

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Л.М. Егорова, Э.Б. Хоботова, Е.А. Самойлов, О.И. Юрченко, М.А. Добриян

## ВЗАИМОСВЯЗЬ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЛАТУНИ Л-62 И СОСТАВА ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ

Изучена зависимость скорости растворения латуни Л-62 от состава хлоридсодержащих комплексных частиц. Определено влияние природы ионов и процессов комплексообразования на растворение латуни, а также состав комплексов, активирующих этот процесс.

**ВВЕДЕНИЕ.** Известно, что скорость химической ионизации металлов в растворах различных электролитов определяется многими факторами, среди которых растворенные окислители, рН среды, присутствие ионов электроположительных металлов, поверхностные процессы адсорбции и образования оксидных и солевых пленок. В большинстве случаев самопроизвольное и анодное растворение металлов протекает через образование комплексов металлов с анионами. В технологии травления меди и латуни чаще всего используются растворы хлоридов меди (II) и железа (III). В связи с этим актуальны и интересны основные аспекты, связанные с комплексообразованием ионов Cu(I), (II), Fe(II), (III) в растворах, проявление комплексами металлов каталитических свойств, изменение окислительно-восстановительных свойств систем  $Me^{n+}/Me^{n+1}$  при образовании металлокомплексов, возможности образования гетероядерных комплексов [1, 2].

Участие комплексов металлов в окислительно-восстановительной реакции часто сопровождается переносом электрона в жидкой фазе. Данная стадия затруднена в связи с различным взаимодействием центрального металло-иона со своим окружением при изменении его степени окисления. Таким образом, получаются 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 [3, 4].

В солянокислых растворах наблюдается последовательное формирование гидроксидных и хлоридных комплексов Fe(III) и Cu(II). Обычно анионы влияют на скорость реакции между ка-

тионами 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.

Процессы переноса электрона в системах  $Cu^+/Cu^{2+}$  и  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , а также общие аспекты этого вопроса освещены в ранних работах [4, 5]. Влияние анионов сложно, что можно проследить по константам скорости обмена электронов  $k$  [6, 7].

Комплексы для выполнения каталитических функций должны быть достаточно лабильными. Медленность образования и разрушения комплексных связей является неблагоприятным фактором для проявления катализа металлокомплексом [8]. Координация, играющая существенную роль в активировании процесса, может, с другой стороны, служить и причиной нежелательных явлений. Например, стерических затруднений.

Цель работы — исследование влияния природы ионов, процессов комплексообразования на скорость травления латуни Л-62 в концентрированных хлоридных растворах, взаимосвязи состава комплексов металло-ионов и их реакционной способности (либо каталитической активности) по отношению к процессу растворения латуни.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Растворение сплава изучали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) при скорости вращения  $\omega=74$  об·с<sup>-1</sup>, позволяющей имитировать гидродинамические условия струйного травления латуни в производственных условиях. Скорость растворения латуни определяли гравиметрическим методом. Концентрации комплексных частиц рассчитыва-

ли с помощью программы [9] с точностью до  $10^{-24}$ . Значения констант устойчивости комплексов при  $I = 1.0$  М взяты из источника [10].

*Зависимость скорости растворения сплава Л-62 от концентрации компонентов раствора.* Для осуществления эффективного травления меди и ее сплавов необходимо соблюдение ряда условий, среди которых основными являются тщательный подбор состава раствора и высокая и устойчивая во времени скорость травления металла [11]. Одним из основных принципов совершенствования травления является использование растворов с компонентами: окисляющим и образующим комплексы с металло-ионом.

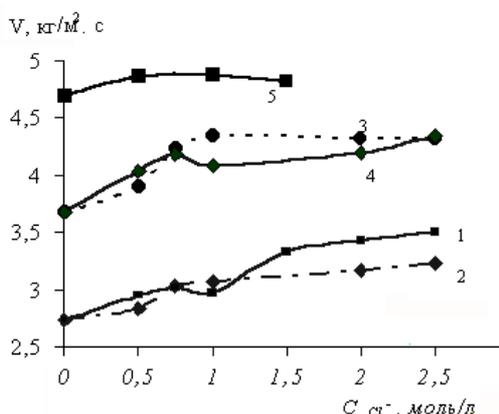


Рис. 1. Зависимость скорости растворения латуни Л-62 от концентрации хлорид-иона в растворе: 1 — 1.0 М  $\text{FeCl}_3 + n\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 2 — 1.0 М  $\text{FeCl}_3 + n\text{HCl}$ ; 3 — 1.5 М  $\text{FeCl}_3 + n\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 4 — 1.5 М  $\text{FeCl}_3 + n\text{HCl}$ ; 5 — 2.0 М  $\text{FeCl}_3 + n\text{NH}_4\text{Cl}$ .

На рис. 1 представлены кривые зависимости скорости растворения латуни в растворах хлорида железа (III) от концентрации добавок ионов хлора, введенных в раствор в виде различных соединений. Состав травильных растворов приближен к используемым в производстве плат печатного монтажа. Как видно из рис. 1, скорость растворения латуни в большинстве случаев возрастает при увеличении концентрации ионов железа (III) и хлора в растворе. Причем в зависимости от концентрации  $\text{Cl}^-$ -ионов возрастание скорости является неравномерным. На определенных концентрационных участках ионов хлора прослеживается более крутой ход зависимости  $v-C_{\text{Cl}^-}$ . Именно этой концентрационной области ионов хлора будут отвечать оптимальные значения скорости травления латуни. При достаточно высокой суммарной концентрации ионов хлора скорость раство-

рения латуни либо стабилизируется на определенной величине, либо уменьшается, что отмечается для раствора 2.0 М  $\text{FeCl}_3$  (рис. 1).

Таким образом, достичь высокой скорости травления латуни также можно не только повышением концентрации окислителя — ионов  $\text{Fe(III)}$ , но и регулированием концентрации второго компонента, в нашем эксперименте хлорида аммония или соляной кислоты. Данные добавки содержат ионы хлора, образующие комплексы с ионами меди (II) и цинка. Сравнение скорости травления латуни в растворах с одинаковыми концентрациями  $\text{FeCl}_3$  и хлоридсодержащего компонента, введенного в виде различных соединений, показало, что разница в значениях скорости травления лежит в пределах ошибки измерения (таблица, растворы 2 и 8; 3 и 9; 4 и 10; 16 и 21). Таким образом, нецелесообразно использование в качестве хлоридсодержащей добавки летучей соляной кислоты. Как основную добавку можно рассматривать хлорид аммония и регистрировать максимальное значение скорости растворения латуни при определенной концентрации ионов хлора.

*Подбор оптимальных условий высокоскоростного травления.* Показатель  $\Delta v/\Delta \Sigma C_{\text{Cl}^-}$  (таблица) характеризует крутизну нарастания скорости травления латуни с увеличением концентрации ионов хлора. Его можно определить по максимальному и минимальному значениям скорости растворения латуни для представленных серий растворов. Согласно рассчитанным значениям  $\Delta v/\Delta \Sigma C_{\text{Cl}^-}$  наиболее быстро скорость травления нарастает в серии растворов 1.5 М  $\text{FeCl}_3 + n\text{NH}_4\text{Cl}$  с увеличением концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Однако при таком расчете показателя  $\Delta v/\Delta \Sigma C_{\text{Cl}^-}$  невозможно определить преимущества той или иной серии растворов в определенном концентрационном интервале. Величина отношения  $\Delta v/\Delta \Sigma C_{\text{Cl}^-}$  изменяется с варьированием концентрации указанных ионов. Из данных таблицы отчетливо видно изменение  $\Delta v/\Delta \Sigma C_{\text{Cl}^-}$  в разных концентрационных интервалах ионов хлора. Медленнее всего скорость травления сплава возрастает при увеличении концентрации добавки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в концентрированном 2.0 М растворе  $\text{FeCl}_3$ . На фоне первоначально высокой концентрации ионов хлора 6.0 М дополнительное внесение  $\text{Cl}^-$ -ионов не вызывает существенного повышения скорости травления сплава, а при концентрации добавки выше 1.5 М скорость растворения уменьшается. Быстрее всего скорость растворения лату-

**Зависимость скорости растворения латуни Л-62 от состава травильного раствора** ( $\omega=74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

Состав раствора, моль/л	$\Sigma C_{\text{Cl}^-}$	Скорость, $\text{кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$	$\Delta v/\Delta \Sigma C_{\text{Cl}^-}$	
			по значениям $v_{\text{мин}}$ и $v_{\text{макс}}$	ступенчатые значения
1.0 М FeCl <sub>3</sub>	3.0	2.73	0.35	—
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 0.5 М NH <sub>4</sub> Cl	3.5	2.95		0.44
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 0.75 М NH <sub>4</sub> Cl	3.75	3.019		0.28
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 1.0 М NH <sub>4</sub> Cl	4.0	2.97		-0.20
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 1.5 М NH <sub>4</sub> Cl	4.5	3.33		0.72
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 2.0 М NH <sub>4</sub> Cl	5.0	3.43		0.46
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 2.5 М NH <sub>4</sub> Cl	5.5	3.50		0.14
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 0.5 М HCl	3.5	2.84	0.22	0.22
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 0.75 М HCl	3.75	3.03		0.76
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 1.0 М HCl	4.0	3.074		0.18
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 2.0 М HCl	5.0	3.17		0.10
1.0 М FeCl <sub>3</sub> + 2.5 М HCl	5.5	3.23		0.12
1.5 М FeCl <sub>3</sub>	4.5	3.67	0.67	—
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 0.5 М NH <sub>4</sub> Cl	5.0	3.90		0.46
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 0.75 М NH <sub>4</sub> Cl	5.25	4.23		1.32
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 1.0 М NH <sub>4</sub> Cl	5.5	4.34		0.88
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 2.0 М NH <sub>4</sub> Cl	6.5	4.32		-0.02
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 2.5 М NH <sub>4</sub> Cl	7.0	4.32		0
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 0.5 М HCl	5.0	4.03	0.27	0.72
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 0.75 М HCl	5.25	4.18		0.60
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 1.0 М HCl	5.5	4.08		-0.40
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 2.0 М HCl	6.5	4.20		0.11
1.5 М FeCl <sub>3</sub> + 2.5 М HCl	7.0	4.34		0.28
2.0 М FeCl <sub>3</sub>	6.0	4.69	0.19	—
2.0 М FeCl <sub>3</sub> + 0.5 М NH <sub>4</sub> Cl	6.5	4.87		0.36
2.0 М FeCl <sub>3</sub> + 1.0 М NH <sub>4</sub> Cl	7.0	4.88		0.02
2.0 М FeCl <sub>3</sub> + 1.5 М NH <sub>4</sub> Cl	7.5	4.809		-0.14

ни возрастает при увеличении концентрации NH<sub>4</sub>Cl с 1.5 до 2.0 М в растворе 1.0 М FeCl<sub>3</sub> и с 0.5 до 1.0 М в растворе 1,5 М FeCl<sub>3</sub>. Однако в первой серии величина скорости растворения сплава мала, во второй серии она в среднем выше в 1.35 раз. Поэтому с позиций высокоскоростного травления сплава и устойчивого возрастания скорости растворения в области более низких концентраций ионов хлора целесообразно использовать серию растворов 1.5 М FeCl<sub>3</sub> + n М NH<sub>4</sub>Cl. Оптимальная концентрационная область NH<sub>4</sub>Cl от 0.75 до 1.0 М отчетливо видна на рис. 1 (кривая 3). Увеличение концентрации NH<sub>4</sub>Cl выше 1.0 М вряд

ли целесообразно, так как скорость травления латуни практически не изменяется, а расход реагентов возрастает.

*Влияние природы ионов и процессов комплексообразования на скорость травления латуни Л-62.* Изменение скорости растворения латуни можно объяснить образованием в растворе комплексов железа (III), активирующих растворение медной составляющей сплава. Влиянием медно-хлоридных комплексов на скорость растворения латуни можно пренебречь, поскольку изучался первоначальный момент травления длительностью 15 мин, в течение которого ионы меди накапливаются в растворе в незначительных концентрациях. Ранее в работах [12, 13] было показано, что различные хлоридные комплексы железа (III) по-разному влияют на ионизацию меди. Предложен ряд активности комплексных частиц Fe(III), согласно которому ускорение растворения меди происходит в присутствии комплексов [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> и, в большей степени, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Одной из причин этого является увеличение константы скорости обмена электроном в системе Fe(II)/Fe(III) при образовании данных комплексов [4, 6]. То есть при комплексообразовании ионов железа (III) с Cl<sup>-</sup>-ионами происходит увеличение скорости процесса на стадии передачи электрона от Cu(I) окислителю, которым в данном случае является комплекс [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> или [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. В более поздних работах [14—16] нами было показано, что рост скорости растворения меди связан с устойчивым ростом концентрации [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> на фоне медленного уменьшения концентрации [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> при увеличении общей концентрации ионов хлора. Чаще всего катализ и активирование окислительно-восстановительных реакций наблюдается при образовании галогенидных комплексов Cu(II) и Fe(III) с насыщенной галогенид-

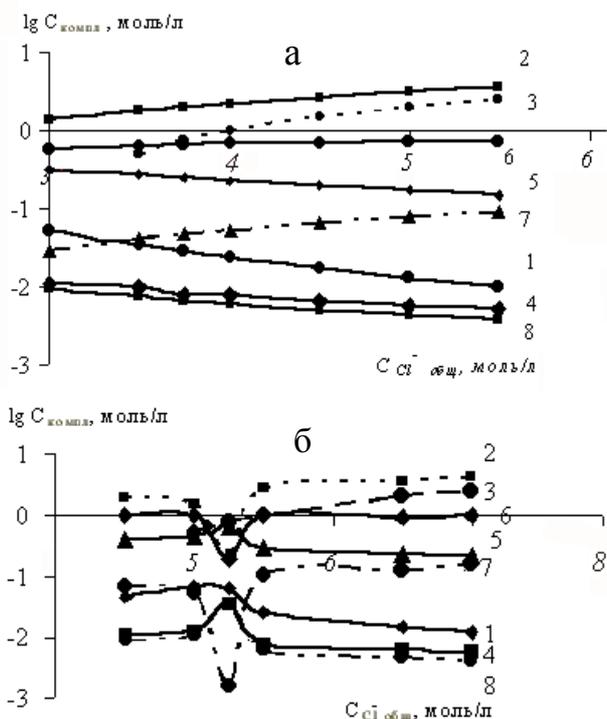


Рис. 2. Диаграмма распределения комплексных частиц в системах  $1.0 \text{ M FeCl}_3 + n\text{NH}_4\text{Cl}$  (а) и  $1.5 \text{ M FeCl}_3 + n\text{NH}_4\text{Cl}$  (б): 1 —  $\text{Fe}^{3+}$ ; 2 —  $\text{Cl}^-$ ; 3 —  $\text{NH}_4^+$ ; 4 —  $\text{H}^+$ ; 5 —  $\text{FeCl}_2^{2+}$ ; 6 —  $\text{FeCl}_2^+$ ; 7 —  $\text{FeCl}_3$ ; 8 —  $\text{FeOH}^{2+}$ .

ионами координационной сферой [17, 18].

Отмеченная в эксперименте зависимость скорости растворения латуни от присутствия определенных хлоридных комплексов железа (III) косвенно свидетельствует о лимитировании процесса травления сплава растворением медной составляющей, так как растворение цинка происходит одностадийно с отщеплением двух электронов без кинетических затруднений.

Сравнение экспериментальных данных по скорости растворения латуни с распределительными диаграммами комплексных частиц (рис. 2, 3) показало, что в растворах указанных составов преобладающими частицами являются  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  и  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  при незначительном количестве  $\text{OH}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  и димерных и тримерных гидроксокомплексов железа (III). Для растворов с хлоридом аммония характерно присутствие частиц  $\text{NH}_4^+$  при незначительном количестве  $\text{NH}_3$  (рис. 2). А для растворов с соляной кислотой — присутствие ионов  $\text{H}^+$  (рис. 3).

Для всех изученных химических систем можно отметить общие тенденции изменения концентраций комплексных частиц в растворе при возрастании суммарной концентрации ионов хлора ( $C_{\text{Cl}^-}$ ). Одной из важных тенденций является увеличение концентрации ионов хлора. Свободные ионы хлора могут образовывать комплексы с переходящими в раствор ионами меди и цинка, что важно с позиций обеспечения равномерности растворения сплава и достаточной емкости жидкой фазы по обоим растворяемым компонентам. Концентрация комплексов  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  больше, чем концентрации других комплексных частиц железа (III) и, в большинстве случаев, увеличивается с ростом  $C_{\text{Cl}^-}$ . На втором месте по величине содержания в растворе находится комплекс  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ , однако его концентрация уменьшается при увеличении  $C_{\text{Cl}^-}$ . Доля нейтрального комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  увеличивается, однако его концентрация остается на 1—2 порядка меньшей, чем  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ .

Для растворов с хлоридсодержащей добавкой разной природы присутствуют некоторые собст-

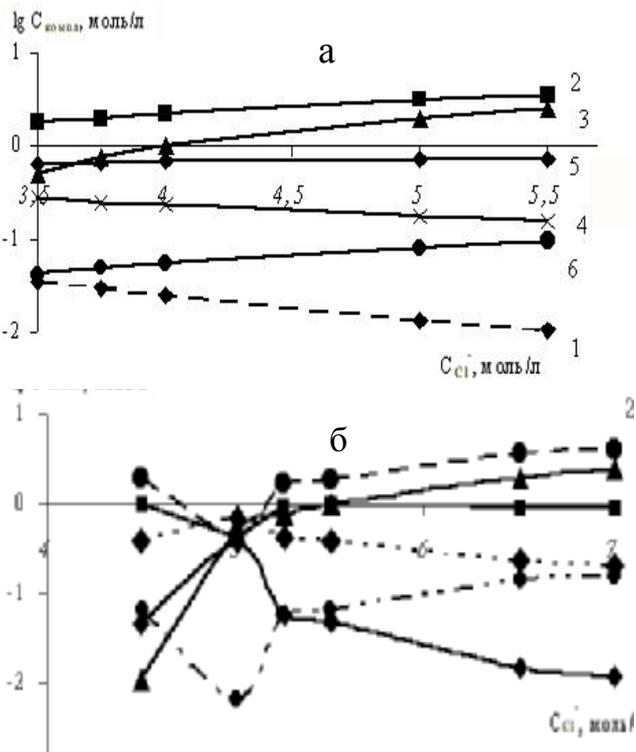


Рис. 3. Диаграмма распределения комплексных частиц в системах  $1.0 \text{ M FeCl}_3 + n\text{HCl}$  (а) и  $1.5 \text{ M FeCl}_3 + n\text{HCl}$  (б): 1 —  $\text{Fe}^{3+}$ ; 2 —  $\text{Cl}^-$ ; 3 —  $\text{H}^+$ ; 4 —  $\text{FeCl}_2^{2+}$ ; 5 —  $\text{FeCl}_2^+$ ; 6 —  $\text{FeCl}_3$ .

венные характерные особенности. Одной из них является разная кислотность растворов. рН ниже в растворах с HCl (рис. 3), что способствует интенсификации растворения цинка сплава, а следовательно, повышает селективность процесса по данному компоненту, которая и без этого выражена достаточно. Вместе с тем предпочтительным является равномерное травление сплава. Уменьшение равномерности растворения латуни является еще одной причиной более предпочтительного использования хлорида аммония в качестве хлоридсодержащей добавки в травильных растворах.

В солянокислых растворах содержание свободных ионов хлора несколько выше, чем в растворах одинаковой концентрации компонентов, но с добавкой NH<sub>4</sub>Cl. Расхождения в концентрациях железо-хлоридных комплексов для растворов с разной хлоридной добавкой незначительны.

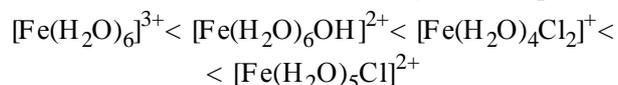
Использование добавки NH<sub>4</sub>Cl приводит к появлению в растворе незначительных количеств аммиака, образующего комплексы с ионами Cu(II), что может увеличивать равномерность растворения латуни.

Существенно различаются кривые концентраций комплексных частиц для растворов с добавкой одной природы, но различной исходной концентрацией FeCl<sub>3</sub>. Более отчетливо это прослеживается для растворов *m* М FeCl<sub>3</sub> + *n* М NH<sub>4</sub>Cl. В растворах 1.0 М FeCl<sub>3</sub> (рис. 2, а) концентрации всех комплексов изменяются монотонно с ростом C<sub>Cl<sup>-</sup></sub>. При повышении концентрации FeCl<sub>3</sub> до 1.5 М на зависимостях концентраций комплексных частиц от C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> наблюдаются экстремумы (рис. 2, б). При выходе кривых распределения частиц Cl<sup>-</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] из концентрационного минимума при C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 5.5 М (C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 1.0 М) наблюдается одновременное увеличение скорости травления латуни (рис. 1). Данная тенденция проявляется при одновременном уменьшении концентрации частиц [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> и [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. Таким образом, изменение скорости травления латуни прямо коррелирует с ростом концентрации отдельных комплексных частиц — [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]. Увеличение крутизны подъема кривой *v*—C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> (рис. 1) совпадает с концентрационной областью ионов хлора, в которой концентрации указанных комплексов Fe(III) высоки (рис. 2, б).

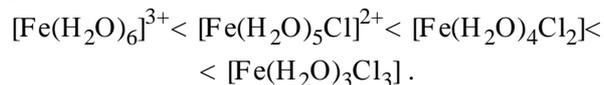
В присутствии добавки соляной кислоты четко выраженный концентрационный максимум ха-

рактерен только для одного комплекса [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> (рис. 3, б), концентрация остальных комплексных частиц изменяется монотонно. Соответственно зависимость *v*—C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> (рис. 1) имеет более крутой подъем в случае добавки NH<sub>4</sub>Cl.

Хлоридными комплексами железа (III), активирующими растворение латуни, являются частицы, координационно-насыщенные по ионам хлора. Это несколько не согласуется с выводами, сделанным в работах [12, 13], авторами которых был определен оптимум концентрации раствора FeCl<sub>3</sub>, соответствующий максимальной скорости растворения меди. Наличие его объяснялось устанавливаемым соотношением комплексных частиц, расположенных в ряду увеличения их активности по отношению к ионизации меди следующим образом:



при условии, что молекулы FeCl<sub>3</sub> неактивны. Ряд активности хлоридных комплексов железа (III), влияющих на растворение медной компоненты латуни, иной:



**ВЫВОДЫ.** Таким образом, исходя из увеличения равномерности растворения компонентов латуни и снижения летучести травильного раствора, обоснована целесообразность выбора хлоридсодержащей добавки к травильным растворам на основе хлорида железа (III) в виде NH<sub>4</sub>Cl.

Показано, что растворение латуни Л-62 интенсифицируется в определенном концентрационном интервале ионов хлора, что объясняется определенным составом железо-хлоридных комплексов. Комплексами, активирующими процесс растворения латуни, являются [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>].

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено залежність швидкості розчинення латуні Л-62 від складу хлоридвмісних комплексних часток. Визначено вплив природи йонів та процесів комплексоутворення на розчинення латуні, а також склад комплексів, що активують цей процес.

**SUMMARY.** The dependence of rates dissolution of brass Cu/Zn 62/38 on composition of chloride complexes has been studied. The influence of nature of ions and complexformation process on the brass dissolution and also the composition of complexes which activating this process have been determined.

1. *Wilkins R.G.* The study of kinetics and mechanism of reaction of transition metal complexes. -Boston: Allyn and Bacon, 1974.
2. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. -М.: Мир, 1969.
3. *Kuznetsov A.M., Shapnik M.S.* // Abstr. 41st Meet. Int. Soc. Electrochem. -Vol. 2. -Prague, 1990. -P. 142.
4. *Campion R.J., Conocchioli T.J., Sutin N.* // J. Amer. Chem. Soc. -1964. -**86**, № 21. -P. 4591—4594.
5. *Cannon R.D.* Electron transfer reactions. -London: Butterworths, 1980.
6. *Silverman J., Dodson R.W.* // J. Phys. Chem. -1952. -**56**, № 7. -P. 846—852.
7. *Льюис Д., Уилкинс Р.* Современная химия координационных соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. *Бончев П.* Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах. -М.: Мир, 1975.
9. *Бугаевский А.А., Мухина Т.П.* // Математика в химической термодинамике. -Новосибирск: Наука, 1980. -С. 20—36.
10. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-ion complexes. Supplement № 1. Inorganic ligands. -London, 1974.
11. *Хоботова Э.Б.* // Гальванотехника и обработка поверхности. -1992. -**1**, № 1—2. -С. 64—69.
12. *Ayerst G.G.* // Trans. Inst. Metal Finish. -1966. -**44**, № 1. -P. 176—178.
13. *Burrows W.H., Lewis T.C., Saire D.E., Brooks R.E.* // Industr. Eng. Chem. Process. Design and Development. -1964. -**3**, № 2. -P. 149—159.
14. *Ларин В.И., Горобец С.Д., Хоботова Э.Б., Егоркин Н.И.* // Вестн. Харьков. ун-та. -1989. -№ 340. -С. 55—58.
15. *Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Грицан Д.Н.* // Журн. прикл. химии. -1990. -**63**, № 3. -С. 625—630.
16. *Хоботова Э.Б.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Харьков, 2003.
17. *Оффенгенден Е.Я., Исмаилова М.А., Якубов Х.М.* // Проблемы. совр. химии координац. соединений. -1989. -№ 9. -С. 110—125.
18. *Дорфман Я.А., Емельянова В.С., Кельман И.В., Шлиомензон Н.А.* // Координац. химия. -1988. -**14**, № 12. -С. 1658—1664.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет  
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 20.05.2010

УДК 541.183

**Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, С.В. Бондаренко**

## **ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКОГО МИКРОПОРИСТОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА И ОКСИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ**

Для оценки энергетической и структурной неоднородности микропористых сорбентов развит комплексный подход, основанный на обработке результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента с использованием уравнения Дубинина–Астахова и преобразованного уравнения Йовановича. Рассчитанная зависимость функции распределения энергии адсорбции бензола и гексана на полусинтетическом микропористом сорбенте на основе монтмориллонита и оксихлорида алюминия от давления хорошо согласуется с калориметрическими кривыми дифференциальной теплоты адсорбции, что указывает на применимость разрабатываемого теоретического подхода.

**ВВЕДЕНИЕ.** Твердым телам свойственна энергетическая неоднородность поверхности, причем различают структурную и химическую неоднородность. Структурная неоднородность обусловлена, например, энергетической неравноценностью различных граней кристаллов, наличием дислокаций различного рода на поверхности микрокристаллов, существованием поверхностных микропор, нарушением упорядоченности в наложении

смежных слоев в структуре, доменным распределением изоморфных примесей и пр. Химическая неоднородность связана как с различным химическим составом сорбента, который предопределяет тип активных адсорбционных центров, так и с их координационным числом. Такая гетерогенность характерна для кремнеземов, на поверхности которых присутствуют изолированные, вицинальные и силандиольные группы, для алюмогелей с

© Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, С.В. Бондаренко, 2010