

ких комплексов $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$ и $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$ при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона, а для комплекса $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ — при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Электрокатализаторы, приготовленные из комплексов I и II, в отличие от катализаторов, полученных из комплекса III, образуют активные центры, в которых фрагменты металл—азот связаны с поверхностью углерода, вероятно, таким же образом, как и в случае пиррополимеров, полученных из N_4 -комплексов [5]. Электрокатализаторы, синтезированные при $600\text{ }^\circ\text{C}$ из комплекса III, содержат металлорганические остатки от разложения комплекса и CuO , что, вероятно, и обеспечивает им активность в реакции электровосстановления кислорода.

Каталитическая активность приготовленных катализаторов восстановления кислорода уменьшается в ряду комплексов: $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4 > \text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4 > \text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано електрокатализатори відновлення кисню на основі активованого вугілля СІТ-1, промотованого продуктами піролізу гетеробіметалічних комплексів $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$ (I), $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$ (II), $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ (III) ($\text{L}1 = 4,6,6$ -триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-3-ен; $\text{L}2 = 1,15$ -дигідроксі-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-ен; $\text{L}3 = 1$ -гідроксі-9-оксі-4,6,6-триметил-3,7-діазанона-3-ен). Визначено оптимальні умови синтезу катализаторів, що впливають на ефективність електровідновлення кисню, і встановлено ряд активності синтезованих електрокатализаторів залежно від типу лігандів комплексів Cu/Mn .

SUMMARY. Oxygen reduction electrocatalysts based on SIT-1 activated carbon, promoted by pyrolysis products of heterobimetallic complexes $\text{Cu}(\text{L}1)\text{MnCl}_4$ (I), $\text{Cu}(\text{L}2)\text{MnCl}_4$ (II), $\text{Cu}(\text{L}3)\text{MnCl}_3$ (III) ($\text{L}1 = 4,6,6$ -trimethyl-1,9-diamino-3,7-diazanon-3-ene; $\text{L}2 = 1,15$ -dihydroxy-7,9,9-trimethyl-3,6,10,13-tetraazapentadeca-6-ene; $\text{L}3 = 1$ -hydroxy-9-oxy-4,6,6-trimethyl-3,7-diazanon-3-ene), have been synthesized. The optimal catalyst synthesis conditions, which affect the efficiency of oxygen electroreduction, have been determined, and the activity sequence of catalysts as a function of the type of Cu/Mn complex ligands has been established.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 27.12.2007

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добрян, В.В. Даценко

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНГИЦИДА ГИДРОКСОХЛОРИДА МЕДИ (II) ИЗ ТРАВИЛЬНЫХ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ

Изучены химические и электрохимические процессы получения фунгицида $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ при анодном растворении меди в отработанных травильных медно-аммиачных растворах. Определены условия его образования в ходе химических реакций. Выявлены степени участия в электрохимических реакциях различных

© В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добрян, В.В. Даценко, 2008

механизмов образования пассивирующих слоев и вклады процессов старения и рекристаллизации. Установлены пути интенсификации процесса получения $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ и изменения его структуры.

Гидроксохлорид меди (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ является соединением, которое обладает фунгицидным действием. Основным способом его получения является химический синтез либо осаждение при сливании кислых и щелочных растворов, содержащих CuCl_2 . Однако помимо данных способов рассматриваемый фунгицид можно получить электрохимическим синтезом с использованием отработанных травильных медно-аммиачных растворов, содержащих компоненты CuCl_2 , NH_4Cl и NH_3 . Данный путь является экономически и экологически выгодным, так как предотвращает сброс высококонцентрированных по меди растворов в промышленный сток. В работе [1] было показано, что на диаграммах $E-\lg[\text{Cl}^-]$ для системы $\text{Cu}-\text{Cl}^--\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ можно выделить несколько областей, соответствующих формированию Cu_2O , CuCl , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Авторами работы [2] показано, что образование $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ возможно и непосредственно при окислении меди при высоких анодных потенциалах.

С целью изучения возможности протекания электрохимического синтеза $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ изучены стадийности протекания электрохимических и химических реакций в ходе анодного растворения меди, выявлены степени участия в электрохимических реакциях различных механизмов образования пассивирующих слоев и вклады процессов старения и рекристаллизации. Интерпретация экспериментальных данных опиралась на корреляцию между электрохимическими измерениями, данными рентгенографии и электронномикроскопических исследований.

На рис. 1 представлена характерная циклическая вольтамперограмма для меди в растворах $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ без перемешивания, имеющая три четко выраженных анодных пика тока AI, AII и AIII. Пик AIV в данном случае регистрируется в виде плеча, прилегающего к пику AIII со стороны положительных потенциалов. Пики AI и AII в большинстве случаев хорошо разрешены, они проявляются в довольно узкой области потенциалов.

Катодные пики CI и CII значительно смещены в отрицательную область по сравнению с соответствующими им анодными. Циклические вольтамперограммы имеют следующие особенности:

– при обратном катодном ходе повсеместно наблюдаются высокие анодные токи и пики тока, обозначенные соответственно A_{cIV} , A_{cIII} , A_{cII} и A_{cI} ;

– в начале обратной развертки потенциала в области высоких анодных значений часто наблюдается повышение обратного тока над прямым, так называемая "петля" (рис. 2), которая представляет непосредственно начало пика A_{cIII} или A_{cIV} .

Указанные особенности доказывают, что электрохимическая реакция очень чувствительна к изменениям поверхности металла на межфазной границе, к образованию способных к самопроизвольному растворению в электролите соединений меди (I) и (II). Кроме того, они свидетельствуют об образовании многослойных пленок из соединений меди.

Корреляция представленных результатов с данными рентгенографического анализа, которые приведены в табл. 1, позволяет утверждать, что в пи-

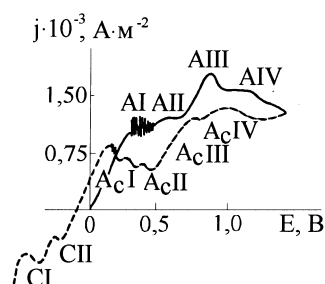


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма для меди в растворе, моль·л⁻¹: CuCl_2 — 0.75; NH_4Cl — 1.0; NaCl — 1.5; NH_3 — 5.0 при $\omega = 0$ об·с⁻¹; $\nu = 3.33 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹ (скорость сканирования потенциала); $E_c = -0.25$ В; $E_a = +1.4$ В.

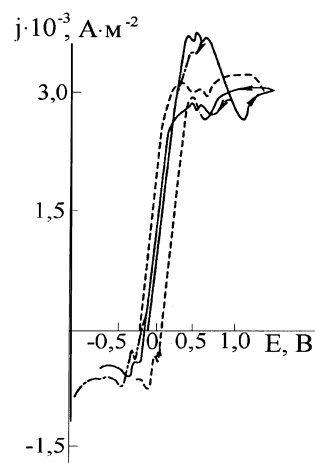


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе, моль·л⁻¹: CuCl_2 — 0.5; NH_4Cl — 1.0; NH_3 — 5.0 при $\omega = 0$ об·с⁻¹; $\nu = 6.66 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹; $E_c = -0.17$ В и различных E_a .

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгенофазового анализа поверхностных пленок, образующихся на меди в различных условиях

Образец	E, В	Cu	Cu ₂ O	CuO	Неидентифицированные фазы	Кубическая фаза α=6.03 Å	CuCl	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	CuCl ₂ ·2NH ₄ Cl·2H ₂ O
Раствор 0.15 М CuCl ₂ + 5.0 М NH ₃ + 2.7 М NaCl									
1	+0.6	+	+	-	+	-	-	-	-
2	+1.2	-	-	-	+	-	-	+	-
Раствор 0.6 М CuCl ₂ + 5.0 М NH ₃ + 1.8 М NaCl									
3	+0.2	-	-	-	-	+	-	-	-
4	+0.25	+	+	-	-	+	-	-	-
5	+0.35	-	+	-	-	-	+	-	-
6	+0.70	-	-	-	-	+	+	-	-
7	+1.2	-	-	-	-	+	+	+	-
Раствор 1.1 М CuCl ₂ + 5.0 М NH ₃ + 0.8 М NaCl									
8	+0.12	+	+	-	-	-	+	+	-
9	+0.30	+	+	-	+	+	-	+	-
10	+0.75	+	-	+	-	+	+	+	+
Раствор 1.25 М CuCl ₂ + 8.0 М NH ₃ + 0.5 М NaCl									
11	+0.20	+	-	-	-	-	-	-	-
12	+0.40	+	-	-	-	-	-	-	-
13	+0.60	-	-	-	-	+	-	+	-
14	+1.05	-	-	-	-	+	+	+	-
15	+1.20	-	-	-	-	-	-	+	-
Раствор 0.58 М CuCl ₂ + 2.73 М NH ₃ + 2.43 М NH ₄ Cl									
16	+1.72	-	-	+	-	+	-	+	-
Раствор 1.5 М NH ₃ + 1.5 М NaCl									
17	-0.07	-	-	-	+	-	-	-	-
18	+0.30	-	-	+	+	-	+	-	-
19	+0.44	-	-	-	+	+	+	-	-
20	+0.83	+	-	+	-	+	+	+	+

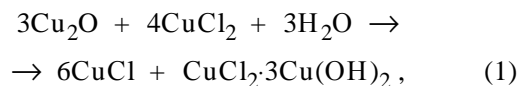
ке AI образуется соединение CuCl, пик AI соответствует началу пассивации Cu₂O. Когда окисление CuCl и Cu₂O становится возможным, на внешней стороне анодного слоя образуется CuCl₂·3Cu(OH)₂. Этому процессу соответствуют пики AIII и AIV.

Образование гидроксохлорида меди (II) характерно и для катодных процессов, которым отвечают пики A_cIV и A_cIII.

Составы большинства растворов, приведенных в табл. 1, соответствуют отработанным травильным медно-аммиачным растворам. Данные рентгенографического анализа образцов, выдержанных при потенциалах, соответствующих первому минимуму, показывают присутствие CuCl в фазовых слоях (табл. 1, образцы 5, 8, 18, 19). Необходимо отметить, что отсутствие в табл. 1 непосредственно самого соединения CuCl в исследуемых образцах при соответствующих потенциалах является следствием окисления CuCl до CuCl₂

3Cu(OH)₂ в агрессивной среде. Последнее соединение может присутствовать на поверхности меди при самых низких анодных потенциалах, так как при этих же потенциалах образуется CuCl. В аналогичных условиях зарегистрирован и Cu₂O, являющийся, вероятно, в этом случае продуктом химического растворения меди.

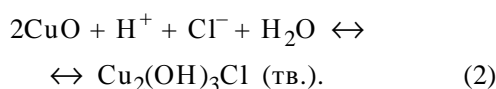
Электрохимическое образование Cu₂O происходит при более высоких потенциалах. Рентгенограммы образцов, выдержанных при потенциалах, близких второму минимуму, показывают наличие закиси меди (табл. 1, образцы 5, 9). Электрохимическая реакция образования Cu₂O протекает как бы внутри слоя CuCl. С образованием Cu₂O связаны определенные осложнения. В присутствии ионов меди (II) возможна реакция:



в результате которой увеличивается содержание

CuCl и появляется гидроксохлорид меди (II) в виде объемной пленки сине-зеленого цвета. Такой фазовый слой был зарегистрирован рентгенографически при довольно низких анодных потенциалах (табл. 1, образцы 9, 13), соответствующих протеканию электрохимической реакции образования Cu_2O при заданной концентрации компонентов. При повышении концентрации CuCl_2 возможно полное реагирование Cu_2O по реакции (1).

Природа третьего минимума тока связана с образованием соединений меди (II). В зависимости от условий формируются: $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (табл. 1, образцы 2, 7, 10, 14–16), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (образцы 10, 20), CuO (образцы 10, 16, 20) либо двухслойные пленки из этих соединений. Одной из причин отсутствия CuO в рентгенограммах может быть реакция образования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Кроме того, на некоторых рентгенограммах были зафиксированы линии высокодисперсной меди, чаще всего образующейся в близкой по потенциалам области формирования Cu_2O (табл. 1, образцы 1, 12, 20). Причин ее возникновения может быть несколько. Во-первых, в подобных системах протекает реакция:



Анализ данных показал, что подобный процесс идет при высоких потенциалах, позволяющих предварительно сформироваться слою CuO (табл. 1, образец 20). Во-вторых, существует определенная вероятность восстановления Cu_2O при малых анодных потенциалах по “островковому” механизму, что типично для пассивных пленок с медленным ионным переносом. Необходимый массоперенос ионов осуществляется в местах с повышенной локальной напряженностью поля, в разрывах сплошности пленки. В-третьих, могут протекать реакции диспропорционирования соединений меди (I).

Электрохимическая природа протекающих стадий подтверждается аналогичным ходом j, E -кривых в отсутствие ионов меди (II) (рис. 3). Однако для более эффективного синтеза гидроксохлорида меди (II) процесс необходимо проводить в присутствии ионов меди (II). Идеальной средой для подобных процессов являются отработанные травильные медно-аммиачные растворы. Помимо электрохимических реакций в данном случае протекают химические реакции образования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

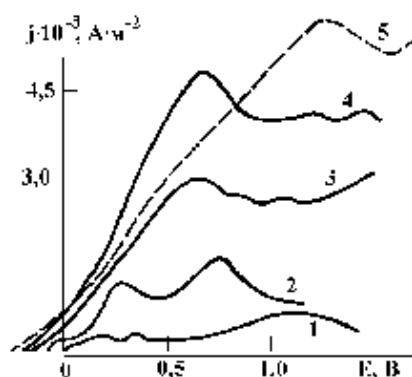


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для меди в растворах, моль·л⁻¹ 1.5 NaCl с добавками аммиака концентрации: 1 — 0.5; 2 — 1.5; 3 — 3.5; 4 — 5.0; 5 — 8.0; $\omega = 0$ об·с⁻¹.

Влияние величины конечного анодного потенциала на пассивацию меди различными соединениями можно изучить с помощью циклических вольтамперограмм, снятых с использованием треугольной развертки потенциала при постоянной скорости развертки (V) от фиксированного катодного потенциала ($E_c = -0.17$ В) до увеличивающегося значения конечного анодного потенциала (E_a) (рис. 2).

Возрастание E_a до значения, переходящего пороговый потенциал АП, приводит к сдвигу всей катодной кривой в область анодных потенциалов. Более очевиден вклад тока в положительную часть пиков СI и СII. Наблюдаемые в этом случае три анодных пика при катодном ходе свидетельствуют о начале образования пассивирующего соединения меди (II), хотя еще не завершено формирование соединений меди (I). Иными словами, инициирование анодного процесса, протекающего при более положительных потенциалах, не дает возможности полностью завершиться образованию слоев CuCl и Cu_2O . Если катодный ход ускорить, тонкая структура пиков $A_c I - A_c II$ исчезает.

Если на цикловольтамперограмме присутствуют два пика: СI и СII, то соединение $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ не восстанавливается катодно, так как полностью растворилось за время сканирования потенциала в катодном направлении.

Сдвиг катодных пиков в область отрицательных потенциалов по отношению к анодным и величина гистерезиса связаны с общим количеством поверхностного соединения и омическим сопротивлением пленок. В связи с пассивированием меди многослойной пленкой необходимо отметить, что всякое новое поверхностное соединение препятствует завершению формирования преды-

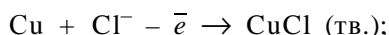
душего соединения. Это отмечается для $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, аналогично и для Cu_2O . Начало анодного осаждения этого соединения не дает возможности пленке CuCl пройти все изменения под действием анодного потенциала, связанные с модифицированием структуры слоя и его активности [4, 5].

Дальнейший сдвиг E_a в анодную область усложняет лишь часть катодного хода с положительным током, практически не внося изменений в характер катодных пиков. j, E -кривые сдвигаются при этом в область отрицательных потенциалов. На кривых наблюдается "петля" анодного тока, рассматриваемая как пик А_сIII. Данное явление регистрируется только после анодного окисления с образованием $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (пик АIII и AIV). Существует несколько мнений о первопричине возникновения подобной "петли" при завершении образования пассивирующего осадка $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Более подходящей можно считать версию авторов работ [4, 6], что превышение тока вызывается возрастанием площади электрода из-за коррозии меди. В этом случае одной из стадий анодных процессов является массоперенос продуктов реакции в объем раствора через поры пленки. Исследования в работах [4, 6] касались пассивных слоев $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuCl . В случае образования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, таким образом, происходит увеличение площади поверхности осадка и его разрыхление, облегчающее растворение.

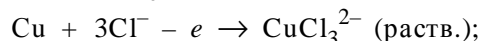
Образующиеся анодные соединения обладают различной реактивностью, наиболее активные из них растворяются при катодном ходе еще в области положительных потенциалов, остальные восстанавливаются катодно. Относительно $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ можно отметить, что данное соединение может образовываться химически и электрохимически: окислением CuCl и Cu_2O и осаждением из раствора при образовании $\text{Cu}(\text{II})$ -ионов (две стадии). Вторая стадия — осаждение из раствора — особенно наглядно видна при повышении концентрации Cu^{2+} -ионов (рис. 1, пик AIV). Анодный потенциал оказывает решающее влияние на структуру образующегося осадка, так как энергетика частиц, образующихся при более высоких E_a , значительно отличается от энергетика частиц, получающихся при низких E_a .

Таким образом, можно просуммировать все наиболее вероятные реакции, протекающие при анодном растворении меди [7—9]:

Область пика AI:



$$E_0 = 0.137 \text{ В [10];} \quad (4)$$

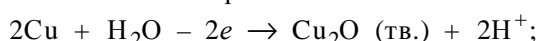


$$E_0 = 0.20 \text{ В [10].} \quad (5)$$

Согласно экспериментальным данным, основная часть слоя CuCl образуется по механизму растворения-осаждения при насыщении приэлектродного пространства растворимыми комплексами CuCl_3^{2-} . Осадок CuCl пористый.

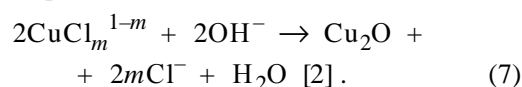
Область пика AII:

В основании пор CuCl



$$E_0 = 0.47 \text{ В [11].} \quad (6)$$

У поверхности CuCl



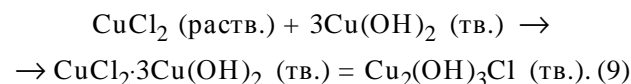
Осадок Cu_2O пористый [12].

Область пиков AIII и AIV:

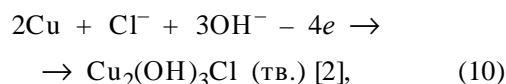
У поверхности Cu_2O протекает реакция трансформации Cu_2O в $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и



При взаимодействии продуктов реакций CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ у поверхности Cu_2O возможна реакция



Непосредственно при взаимодействии металлической меди в основании пор CuCl и Cu_2O протекает реакция



которая приемлема только для пика AIII.

Осадок $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ рыхлый. Дальнейшая анодная поляризация вызывает образование толстого слоя $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (пик AIII). С внутренними слоями CuCl и Cu_2O при этом происходит следующее: CuCl значительно уплотняется, Cu_2O становится менее пористым. В области пика AIV на внешней поверхности пленки образуются домены из соединений $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ с рыхлой структурой.

Пик AIV повсеместно появляется в концентрированных по CuCl_2 растворах. Усиливается пассивация после формирования $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ в силу того, что становятся достижимыми две структуры этого соединения. Слой $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, по видимому, является главным препятствием для ионной диффузии: по данным работы [14] напряжен-

ность электрического поля равна $(4-7) \cdot 10^8 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$.

Уменьшение концентрации NH_4^+ -ионов (раствор, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: $0.5\text{CuCl}_2 + 1.0\text{NaCl} + 5.0\text{NH}_3$) приводит к наступлению пассивации при более низких анодных потенциалах, снижению токов поляризационной кривой. Объяснением может служить увеличение концентрации OH^- -ионов в результате сдвига равновесия реакции



вправо при уменьшении $C_{\text{NH}_4^+}$ и, следовательно, усиление пассивации соединениями Cu_2O и $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Из этого можно заключить, что для системы $\text{CuCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl—NH}_3$ можно подобрать соотношение концентраций компонентов, наиболее благоприятное для фазообразования на поверхности меди, протекающего как по химическому, так и по электрохимическому механизмам.

При вращении медного электрода коренным образом меняется вид циклической вольтамперограммы (рис. 4). В работе [8] показано, что j, E -кривые не имеют пиков тока, что, однако, не является свидетельством активного растворения металла. Наклон кривых, гораздо меньший, чем для протекания активного растворения, свидетельствует о наличии пассивирующей пленки с достаточно плотной структурой. Наклон кривых с ростом скорости вращения (ω) уменьшается (рис. 4). Поскольку в этом случае нельзя предположить утолщения пленки, то, следовательно, речь идет об изменении структуры слоя, при котором происходит его уплотнение. В результате сопротивление пленки возрастает. Чем больше ω , тем в

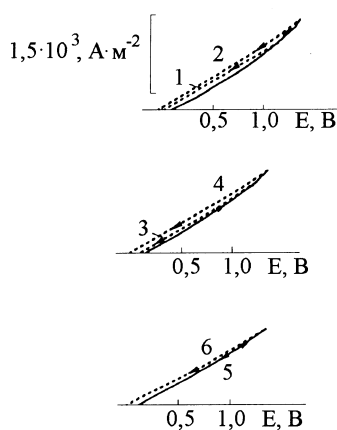


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы для меди в растворе, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: CuCl_2 — 0.5; NH_4Cl — 1.0; NH_3 — 5.0 при $\nu = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$; $E_c = -0.25 \text{ В}$ и различных ω , $\text{об}\cdot\text{с}^{-1}$: 1,2 — 47; 3,4 — 60; 5,6 — 74 и различных E_a , В: 1,3,5 — +1.1; 2,4,6 — +1.4.

большей мере уплотняются пассивные слои, достигая, однако, определенного предела. Величина тока анодного растворения меди j в растворе, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: CuCl_2 — 0.5; NH_4Cl — 1.0; NH_3 — 5.0 при $\nu = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$, $E_a = +1.0 \text{ В}$ при различных ω приведена ниже:

ω , $\text{об}\cdot\text{с}^{-1}$	0	47	60	74
$j \cdot 10^3$, $\text{А}\cdot\text{м}^{-2}$	3.48	1.1	0.8	0.78

Подобные изменения j с ростом скорости вращения свидетельствует [6] о растворении меди через плотную пленку и значительном вкладе ионного массопереноса через нее.

Постепенное разрыхление осадка $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ приводит к тому, что при низких скоростях вращения (ω) ток обратного хода превышает прямой (рис. 4, кривые 1–4), аналогичное явление наблюдалось для $\omega = 0$. При вращении электрода с $\omega = 74 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$ (кривая 5) рыхлая часть осадка уносится более интенсивно, поэтому вольтамперограмма до $E_a = +1.1 \text{ В}$ полностью обратима, и лишь высокие анодные потенциалы способны разрыхлить поверхность настолько, что наблюдается "петля" тока.

Если ускорить сам процесс анодного растворения путем повышения скорости сканирования потенциала ν , то кривые для разных скоростей вращения сливаются друг с другом и с обратным катодным ходом. Это наблюдается, вероятно, вследствие довольно малой скорости процесса разрыхления, так что разрушение плотной структуры пассивирующего слоя не достигается за короткое время анодного хода потенциала.

Интересно проследить за изменением величины "петли" тока в зависимости от ν . В данном случае под величиной "петли" подразумевается не величина пика АПД, а непосредственное превышение $j_{\text{обр}}$ над $j_{\text{прям}}$. С ростом ν величина "петли" сначала увеличивается, достигая максимального значения при $\nu = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$, затем при $\nu = 1.33 \cdot 10^{-2} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ начинается ее уменьшение. При $\nu = 1.66 \cdot 10^{-2} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ "петля" практически исчезает. Причиной появления "петли" тока является разрыхление слоя $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. При малом значении ν этот эффект проявляется слабо из-за саморазрушения рыхлой части осадка в растворе электролита за длительное время анодного процесса. При высоких ν для недостаточно сильного проявления этого эффекта имеются две причины: во-первых, не достигается область электрохимической пассивации $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$; во-вторых, там, где эта область достигается, величина "петли" уменьшается из-за гораздо меньшей скорости разрых-

Т а б л и ц а 2

Количество электричества (Q_a) анодного растворения пассивирующих медь осадков, образовавшихся при различных условиях

Опыт	E , В	Условия поляризации	Пассивирующее соединение	$Q_a \cdot 10^{-4}$, К·м ⁻²
1	+0.65	Предварительная поляризация в потенциодинамическом режиме	Cu ₂ O	152.7
2	+0.84	То же	Cu ₂ O	152.9
3	+1.2	— " —	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	126.1
4	+1.3	— " —	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	133.2
5	+0.65	Предварительная поляризация в потенциостатическом режиме	Cu ₂ O	126.2
6	+0.84	То же	Cu ₂ O	133.5
7	+1.2	— " —	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	131.6
8	+1.3	— " —	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	139.5

ления по сравнению со скоростью электрохимического процесса, иными словами, разрыхление не успевает произойти.

Величины количества электричества анодного растворения осадков (Q_a) приведены в табл. 2. Из нее видно, что увеличение E_a при формировании CuCl₂·3Cu(OH)₂ вызывает рост Q_a (опыт 3, 4) в результате облегчения анодного растворения осадка при его разрыхлении.

Иными словами, длительная поляризация в потенциостатическом режиме и повышение анодного потенциала разрушают структуру слоя CuCl₂·3Cu(OH)₂, разрыхляют его. Разрыхленный продукт обладает большей растворимостью в электролите. Реакция растворения CuCl₂·3Cu(OH)₂ контролируется как кинетикой поверхностных процессов, так и диффузией продуктов растворения от поверхности, а именно: контроль скорости происходит за счет потока частиц меди (II) от поверхности электрода, а не потока молекул NH₃ или Cl⁻-ионов к электроду, поскольку во всех экспериментах $C_{x=0} \text{NH}_3 \gg C_{x=0} [\text{Cu}(\text{OH})_n]^{2-n}$ и $C_{x=0} \text{Cl}^- \gg C_{x=0} [\text{Cu}(\text{OH})_n]^{2-n}$ ($C_{x=0}$ — концентрация указанного компонента у поверхности электрода). Под частицами меди (II) подразумеваются комплексы [Cu(H₂O)₄Cl₂], [Cu(H₂O)₃Cl₃], [Cu(H₂O)_m(NH₃)_n]²⁺ и образующиеся в меньшем количестве [Cu(H₂O)₃(OH)₃]⁻ и [Cu(H₂O)₂(OH)₄]²⁻.

Таким образом, нами впервые показана возможность электрохимического синтеза гидроксохлорида меди, обладающего фунгицидными

свойствами. Определены условия его образования в ходе химических реакций, при анодном растворении меди и при катодном осаждении из отработанных травильных медно-аммиачных растворов, раскрыты возможности изменения его структуры.

РЕЗЮМЕ. Вивчено хімічні та електрохімічні процеси одержання фунгіциду CuCl₂·3Cu(OH)₂ при анодному розчиненні міді у відпрацьованих травильних мідно-аміачних розчинах. Визначено шляхи інтенсифікації процесу одержання CuCl₂·3Cu(OH)₂ та зміни його структури.

SUMMARY. The chemical and electrochemical processes of fungicide CuCl₂·3Cu(OH)₂ production under copper anodic dissolution in exhausted etching copper-ammonium solutions were investigated. The ways of intensification of CuCl₂·3Cu(OH)₂ production and change of its structure were shown.

1. Введенский А.В., Маршаков И.К. // Защита металлов. -1983. -19, № 2. -С. 282—287.
2. Ермакова Л.Л., Смирнова Е.Н., Набойченко С.С. и др. / Цвет. металлы. -1990. -№ 1. -С. 36—38.
3. Новые проблемы современной электрохимии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
4. Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P. // Electrochim. Acta. -1988. -33, № 8. -P. 1039—1042.
5. Brossard R.-L. // Can. J. Chem. -1984. -62, № 6. -P. 1112—1119.
6. Gomez Becerra J., Salvarezza R.C., Arvia A.J. // Electrochim. Acta. -1988. -33, № 5. -P. 613—621.
7. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д. и др. // Электрохимия. -1990. -26, № 2. -С. 165—170.
8. Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Там же. -1993. -29, № 5. -С. 616—621.
9. Ларин В.И., Добряня М.А., Хоботова Э.Б. // Тез. докл. XIV Укр. конф. по неорган. химии. -Киев, 1996. -С. 242.
10. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
11. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. -М.; Л.: Химия, 1964. -Т. 3.
12. Shoesmith D.W., Sunder S., Bailey M.G. et al. // J. Electroanal. Chem. -1983. -143, № 1. -P. 153—165.
13. Macdonald D.D. // J. Electrochem. Soc. -1974. -121, № 5. -P. 651—656.
14. Cooper R.S., Bartlett J.H. // Ibid. -1958. -105, № 3. -P. 109—116.