с. – Рус. – Деп. в УкрНИИНТИ 20.02.87, № 824 – Ук.

317. Заявка 3225277 ФРГ, МКИ C 01 G 3/06. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxychlorid / G. Dummer, W. Mack, R. Römer, R. Straβer. – Заявл. 06.07.82; Опубл. 19.01.84.

318. Пат. 128420 ПНР, МКИ C 01 G 3/06. Sposob wyt warzania tlenochlorku miedziowego / H. Synowiec, A. Wojciechowski, T. Fatyga. – Заявл. 12.03.81; Опубл. 30.01.86.

319. Способ получения хлорокиси Cu (II): А.с.1480311 СССР / В.И. Ларин, А.М.Агальцов, С.Д. Горобец и др. – Заявл. 15.06.87; Опубл. 15.01.89.

320. Пат. 211А Украина, МКИ С 01 G 3/06. Способ получения хлороксида двухвалентной меди / М.А. Добриян, С.Д. Горобец, В .И. Ларин. – Заявл. 28.03.94; Опубл. 25.12.97.

321. Пат. 54-12102 Япония, МКИ С 23 F 1/00. Обработка отработанных растворов $FeCl_3$ после травления меди / Кацура Тэцуо, Кимура Тосимунэ. – Заявл. 29.10.74; Опубл. 19.05.79.

322. Пат. 4329210 США, МКИ С 25 С 1/12. Method of regenerating etchant and recovering etched metal / V. Merchant, S.R. Henriksen, R.W. Boucher, J.J. Dodd. – Заявл. 28.03.80; Опубл. 11.05.82.

323. Карелин Я.А., Якубовский Е.П. Очистка сточных вод щелочного травления печатных плат // Водоснабж. и сан. техн. – 1985. - № 11. – С. 5 – 7.

324. Law H.H.,Tierney V. Direct recycling of copper from etching to plating //Plat and Surface Finish. – 1987. – Vol. 74, № 4. – P. 74 – 77.

325. Гилене О., Шалкаускас М. Травление печатных плат в сернокислых перекись водорода содержащих растворах // Тез. докл. научно-техн. семин. «Решение экол. проблем гальван. пр-в. Мало- и безотход. технол. Ресурсосбережение». – С. – Петербург. – 1992. – С. 21 – 22.

326. Заявка 58-84975 Япония, МКИ С 23 F 1/00. Регенерирование раствора для химической обработки поверхности меди / Осида Ютака, Сако Тэцуо. – Заявл. 16.11.81; Опубл. 21.05.83.

327. Пат. 4395302 США, МКИ С 23 F 1/00; В 44 С 1/22, С 03 С 15/00. Metal dissolution process using H_2O_2 – H_2SO_4 etchant / C. Courduvelis. – Заявл. 10.12.81; Опубл. 26.07.83.

328. Пат. 4880495 США, МКИ С 09 К 13/06, С 23 F 1/00. Regeneration of copper etch bath / K.F. Petraitis, W.W. Baldauf. – Заявл. 13.04.87; Опубл. 14.11.89.

329. Венгрис Т.А., Чернявский Ч.Ф. Регенерация пероксидного раствора химического полирования латуни при помощи катионита КУ-2-8 // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 483 – 485.

330. Пат. 4880495 США, МКИ С 09 К 13/06, С 23 F 1/00. Regeneration of copper etch bath / K.F. Petraitis, W.W. Baldauf. – Заявл. 13.04.87; Щербаков С.И. Процесс травления в производстве печатных плат //Тр. ВНИИ Электромех. – 1979. - № 58. – С. 80-85.

331. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный

анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – Т. 2. – 1206 с.

332. Родина Е.П., Житомирский А.Н., Набиванец Б.И. Определение примесей меди (I) и железа (III) в растворе хлорида меди (II) // Зав. лаборатория.– 1991. - № 3. – С. 60 – 61.

333. Гершунс А.Л., Верезубова А.А, Толстых Ж.А. Фотоколориметрическое определение меди с помощью 2, 2' – бицинхониновой кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1961. – Т. 4, № 1. – С. 25 – 27.

334. Файгль Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 390 с.

335. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1976. – 392 с.

336. 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.

337. Powder Diffraction File. Pennsylwania, 1977.

338. Бугаевский А.А. Новый проекционный метод расчета равновесного состава растворов // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 274, № 1. – С. 94 – 96.

339. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Применение метода Уайта для расчета равновесного состава растворов // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 357 – 361.

340. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Расчет констант комплексообразования по данным спектрофотометрии на персональных ЭВМ // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 350 – 356.

341. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1969. – 248 с.

342. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 222 с.

343. 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.

344. Влияние природы аниона на ионизацию меди в водных растворах/ Д.Н. Грицан, Э.Б.Хоботова, В.И. Ларин, С.Д. Горобец //

Харьк. гос. ун-тет. – Харьков, 1985. – 31 с. – Рус. – Деп. в УкрНИИНТИ 11.10.1985, № 2507-85 Деп.

345. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Каталитическая активность меднохлоридных комплексов и механизм ионизации меди в их присутствии / Харьк. гос. ун-тет. – Харьков, 1988. – 41 с. – Рус. – Деп. в УкрНИИНТИ 31.08.1988, № 2153-Ук88.

346. Влияние хлорид-иона на растворение меди / В.И. Ларин, С.Д. Горобец, Э.Б.Хоботова, Н.И. Егоркин // Вестн. Харьк. ун-та. – 1989. - № 340. – С. 55 – 58.

347. 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.

348. Яцимирский К.Б., Тихонова Л.П. Катализ в аналитической химии. – М.: Наука, 1970. – 102 с.

349. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Механизм растворения меди в присутствии каталитически активных комплексов меди (II) // Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, № 2. – С. 146 – 156.

350. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. Влияние природы лигандов в комплексах меди (II) на скорость растворения меди в аммиачных растворах ее солей // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 10. – С. 2181 – 2185.

351. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. Роль комплексообразования при растворении меди в аммиачных растворах $CuCl_2$ в присутствии кислорода //Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1990. – Т. 33, № 10. – С. 63 – 67.

352. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

353. Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. Равновесия замещения Cl^- на аммиак, этилендиамин, диэтилентриамин в комплексе $AuCl_4^-$ в водном растворе // Журн. неорг. химии. – 2000. – Т. 45, № 3. – С. 425 – 430.

354. Усиление каталитического действия хлорида меди (II) на процесс растворения меди в присутствии ионов железа (III) / Э.Б. Хоботова, О.Т. Николов, Ю.В. Холин, С.Д. Горобец // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 3. – С. 552 – 556.

355. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. – М.: Высш. шк., 1971. – 416 с.

356. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шарифулина И.И. Анодное поведение меди в кислых метанольных растворах // Журн. прик. химии. – 1976. – Т. 49, № 11. – С. 2417 – 2420.

357. Brinzoi V., Sternberg S. Comportarea la polarizare a cuprului in solutii de alcohol metilic si acid clorhidric // Rev. Chim. (RSR). – 1983. – Vol. 34, № 1. – P. 48 – 51.

358. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Ларин В.И. Влияние некоторых органических веществ на травление меди // Защита металлов. – 1987. – Т. 23, № 6. – С. 980 – 982.

359. Ларин В.И., Горобец С.Д., Хоботова Э.Б. Изучение ионизации меди в водно-органических растворах $CuCl_2$ // Тез. докл. Всес. научн. Конф. «Кислотно-основные равновесия и сольватация в неводных средах».–Харьков.– 1987.– С.123.

360. Горобец С.Д., Хоботова Э.Б., Ларин В.И. Травление меди растворами $CuCl_2$ в присутствии органического компонента / Харьк. гос. ун-тет. – Харьков, 1987. – 11 с. – Рус. – Деп. в УкрНИИНТИ 17.04.87, № 1253-Ук87.

361. Горобец С.Д., Ларин В.И., Хоботова Э.Б. Механизм совместного влияния хлорид-иона и некоторых органических растворителей на ионизацию меди // Тез. докл. IV обл. межотраслевой научно-технич. конф. «Теория и практика защиты металлов от коррозии». – Куйбышев. – 1988. – С. 27 – 28.

362. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Горобец С.Д. Водноорганические травильные растворы производства печатных плат// Тез. докл. зональной конф. «Прогрессивная технология изготовления печатных плат». – Пенза. – 1989. – С. 23.

363. Photochemical breakdown of aceton on copper / S.V. Kagwade, C.R. Clayton, D.Chidambaram, G.P. Halada // Electrochim. Acta. – 2001. – Vol. 46, № 15. – P. 2337 – 2342.

364. Шэфер В., Дубинин А.Г. Анодное поведение меди в различных растворителях в присутствии хлорид-ионов // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 333 – 338.

365. Datta D. Two-step electron transfer and disproportionation of simple Cu^+ - ion // Indian J. Chem. – 1987. – Vol. A 26, № 7. – P. 605 – 606.

366. Эстебесов С.А., Молодов А.И. Переход из одно- в двухэлектронный механизм ионизации меди при ее анодном растворении в водно-ацетонитрильных смесях // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 510 – 514.

367. Федаш В.П., Герасютина Л.И., Батурина Е.Я. Анодное поведение меди в неводных растворах / Днепропетр. гос. ун-т. – Днепропетровск, 1988. – 6 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 11.11.88, № 1106-хп88.

368. Datta D., Chakravorty A. Redox pattern in a group of copper (II) dimers: comments on equipotential Cu_2^{II} – $Cu^{II}Cu^{I}$ and $Cu^{II}Cu^{I}$ – Cu_2^{I} couples // Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci. – 1981. – Vol.90, № 1. – P. 1 – 4.

369. Pandey R.N., Srivastava A.K., Bapat M.G. Behavio ur of some copper (II) salts in propylene carbonate. Standard electrode potential of the Cu^{2+}/Cu system at 25 ºC // J. Electroanal. Chem. – 1988. – Vol. 245, № 1-2. – P. 123 – 130.

370. Benari M.D., Hefter G.T. Electrochemical characteristics of the copper (II)/copper (I) redox couple in dimethylsulfoxide solutions // Austral. J. Chem. – 1990. – Vol. 43, № 11. – P. 1791 – 1801.

371. Изучение окислительно-восстановительных систем Cu (II) – Cu (I) и Fe (III) – Fe (II) в смешанных водно-органических растворителях / В.Г. Крунчак, Т.И. Львова, К.Д. Ширко, М.Б. Бизунок // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 6. – С. 1243 – 1246.

372. Benari M.D., Hefter G.T. Electrochemical characteristics of the iron (III)/iron (II) system in dimethylsulfoxide solutions // Electrochim. Acta. – 1991. – Vol. 36, № 3-4. – P. 471 – 477.

373. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Свашенко В.В. Улучшение характеристик травильных растворов меди на основе $CuCl_2$ в присутствии органических аминов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 5, № 2. – С. 53 – 57.

374. Khobotova E.B., Larin V.I., Svashenko V.V. The influence of organic amines on copper etching process // Abstr. VII Internat. Conf. “The problems of solvation and complex formation in solutions”. – Ivanovo. – 1998. – P. 338.

375. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Жмырова Л.В. Влияние аминов на кинетику анодной ионизации меди в этиленгликолевых

растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1988. – Т. 31, № 3. – С. 73 – 75.

376. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 223 с.

377. Кокозей В.Н., Бабич О.А., Павленко В.А. Взаимодействие медного порошка с неводными растворами хлорида метиламмония // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39, № 6. – С. 938 – 942.

378. Васильева О.Ю., Кокозей В.Н. Электрохимическое поведение металлической меди в неводных растворах солей аммония // Укр. хим. журн. – 1993. – Т. 59, № 2. – С. 176 – 179.

379. Ord J.L., Desmet D.J., Huang Z.Q. An ellipsometric study of the anodic oxidation of copper in pH 12 sodium carbonate // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134, № 4. – P. 826 – 832.

380. Исследование импеданса медного электрода в растворах хлорной меди / В.В.Исаев, Ю.А. Шмелев, В.И. Кучеренко и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1977. – Т. 20, № 8. – С. 1247 – 1249.

381. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 464 с.

382. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Механизм анодного растворения меди в растворах хлорида железа (III) // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64, № 4. – С. 785–789.

383. Фотоэлектрохимические свойства электрода медь/ оксиды меди при импульсном возбуждении / А.В. Городыский, В.С. Кублановский, Г.Я. Колбасов и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1989. - № 1. – С. 35 – 38.

384. Герурикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. – М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1960. – 564 с.

385. Копецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых материалах. – М.: Наука, 1987. – 158 с.

386. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.

387. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Филатов К.В. Влияние проводимости оксидов меди на их электровосстановление в

апротонных электролитах // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 8. – С. 841 – 843.

388. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. Диффузия ионов железа (III) по границам зерен поликристаллического хлорида меди (I) // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 11. – С. 1808 – 1811.

389. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. Свойства пассивирующих слоев на меди в травильных растворах различного состава // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 610 – 615.

390. Красноперова А.П., Хоботова Э.Б. Модификация свойств пассивирующих слоев на меди в травильных хлорид-содержащих растворах // Тез. докл. I Укр. электрохимич. съезда. – К. – 1995. – С. 112.

391. Гегузин Я.Е. Макроскопические дефекты в металлах. – М.: Металлургиздат, 1962. – 252 с.

392. Model studies of passive metal electrodes / T. Hurlen, C. Simon, W. Wilhelmsen and al. // Electrochim. Acta. – 1989. – Vol. 34, № 4. – P. 519 – 524.

393. Belluci F., Farina C.A., Faita G. Effect of water content on the corrosion behaviour of Ni in methanol (MeOH) solutions // Electrochim. Acta. – 1981. – Vol. 26, № 6. – P. 713 – 733.

394. MacLeod I.D., Parker A.J., Singh P. Electrochemistry of copper in aqueous acetonitrile // J. Solut. Chem. – 1981. – Vol. 10, № 11. – P. 757 – 774.

395. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добриян М.А., Даценко В.В. Электрохимическое поведение латуни Л-62 в растворах различного состава // Вісник Харк. нац. ун-ту. – 2002. - № 532. – С. 183 - 188.

396. Коррозионное и анодное поведение сплавов Cu – Ni / Э.Б. Хоботова, В.И.Ларин, В.В. Даценко, М.А. Добриян // Укр. химич. журн. – 2002. – Т. 68, № 5. – С. 32 - 35.

397. Электрохимические свойства некоторых сплавов на медной основе в растворах хлоридов / В.В. Скорчеллетти, И.А. Махновецкая, А.В. Бакулин, Г.В.Шевченко // Журн. прикл. химии. – 1967. – Т. 40, № 10. – С. 2263 – 2267.

398. The electrodissolution of copper – nickel alloys / J.O. Bockris, B.T. Rubin, A. Despic, B. Lovrecek // Electrochim. Acta. – 1972. – Vol. 17, № 5. – P. 973 – 999.

399. Lee H.P., Nobe K. Rotating ring-disk electrode studies of Cu-

Ni alloy electrodissolution in acidic chloride solutions. I. A commercial Cu-Ni (90/10) alloy // J. Electrochem. Soc. – 1984. – Vol. 131, № 6. – P. 1236 – 1243.

400. Лепешинская В.Н., Скорчеллетти В.В., Монастырев В.П. Исследование изменения поверхностного состава сплавов системы Cu – Ni под влиянием агрессивной среды методом измерения работы выхода // Журн. прикл. химии. – 1965. – Т. 38, № 7. – С. 1556 – 1562.

401. Хоботова Э.Б. Совершенствование процесса химического травления меди в производстве печатных плат // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т. 1, № 1 – 2. – С. 64 – 69.

402. Пат. 1807089 Российская Федерация, МКИ С 23 F 1/18, С 23 F 1/02. Раствор для химического травления меди / Э.Б. Хобото ва. - № 4853634/26; Заявл. 23.07.90; Опубл. 07.04.93, Бюл. № 13. – 4 с.

403. Раствор для травления изделий из меди: А.с. 1330208 СССР, МКИ С 23 F 1/18/ Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, В.И. Ларин, Д.Н. Грицан (СССР). - № 3875303 /31-02; Заявлено 01.04.85; Опубл. 15.08.87, Бюл. № 30. – 3 с.

404. Раствор для травления изделий из меди: А.с. 1341243 СССР, МКИ С 23 F 1/18 / Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, В.И. Ларин, Д.Н. Грицан (СССР). - № 3875345 /31-02; Заявлено 01.04.85; Опубл. 30.09.87, Бюл. № 36. – 3 с.

405. Хоботова Э.Б. Зависимость характеристик травления меди от состава растворов на основе пероксодисульфата аммония // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 22, № 11. – С. 1919 – 1921.

406. Хоботова Э.Б. Изменение характеристик травления меди в зависимости от состава раствора на основе пероксодисульфата аммония // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2000. – Т. 8, № 2. – С. 43 – 45.

407. Пат. 193255 Швеция, МКИ С 23 F 1/18. Sätt att upplössa metallisk koppar / P.H. Margulies, J.I. Kressbach, H.J. Wehrfritz. - Заявл. 18.06.59; Опубл. 08.12.64.

408. Пат. 36396 А Україна, МКІ С 23 F 1/00. Спосіб обробки відпрацьованих аміачних розчинів травлення міді / Е.Б. Хоботова, В.І. Ларін, В.В. Даценко, О.Г.Юрченко, Т.В. Шиленко (Україна). - № 99126811; Заявл. 14.12.1999; Опубл. 16.04.2001, Бюл. № 3. – 4 с.

409. Пат. 2013467 Российская Федерация, МКИ С 23 F 1/46.

Способ обработки отработанного медно-аммиачного раствора для травления меди / Э.Б. Хоботова (Украина). - № 4919548/26; Заявл. 18.03.91; Опубл. 30.05.94, Бюл. № 10. – 12 с.

410. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. – М.: Химия, 1981. – 183 с.

411. Пат. 2010889 Российская Федерация, МКИ С 23 G 1/36. Способ регенерации аммиачных медьсодержащих растворов / Э.Б. Хоботова, В.М. Зареченский, Н.А. Абманова (Украина). - № 4811841/26; Заявл. 09.04.90; Опубл. 15.04.94, Бюл. №7 . – 7 с.

412. Хоботова Э.Б., Зареченский В.М. Регенерация промывных аммиачных медьсодержащих растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 5, № 3. – С. 43 – 49.

413. Регенерация аммиачных растворов с использованием волокнистого сорбента / Э.Б. Хоботова, В.М. Зареченский, В.В. Свашенко, В.И. Ларин // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье. Сб. научн. трудов ХГПУ. – 1998. – Вып. 6, ч. 3. – С. 211 – 214.

414. Хоботова Э.Б., Абманова Н.А., Зареченский В.М. Использование ионита ВИОН АН-3 для регенерации промывных вод производства печатных плат //Тез. докл. VII Всес. конф. «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитич. химии». – Воронеж. – 1991. – С. 407.

415. ИК-спектроскопическое исследование комплексообразования ионов меди и кобальта с волокнистым полиамфолитом ВИОН АН-3 / В.М. Зареченский, Ю.М. Хорошевский, М.П. Зверев и др. // Тез. докл. XII Всес. совещ. «Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений». – Минск. – 1989. – С. 104.

416. Потенциометрическое исследование кислотно-основных, комплексообразующих и сорбционных свойств волокнистого сорбента ВИОН АН-3 / В.М. Зареченский, Ю.М. Хорошевский, С.М. Игнатова и др. // Тез. докл. III Всес. конф. по электрохимич. методам анализа. – Томск. – 1989. – С. 317 – 318.

417. Очистка медьсодержащих сточных вод хемосорбционными волокнами ВИОН/ Э.Б. Хоботова, В.М. Зареченский, Н.А. Абманова, Е.Ю. Кущенко //Журн. прикл. химии.

– 1992. – Т. 65, № 11. – С. 2595 – 2597.

418. Способ травления и регенерации травильных растворов: А.с. 827598 СССР, МКИ С 23 G 1/36, С 25 F 7/02 / Л.П. Богачева, Г.И. Захватов. – Заявл. 01.12.78; Опубл. 07.05.81.

419. Пат. 211129 ГДР, МКИ С 23 G 1/36, С 25 С 1/12. Kreislauf – verfahren zum Beizen von Kupfer und Kupferlegi erunge / H. Matschiner, W. Thiele, K. Wildner, F. Steffen. – Заявл. 05.11.82; Опубл. 04.07.84.

420. Balazs G.B., Cooper J.F., Shell T.E. Effect of trace additives on the efficiency of peroxydisulfate regeneration // J.Appl. Electrochem.– 1999.– Vol. 29, № 3. – P. 285–292.

421. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. Переработка персульфатного раствора травления меди // Хим. промышленность. – 1995. - № 9. – С. 37 – 39.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица А.1

Константы устойчивости хлоридных комплексов меди (II) ($CuCl_j^{2-j}$): α – ступенчатая константа устойчивости; β – общая константа устойчивости

lg α_1	lg α_2	lg α_3	lg α_4	lg β_i	*I*, моль·л$^{-1}$	Литература
9,6	0,51	0,72	0,28	lgβ_4=1,0± 0,5	0,691 (20ºC)	[1]
lg β_1=0,96	lg β_2=0,29	lg β_3=0,01	-	-	≤ 2,8 (HCl)	[2]
lg β_1=0,9	lg β_2=0,3	-	-	-	≤2,8 (NaCl)	[2]
0,1	- 0,64	- 0,14	- 0,55	lg β_4= - 0,16	-	[3]
1,0	0,4	0,06	0,01	-	[H^+]= 0,019-11,42 (25ºC)	[4]
0,09	-	-	-	-	0,5 (25ºC)	[5]
- 0,06	-	-	-	-	1,0 (25ºC)	[5]
0,4	-	-	-	-	0,4 (25ºC)	[5]
lg β_1=0,98	lg β_2=0,69	lg β_3=0,55	lg β_4= 0	-	0,69	[6]
β_1=4,0	β_2 = 4,7	β_3 = 1,96	β_4 = 0,23	-	5,0	[10]
$\beta_1 \leq 1$	β_2 = 0,1-0,4	β_3 = 0,02-0,06	β_4=0,003-0,01	-	-	[38]

Таблица А.2

Константы устойчивости хлоридных комплексов меди (I) ($Cu_i Cl_j^{2-j}$), определенные при условиях: [3] – 10^{-4} – 2,0 моль·л$^{-1}$ HCl; [5] – *I* = 0 (25 °C); [17] – 2,2 моль·л$^{-1}$ NH_4Cl; [21] – (0,1 – 3,3) моль·л$^{-1}$ NaCl (20 °C); [22] – (0,5 – 6,0) моль·л$^{-1}$ NaCl (pH 9)

Комплекс	Константа устойчивости (β)	Литература
1	2	3
CuCl	$\lg \beta_1 = 3,1$	[22]
- « -	$\lg \beta_1 = 2,7$	[5]
$CuCl_2^-$	$\lg \beta_2 = 5,35$	[3]
- “ -	$\lg \beta_2 = 5,5$	[5]
- “ -	$1,1 \cdot 10^6$	[17]
- “ -	$\lg \beta_2 = 4,71$	[21]
- “ -	$\lg \beta_2 = 2,32$	[22]
$CuCl_3^{2-}$	$\lg \beta_3 = 5,7$	[5]
- “ -	$9,6 \cdot 10^5$	[17]
- “ -	$\lg \beta_3 = 4,97$	[21]
$CuCl_4^{3-}$	$\lg \beta_4 = 5,6$	[3]
- “ -	$4,0 \cdot 10^5$	[17]
$Cu_2Cl_3^-$	$2,0 \cdot 10^{12}$	[17]
$Cu_2Cl_4^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	[17]
- “ -	$\lg \beta_{24} = 13,1$	[5]
$Cu_2Cl_5^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	[17]
$Cu_2Cl_6^{4-}$	$\lg \beta_{26} = 11,7$	[3]
$Cu_3Cl_4^-$	$3,6 \cdot 10^{18}$	[17]
$Cu_3Cl_5^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{18}$	[17]
$Cu_3Cl_6^{3-}$	$2,3 \cdot 10^{18}$	[17]
$Cu_3Cl_7^{4-}$	$\lg \beta_{37} = 18,3$	[3]
- “ -	$1,8 \cdot 10^{18}$	[17]
$Cu_4Cl_5^-$	$2,0 \cdot 10^{25}$	[17]
$Cu_4Cl_6^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{25}$	[17]
$Cu_4Cl_7^{3-}$	$5,0 \cdot 10^{24}$	[17]
$Cu_4Cl_8^{4-}$	$5,0 \cdot 10^{24}$	[17]

Продолжение таблицы А.2

1	2	3
$Cu_5Cl_6^-$	$1{,}0 \cdot 10^{32}$	[17]
$Cu_5Cl_7^{2-}$	$5{,}0 \cdot 10^{31}$	[17]
$Cu_5Cl_8^{3-}$	$3{,}0 \cdot 10^{31}$	[17]
$Cu_5Cl_9^{4-}$	$2{,}0 \cdot 10^{31}$	[17]

Таблица А.3

Константы устойчивости галогенидных комплексов меди (I)

Комплекс	lg β	Условия	Литература
CuBr	- 8,3	I = 0; 25 ºС	[5]
$CuBr_2^-$	7,0	-	[3]
- " -	5,9	I = 0; 25 ºС	[5]
$CuBr_3^{2-}$	6,28	I = 2,0	[3]
CuI_2^-	9,1	-	[3]
CuI_3^{2-}	lg α_3 = 0,3	-	[3]
CuI_4^{3-}	9,7; lg α_4 = 0,3	-	[3]
$CuICl^-$	9,5	-	[3]
$CuIBr^-$	9,9	-	[3]

Таблица А.4

Константы устойчивости комплексов железа (III) и (II)

Комплекс	Константа устойчивости	Условия	Литература
$FeCl^{2+}$	$\lg \beta_1 = 0{,}63$	I = 1,0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\lg \beta_1 = 1{,}48$	I = 0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\beta_1 = 4{,}2$	1 М HCl	[29]
$FeCl_2^+$	$\lg \beta_2 = 0{,}75$	I = 1,0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\lg \beta_2 = 2{,}13$	I = 0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\alpha_2 = 1{,}3$	1 М HCl	[29]
$FeCl_3$	$\lg \beta_3 = -0{,}7$	I = 1,0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\alpha_3 = 0{,}04$	1 М HCl	[29]
$FeCl_4^-$	$\alpha_4 = 0{,}0078$	I = 0	[29]
$FeOH^{2+}$	$\lg \beta_{11} = 11{,}09$	I = 1,0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\lg \beta_{11} = 11{,}81$	I = 0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\lg \beta_{11} = 3{,}21$	1,0 М KCl	[35]
$Fe(OH)_2^+$	$\lg \beta_{12} = 21{,}9$	I = 1,0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\lg \beta_{12} = 22{,}3$	I = 0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\lg \beta_{12} = 6{,}73$	1,0 М KCl	[35]
$Fe_2(OH)_2^{4+}$	$\lg \beta_{22} = 4{,}09$	1,0 М KCl	[35]
$Fe_3(OH)_4^{5+}$	$\lg \beta_{34} = 7{,}58$	1,0 М KCl	[35]
$FeOH^+$	$\lg \beta_{11} = 4{,}3$	I = 1,0 (25 ºС)	[5]
- " -	$\lg \beta_{11} = 4{,}5$	I = 0 (25 ºС)	[5]
$Fe(OH)_2$	$\lg \beta_{12} = 7{,}4$	I = 0 (25 ºС)	[5]
$Fe(OH)_3^-$	$\lg \beta_{13} = 10{,}0$	I = 0 (25 ºС)	[5]
$Fe(OH)_4^{2-}$	$\lg \beta_{14} = 9{,}6$	I = 0 (25 ºС)	[5]

Таблица А.5

Константы устойчивости аммиакатных комплексов меди (II) и меди (I) ($Cu(NH_3)_i^{2+}$ и $Cu(NH_3)_i^{+}$)

Комплекс	lg β_i	Условия	Литература
$CuNH_3^{2+}$	4,24	I = 0,5 (25 ºC)	[5]
- " -	4,12	I = 1,0 (25 ºC)	[5]
- " -	4,04	I = 0 (25 ºC)	[5]
- " -	4,04	I = 0,5 (25 ºC)	[39]
- " -	4,31	2H NH_4NO_3 (18 ºC)	[40]
$Cu(NH_3)_2^{2+}$	7,83	I = 0,5 (25 ºC)	[5]
- " -	7,63	I = 1,0 (25 ºC)	[5]
- " -	7,47	I = 0 (25 ºC)	[5]
- " -	7,56	I = 0,5 (25 ºC)	[39]
- " -	7,98	2H NH_4NO_3 (18 ºC)	[40]
$Cu(NH_3)_3^{2+}$	10,8	I = 0,5 (25 ºC)	[5]
- " -	10,51	I = 1,0 (25 ºC)	[5]
- " -	10,27	I = 0 (25 ºC)	[5]
- " -	10,39	I = 0,5 (25 ºC)	[39]
- " -	11,02	2H NH_4NO_3 (18 ºC)	[40]
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	13,0	I = 0,5 (25 ºC)	[5]
- " -	12,6	I = 1,0 (25 ºC)	[5]
- " -	11,75	I = 0 (25 ºC)	[5]
- " -	12,56	I = 0,5 (25 ºC)	[39]
- " -	13,32	2H NH_4NO_3 (18 ºC)	[40]
$Cu(NH_3)_5^{2+}$	12,43	I = 0,5 (25 ºC)	[5]
$CuNH_3^{+}$	5,93	I = 0,5 (25 ºC)	[5]
$Cu(NH_3)_2^{+}$	10,58	I = 0,5 (25 ºC)	[5]

Таблица А.6

Значения констант обмена электроном (k, моль$^{-1} \cdot$ с $\cdot$ л$^{-1}$) для различных комплексов железа

Вид комплекса	k, моль$^{-1} \cdot$ с $\cdot$ л$^{-1}$	
	25 ºС	0 ºС
Fe^{2+}/ Fe^{3+}	-	0,87 [59]
$Fe^{2+}/ FeOH^{2+}$	$3{,}2 \cdot 10^3$ [67]	$1 \cdot 10^3$ [59]
Fe^{2+}/ FeF^{2+}	40,0 [68]	9,7 [68]
Fe^{2+}/ FeF_2^+	11,0 [69]	2,5 [68]
$Fe^{2+}/ FeCl^{2+}$	38,0 [69]; 57,6 [60]	9,7 [59]
$Fe^{2+}/ FeCl_2^+$	-	15,0 [59]
$Fe^{2+}/ FeBr^{2+}$	17,0 [69]	4,9 [66]
$Fe^{2+}/ FeBr_2^+$	-	19,0 [66]
Fe^{2+}/ FeN_3^{2+}	10^4 [70]	$1{,}8 \cdot 10^3$ [66]
$Fe^{2+}/ Fe(C_2O_4)^+$	2140 [71]	-
$Fe^{2+}/ Fe(C_2O_4)_2^-$	4520 [71]	-

Таблица А.7

Логарифмы констант устойчивости комплексов $Cu(NH_3)_i^{2+}$ при 25 ºС и I = 0,5 (NH_4NO_3) в воде и смеси вода-изопропанол (ИПС) [39]

i	H_2O	H_2O + ИПС	
		$N_{ИПС}$ = 0,1	$N_{ИПС}$ = 0,5
1	4,04	4,26	4,79
2	7,56	7,91	8,94
3	10,39	10,86	12,42
4	12,56	13,16	15,09
5	-	-	16,30

Таблица А.8

Константы устойчивости аммиачных комплексов меди (II) в водно-диметилсульфоксидных растворителях при 298 K [124]

Ионная сила, *I*	lgβ	Мольная доля DMSO							
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9
0,0	$lg\beta_1^o \pm 0,05$	4,03	4,10	4,18	4,20	4,20	4,17	4,12	4,07
	$lg\beta_2^o \pm 0,08$	7,42	7,56	7,58	7,60	7,62	7,58	7,55	7,54
	$lg\beta_3^o \pm 0,15$	10,15	10,31	10,38	10,44	10,48	10,46	10,42	10,38
	$lg\beta_4^o \pm 0,20$	11,70	11,88	11,95	12,06	12,04	12,02	11,98	11,94
0,3	$lg\beta_1 \pm 0,02$	4,09	4,15	4,21	4,23	4,23	4,20	4,18	4,11
	$lg\beta_2 \pm 0,04$	7,59	7,65	7,70	7,74	7,72	7,70	7,66	7,60
	$lg\beta_3 \pm 0,08$	10,42	10,48	10,55	10,61	10,61	10,57	10,55	10,49
	$lg\beta_4 \pm 0,10$	12,21	12,28	12,34	12,38	12,37	12,35	12,30	12,24
0,5	$lg\beta_1 \pm 0,02$	4,14	4,20	4,24	4,27	4,26	4,23	4,21	4,15
	$lg\beta_2 \pm 0,04$	7,67	7,71	7,74	7,77	7,76	7,74	7,70	7,64
	$lg\beta_3 \pm 0,08$	10,61	10,64	10,70	10,73	10,72	10,68	10,64	10,58
	$lg\beta_4 \pm 0,10$	12,54	12,56	12,58	12,61	12,60	12,55	12,51	12,45
0,7	$lg\beta_1 \pm 0,02$	4,17	4,24	4,27	4,33	4,30	4,26	4,22	4,20
	$lg\beta_2 \pm 0,04$	7,79	7,82	7,88	7,96	7,97	7,93	7,87	7,80
	$lg\beta_3 \pm 0,08$	10,78	10,82	10,85	10,90	10,87	10,85	10,80	10,74
	$lg\beta_4 \pm 0,10$	12,89	12,93	12,99	13,03	13,00	12,99	12,95	12,90

Таблица А.9

Константы устойчивости аммиачных комплексов меди (II) в водно-ацетоновых растворителях при 298 К [124]

Ионная сила, *I*	lgβ	Мольная доля ацетона					
		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,45
0,0	$lg\beta_1^o \pm 0,05$	4,03	4,08	4,16	4,36	4,53	4,74
	$lg\beta_2^o \pm 0,08$	7,42	7,57	7,66	7,90	8,13	8,37
	$lg\beta_3^o \pm 0,15$	10,15	10,38	10,48	10,74	10,99	11,27
	$lg\beta_4^o \pm 0,20$	11,70	12,06	12,18	12,50	12,85	13,16
0,3	$lg\beta_1 \pm 0,02$	4,09	4,15	4,25	4,43	4,62	4,80
	$lg\beta_2 \pm 0,04$	7,59	7,67	7,77	7,95	8,19	8,43
	$lg\beta_3 \pm 0,08$	10,42	10,54	10,65	10,80	11,04	11,36
	$lg\beta_4 \pm 0,10$	12,21	12,38	12,51	12,69	12,89	13,22
0,5	$lg\beta_1 \pm 0,02$	4,14	4,12	4,35	4,53	4,76	4,89
	$lg\beta_2 \pm 0,04$	7,67	7,76	7,82	8,01	8,22	8,49
	$lg\beta_3 \pm 0,08$	10,61	10,66	10,73	10,88	11,10	11,46
	$lg\beta_4 \pm 0,10$	12,54	12,73	12,81	12,88	12,95	13,29
0,7	$lg\beta_1 \pm 0,02$	4,17	4,25	4,42	4,56	4,80	4,94
	$lg\beta_2 \pm 0,04$	7,79	7,84	8,00	8,07	8,33	8,56
	$lg\beta_3 \pm 0,08$	10,78	10,86	10,97	11,04	11,20	11,57
	$lg\beta_4 \pm 0,10$	12,89	13,05	13,17	13,21	13,22	13,37

Таблица А.10

Влияние добавки KCl на скорость окисления хлоридных комплексов Cu (I) (*υ*) кислородом [170]

Состав раствора, моль · л $^{-1}$						$\upsilon \cdot 10^2$, Кл · с $^{-1}$
$CuSO_4$	$CuCl_2$	H_2SO_4	HCl	NaCl	KCl	
0,5	-	0,5	-	2,5	-	2,8
0,5	-	0,5	-	-	2,5	4,4
-	0,5	-	0,5	-	0,5	5,1
-	0,5	-	0,5	-	2,5	5,5
-	1,8	-	0,5	-	0,5	2,7
-	1,8	-	0,5	-	2,5	3,7

Таблица А.11

Влияние концентрации добавки $CuCl_2$ на скорость окисления хлоридных комплексов Cu (I) (υ) кислородом [170]

Состав раствора, моль · л $^{-1}$			$\upsilon \cdot 10^2$, Кл · с $^{-1}$
$CuCl_2$	KCl	HCl	
10^{-2}	2,5	0,5	2,5
$5 \cdot 10^{-2}$	2,5	0,5	4,4
0,5	2,5	0,5	5,5
1,8	2,5	0,5	3,7

Таблица А.12

Стандартные значения ΔG_{298}^{o} и константы равновесия K реакции Fe (II) + Cu (II) ↔ Fe (III) + Cu (I), по данным [5, 176, 179]

Реакция	ΔG_{298}^{o}, кал	K
$Fe^{2+} + Cu^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Cu^{+}$	14420	$3{,}72 \cdot 10^{-11}$
$FeCl^{+} + CuCl^{+} + 3Cl^{-} \leftrightarrow FeCl_2^{+} + CuCl_3^{2-}$	7456	$3{,}31 \cdot 10^{-6}$
$FeCl_2 + CuCl_2 \leftrightarrow FeCl_2^{+} + CuCl_2^{-}$	7229	$4{,}57 \cdot 10^{-6}$
$Fe^{2+} + Cu^{2+} + 3Cl^{-} \leftrightarrow Fe^{3+} + CuCl_3^{2-}$	7010	$7{,}09 \cdot 10^{-6}$
$FeCl^{+} + CuCl^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow FeCl^{2+} + CuCl_2^{-}$	6496	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$
$FeCl^{+} + CuCl^{+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow FeCl_2^{+} + CuCl_2^{-}$	6486	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$
$FeCl^{+} + CuCl^{+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow FeCl^{2+} + CuCl_3^{2-}$	6446	$1{,}90 \cdot 10^{-5}$
$FeCl_2 + CuCl_2 \leftrightarrow FeCl^{2+} + CuCl_3^{2-}$	6188	$2{,}95 \cdot 10^{-5}$
$Fe^{2+} + Cu^{2+} + 4Cl^{-} \leftrightarrow FeCl_2^{+} + CuCl_2^{-}$	6030	$3{,}80 \cdot 10^{-5}$
$Fe^{2+} + Cu^{2+} + 5Cl^{-} \leftrightarrow FeCl_2^{+} + CuCl_3^{2-}$	6000	$3{,}98 \cdot 10^{-5}$
$Fe^{2+} + Cu^{2+} + 3Cl^{-} \leftrightarrow FeCl^{2+} + CuCl_2^{-}$	5020	$2{,}09 \cdot 10^{-4}$
$Fe^{2+} + Cu^{2+} + 4Cl^{-} \leftrightarrow FeCl^{2+} + CuCl_3^{2-}$	4990	$2{,}19 \cdot 10^{-4}$

Таблица А.13

Влияние добавок ионов галогенов на скорость ионизации меди и количество поверхностной пленки [165]

Состав исходного раствора, моль · л $^{-1}$	Вид добавки	Скорость растворения меди, мг·см $^{-2}$ ·мин $^{-1}$	Количество пленки в пересчете на соединения меди (I), 10^3 ммоль·см $^{-2}$		Растворимость Cu_2O и CuCl при 20 ºС, моль · л $^{-1}$		
					2KCl	2,5 NH_4OH	
			CuHal	Cu_2O	CuHal	Cu_2O	CuHal
2 $CuCl_2$	2LiCl	0,8 *	1,24	-	0,082	-	-
	2NaCl	1,4 *	1,03	-	0,205	-	-
	2KCl	2,4 *	0,85	-	0,296	-	-
	2 NH_4Cl	2,3 *	0,82	-	0,316	-	-
0,5 $CuSO_4$ + 2,5 NH_4OH	без добавок	1,54 **	-	0,90	-	0,32	-
	0,25 KCl	1,69 **	0,70	1,82	-	-	0,151
	0,5 KCl	-	0,60	1,72	-	-	-
	0,25KBr	1,81 **	0,63	1,84	-	-	0,185
	0,25 KI	3,02 **	1,91	0,26	-	-	0,215

* - растворение проводилось при t = + 22 ºС;

** - растворение проводилось при t = + 40 ºС и ω = 5 об · с $^{-1}$

Таблица А.14

Кинетические данные для нахождения константы скорости растворения меди в растворах $CuCl_2$ различной концентрации графическим и расчетным методами (25 ºС)

$C_{0\,CuCl_2}$, моль·л$^{-1}$	τ, мин / Кинетич. данные	15	25	40	55	65	75	90
0,25	lg (C_0-x)	-0,6027	-0,6031	-0,6038	-0,6045	-0,6049	-0,6053	-0,6059
	$k_{\text{графич.}}$	$(3,43 \pm 0,22) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
	lg (C_0/C_0-x)	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
	$k_{\text{расч. (средн.)}}$	$(4,02 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
0,50	lg (C_0-x)	-0,3018	-0,3022	-0,3029	-0,3036	-0,3040	-0,3044	-0,3050
	$k_{\text{графич.}}$	$(4,23 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
	lg (C_0/C_0-x)	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	$k_{\text{расч. (средн.)}}$	$(4,12 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
0,75	lg (C_0-x)	-0,1258	-0,1263	-0,1270	-0,1276	-0,1281	-0,1285	-0,1291
	$k_{\text{графич.}}$	$(3,86 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
	lg (C_0/C_0-x)	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	$k_{\text{расч. (средн.)}}$	$(4,55 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
1,0	lg (C_0-x)	$-9,0 \cdot 10^{-4}$	$-1,4 \cdot 10^{-3}$	$-2,1 \cdot 10^{-3}$	$-2,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
	$k_{\text{графич.}}$	$(3,86 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
	lg (C_0/C_0-x)	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
	$k_{\text{расч. (средн.)}}$	$(4,53 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
1,5	lg (C_0-x)	0,1751	0,1746	0,1737	0,1728	0,1724	0,1719	0,1712
	$k_{\text{графич.}}$	$(5,51 \pm 0,36) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
	lg (C_0/C_0-x)	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
	$k_{\text{расч. (средн.)}}$	$(5,42 \pm 0,33) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
2,0	lg (C_0-x)	0,3001	0,2996	0,2987	0,2979	0,2975	0,2969	0,2963
	$k_{\text{графич.}}$	$(4,76 \pm 0,31) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						
	lg (C_0/C_0-x)	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
	$k_{\text{расч. (средн.)}}$	$(5,05 \pm 0,30) \cdot 10^{-6}$ м · с$^{-1}$						

Таблица А.15

Кинетические данные для определения порядка реакции растворения меди в растворах nCuCl$_2$ + mNaCl + 1,0 моль·л$^{-1}$ HCl (m + 2n = 4,0 моль·л$^{-1}$) по компоненту Cu^{2+} (25 °С; pH = - 0,08 ÷ - 0,05)

$C_{0\,CuCl_2}$, моль·л$^{-1}$	Кинтич. данные \ τ, мин	10	20	30	40	50	60
0,12	(C_0-x), моль·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
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л· моль$^{-1}$	8,53	8,71	8,90	9,09	9,24	9,39
0,25	(C_0-x), моль·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
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л· моль$^{-1}$	4,09	4,18	4,26	4,34	4,42	4,50
0,37	(C_0-x), моль·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
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л· моль$^{-1}$	2,77	2,84	2,90	2,97	3,03	3,09
0,50	(C_0-x), моль·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
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л· моль$^{-1}$	2,05	2,09	2,13	2,17	2,21	2,24
0,63	(C_0-x), моль·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
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л· моль$^{-1}$	1,63	1,67	1,71	1,76	1,80	1,85
0,75	(C_0-x), моль·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
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л· моль$^{-1}$	1,36	1,40	1,43	1,47	1,50	1,54

Таблица А.16

Кинетические данные для определения порядка реакции растворения меди в растворах *n* NaCl + 1,0 моль·л $^{-1}$ $CuCl_2$ + 0,5 моль·л $^{-1}$ HCl по компоненту Cl^- -иону (25 ºС; pH = - 0,05 ÷ + 0,2)

$C_{0\,Cl^-}$, г-ион·л $^{-1}$	Кинтич. данные \ τ, мин	10	20	30	40	50	60
2,75	(C_0-x), г-ион·л $^{-1}$	2,7335	2,7172	2,6994	2,6807	2,6661	2,6510
	lg (C_0-x)	0,4367	0,4341	0,4313	0,4282	0,4259	0,4234
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л·г-ион$^{-1}$	0,3658	0,3680	0,3705	0,3730	0,3751	0,3772
3,25	(C_0-x), г-ион·л $^{-1}$	3,2301	3,2030	3,1817	3,1604	3,1401	3,1163
	lg (C_0-x)	0,5085	0,5056	0,5021	0,4993	0,4965	0,4936
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л·г-ион$^{-1}$	0,3100	0,3123	0,3146	0,3167	0,3187	0,3208
3,75	(C_0-x), г-ион·л $^{-1}$	3,7202	3,6915	3,6600	3,6331	3,6108	3,5801
	lg (C_0-x)	0,5705	0,5669	0,5635	0,5603	0,5570	0,5537
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л·г-ион$^{-1}$	0,2689	0,2710	0,2732	0,2752	0,2774	0,2794
4,25	(C_0-x), г-ион·л $^{-1}$	4,2115	4,1748	4,1402	4,1020	4,0704	4,0310
	lg (C_0-x)	0,6244	0,6206	0,6168	0,6129	0,6092	0,6054
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л·г-ион$^{-1}$	0,2374	0,2395	0,2416	0,2438	0,2459	0,2481
4,50	(C_0-x), г-ион·л $^{-1}$	4,4544	4,4107	4,3610	4,3102	4,270	-
	lg (C_0x)	0,6488	0,6442	0,6396	0,6345	0,6303	-
	$\frac{1}{C_0 - x}$, л·г-ион$^{-1}$	0,2244	0,2268	0,2293	0,2320	0,2342	-

Таблица А.17

Величины констант устойчивости ($\lg\beta_1$) комплексов Cu (II) и Fe (III) с различными анионами (*I* = 1,0; 25 °С) [7]

Катион \ $\lg\beta_1$	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Br^-	F^-	CH_3COO^-	$C_2O_4^{2-}$
Cu^{2+}	0,95	- 0,01	- 0,06	- 0,50	0,9	1,71	6,2
Fe^{3+}	2,0	- 0,50	0,63	- 0,20	5,2	3,2	7,6