

*Великанова Л.Н., кандидат химических наук, доцент,
Южно-Российский государственный политехнический университет,
Шачнева Е.Ю., кандидат химических наук, доцент,
Астраханский государственный университет,
Хуссейн Х.Х., кандидат химических наук, преподаватель,
Университет Мутансирия, Ирак*

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ОРГАНИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ В НЕВОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Аннотация: оксидные пленки на поверхности металлов в присутствии растворенного в органическом растворителе кислорода взаимодействуют с растворенным лигандом с образованием комплексного соединения. Рассмотрено влияние предварительной обработки поверхности меди на взаимодействие с лигандом салицилальанилином и α -бензоиноксимом в неводном растворителе диметилформамида и метилпирролидона. Концентрация лиганда 0,01 моль/л. Обработка поверхности меди проводилась в 12% растворе соляной кислоты; путем электрохимического осаждения меди на медную подложку; обработкой 10% раствором азотной кислоты; электрохимическом полировании; использовалась необработанная поверхность меди (спонтанные оксидные и гидрокарбонатные пленки); химическое полирование; механическая обработка; обработка 30% и 68% раствором азотной кислоты. Наивысшая скорость растворения характерна для образцов, предварительно обработанных 12%-ной (3,6 М) соляной кислотой, а также для образцов, поверхность которых была сформирована электролитическим осаждением меди из кислого раствора сульфата меди.

Ключевые слова: лиганд, оксидная пленка, предварительная обработка поверхности металла, скорость растворения

В настоящее время взаимодействие металлов и их оксидов с лигандами в неводных растворителях является объектом пристального внимания исследователей, что связано с необходимостью разработки прямого метода синтеза комплексных соединений для различных технологических процессов. Так для извлечения редких металлов из отходов производства и удаления оксидных пленок металлов с поверхности оптических изделий. Данная идея позволила провести исследования синтеза, строения и состава получаемых соединений.

Применение неводных систем при взаимодействии металла с лигандом, а также каталитические свойства металлов позволяют осуществлять процесс с достаточно высокой селективностью. Это представляет интерес для теории и практики катализа, коррозии металлов в неводных и смешанных растворителях, направленной химической обработки поверхности твердого тела, разработки новых методов извлечения металлов из тонковкрапленных руд и минералов, техногенных отходов.

Среди гетерогенных химических взаимодействий в системе твердое тело – жидкость немаловажное значение имеют реакции окисления металлов в неводных системах.

В научном плане исследование взаимодействия металла и лиганда в неводных системах вносит вклад в развитие теории гетерогенных взаимодействий твердое тело – неводный раствор и подчеркивает роль донорно-акцепторного процесса в этих реакциях. Выявление общих закономерностей

процесса и влияния различных факторов на его динамику позволило разработать ряд технологических приемов с участием донорно-акцепторных систем.

Прикладной аспект изучения гетерогенного донорно-акцепторного взаимодействия металла и лиганда в неводных системах состоит в том, что эти процессы лежат в основе базовых технологий малотоннажной химии, оптико-механической промышленности, микрорадиоэлектроники, каталитического органического синтеза и других.

Оксидные пленки практически всегда присутствуют на поверхности металла. Протекание химических реакций с участием металлов неизбежно сопровождается изменением физико-химического состояния этих пленок. Изучение реакционной способности твердых тел в экстремальных состояниях, а пленочное состояние является именно таким, позволяет получить информацию, расширяющую представления о свойствах твердых тел и закономерностях физико-химических процессов с их участием.

В ряде работ было показано, что взаимодействие пленок поверхностных химических соединений с органическим лигандом в неводных растворителях приводит к образованию хелатных комплексных соединений d-элементов [1-3]. Такие комплексные соединения с помощью ИК-спектроскопии идентифицируются с комплексными соединениями, полученными по классическим методикам. Процесс растворения пленок поверх-

ностных химических соединений носит циклический характер [4].

Растворяющаяся пленка периодически восстанавливается за счет контакта с растворенным в неводном растворителе кислородом. В отсутствие кислорода реакция прекращается. В реакцию вступают пленки оксидов и сульфидов d-элементов. Этот процесс был использован для травления поверхностей переходных металлов [5].

Оксидная пленка легко растворяется в растворе салицилальанилина в диметилформамиде. Энергия активации этого процесса E_a зависит от величины энергии связи кислорода с поверхностью оксида Q и описывается линейным уравнением с высоким коэффициентом корреляции 0,99 [6]:

$$E_a = -67,70 + 0,98Q. \quad (1)$$

В настоящей работе рассматривается влияние предварительной обработки поверхности меди на взаимодействие с лигандами салицилальанилином и α -бензоиноксимом в неводном растворителе диметилформамиде и метилпирролидоне. Концентрация лиганда 0,01 моль/л.

Для изучения процесса растворения использовали медные пластины размером $10 \times 10 \times 1$ мм. Процесс проводили при перемешивании раствора лиганда с помощью пропеллерной мешалки (600 оборотов в минуту).

Кинетику растворения меди через растворение ее оксидных пленок фиксировали с помощью фотоэлектрокалориметра, поскольку растворы комплексных соединений меди окрашены.

Для изучения кинетики растворения меди строились градуировочные кривые. Для этого предварительно синтезировали комплексные соединения меди классическим методом. Концентрации готовили путем разбавления первоначально приготовленного раствора. Скорость растворения имела размерность $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В таблице 1 представлены зависимости концентрации C образующихся комплексных соединений в функции времени взаимодействия меди с лигандом τ при обработке 0,01 М растворе α -бензоиноксима в диметилформамиде для различных способов предварительной обработки поверхности меди.

Таблица 1

Зависимость концентрации C комплексного соединения от времени обработки меди τ в растворе лиганда. 0,01 М раствор α -бензоиноксима в диметилформамиде

τ , мин	Образцы меди								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0,16	0,13	0,11	0,07	0,03	0,040	0,015	0,020	0,030
60	0,35	0,26	0,23	0,19	0,09	0,045	0,020	0,080	0,040
90	0,52	0,40	0,34	0,28	–	0,080	0,025	0,085	0,050
120	0,68	0,53	0,45	0,40	0,10	0,090	0,030	0,090	0,060
150	0,86	0,66	0,57	0,48	0,13	0,100	0,035	0,095	0,065
180	0,95	0,78	0,68	0,52	0,40	0,120	0,040	0,100	0,080

Примечание: 1 – обработка 12% раствором соляной кислоты; 2 – электрохимическое осаждение меди на медную подложку; 3 – обработка 10% раствором азотной кислоты; 4 – электрохимическое полирование; 5 – необработанная поверхность меди (спонтанные оксидные и гидрокарбонатные пленки); 6 – химическое полирование; 7 – механическая обработка; 8 – обработка 30% раствором азотной кислоты; 9 – обработка 68% HNO_3

Скорость реакции V находили по углу наклона зависимости $C = f(\tau)$. Наивысшая скорость растворения ($V = 2,38 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot см $^{-2}$ \cdot ч $^{-1}$) характерна для образцов, предварительно обработанных 12%-ной (3,6 М) соляной кислотой, а также для образцов, поверхность которых была сформирована электролитическим осаждением меди из кислого раствора сульфата меди ($V = 1,95 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot см $^{-2}$ \cdot ч $^{-1}$). Образцы меди были подвергнуты обработке в 0,01 М растворе α -бензоиноксима в диметилформамиде.

Предварительная обработка образцов 10%-ной (1,7 М), 30%-ной (5,6 М), 68%-ной (15,1 М) азотной кислотой, химическая или электрохимическая полировка, уменьшают скорость взаимодействия с лигандом по сравнению с образцами, обработанными 12%-ной (3,6 М) соляной кислотой.

Абразивная обработка поверхности металла увеличивает до 4-х часов индукционный период. При этом отмечены невысокие скорости растворения.

Литература

1. Хентов В.Я., Великанова Л.Н., И.П. Лаврентьев. Журн. физ. химии. 1991. №7. С. 1986 – 1987.
2. Хентов В.Я., Семченко В.В., Великанова Л.Н. Изв. вузов. Сев-Кав. регион. Технич. науки. 1998. №3. С. 78 – 80.
3. Липкина Т.В., Липкин М.С., Хентов В.Я., Антонцева А.Б., Новиков Е.И. Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2001. №4. С. 97 – 100.
4. Хентов В.Я., Сеченко В.В., Великанова Л.Н., Власов Ю.В. Циклы природы и общества: материалы V междунар. конф., г. Ставрополь, 12-19 окт. 1997г. Ставрополь, 1997. С. 120 – 127.
5. Хентов В.Я., Великанова Л.Н., Семченко В.В., Семченко В.Д., Таланов В.М. Травильный раствор. Патент 2119462 РФ Кл. С03С15/00 Заявл. 12.03.97; Оpubл. 27.09.98, Бюл. №27.
6. Хентов В.Я., Великанова Л.Н., Семченко В.В. Основы новых методов выделения металлов из техногенных отходов и рудного сырья. Новочеркасск: «Оникс+», 2007. 131 с.

References

1. Hentov V.YA., Velikanova L.N., I.P. Lavrent'ev. Zhurn. fiz. himii. 1991. №7. S. 1986 – 1987.
2. Hentov V.YA., Semchenko V.V., Velikanova L.N. Izv. vuzov. Sev-Kav. region. Tekhnich. nauki. 1998. №3. S. 78 – 80.
3. Lipkina T.V., Lipkin M.S., Hentov V.YA., Antonceva A.B., Novikov E.I. Izv. vuzov. Sev.-Kavk. region. Tekhn. nauki. 2001. №4. S. 97 – 100.
4. Hentov V.YA., Sechenko V.V., Velikanova L.N., Vlasov YU.V. Cikly prirody i obshchestva: materialy V mezhdunar. konf., g. Stavropol', 12-19 okt. 1997g. Stavropol', 1997. S. 120 – 127.
5. Hentov V.YA., Velikanova L.N., Semchenko V.V., Semchenko V.D., Talanov V.M. Travil'nyj rastvor. Patent 2119462 RF Kl. S03S15/00 Zayavl. 12.03.97; Opubl. 27.09.98, Byul. №27.
6. Hentov V.YA., Velikanova L.N., Semchenko V.V. Osnovy novyh metodov vydeleniya metallov iz tekhnogennyh othodov i rudnogo syr'ya. Novocherkassk: «Oniks+», 2007. 131 s.

*Velyikanova L.N., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Southern Russian State Polytechnical University,
Shachneva E.Yu., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Astrakhan State University,
Khusseyn Kh.kh., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Lecturer,
University of Mutansiriya, Irak*

THE INFLUENCE OF THE METHOD OF COPPER SURFACE TREATMENT ON THE INTERACTION WITH ORGANIC LIGAND IN NON-AQUEOUS SOLVENT

Abstract: oxide films on the metal surface in the presence of dissolved oxygen in the organic solvent interact with the dissolved ligand to form a complex compound. The effect of preliminary treatment of the copper surface on the interaction with a ligand of salicyl alanine and α -benzoinoxime in a non-aqueous solvent of dimethylformamide and methylpyrrolidone is considered. The ligand concentration is 0.01 mol / l. The surface treatment of copper was carried out in a 12% solution of hydrochloric acid; by electrochemical deposition of copper on a copper substrate; treatment with 10% nitric acid solution; electrochemical polishing; The untreated surface of copper (spontaneous oxide and hydrocarbonate films) was used; chemical polishing; mechanical restoration; treatment with 30% and 68% nitric acid solution. The highest rate of dissolution is characteristic for samples pretreated with 12% (3,6 M) hydrochloric acid, as well as for samples whose surface was formed by electrolytic precipitation of copper from an acid solution of copper sulfate.

Keywords: ligand, oxide film, metal surface pretreatment, dissolution rate