

В.В. ДАЦЕНКО, канд. хим. наук, доц., ХНАДУ

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В КИСЛЫХ МЕДНОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Вивчено механізм і кінетику процесу іонізації міді в кислих міднохлоридних розчинах. Встановлено взаємозв'язок між каталітичним характером процесу іонізації міді і міжіонними взаємодіями в розчині.

The mechanism and kinetics of copper ionization process in acidic copperchloride solutions have been studied. The intercommunication between the catalytic character of copper ionization process and ionic interactions in solution has been determined.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Изучение механизма и кинетики процесса ионизации меди в кислых меднохлоридных растворах имеет значение не только с позиций обогащения теоретических представлений о процессе растворения меди в различных средах, но и о поведении других многовалентных металлов в аналогичных условиях.

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

Постановка задач исследования. Цель работы заключалась в установлении взаимосвязи между каталитическим процессом ионизации меди и межйонными взаимодействиями в растворе. Задачами исследования являлось изучение зависимости скорости растворения меди от состава раствора и выяснение состава каталитических комплексных частиц.

Экспериментальные результаты. В результате проведенных исследований химического растворения меди установлено 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 CuCl , 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. 1 представлена зависимость скорости растворения меди от концентрации ионов хлора в растворе при различном начальном содержании меди (II).

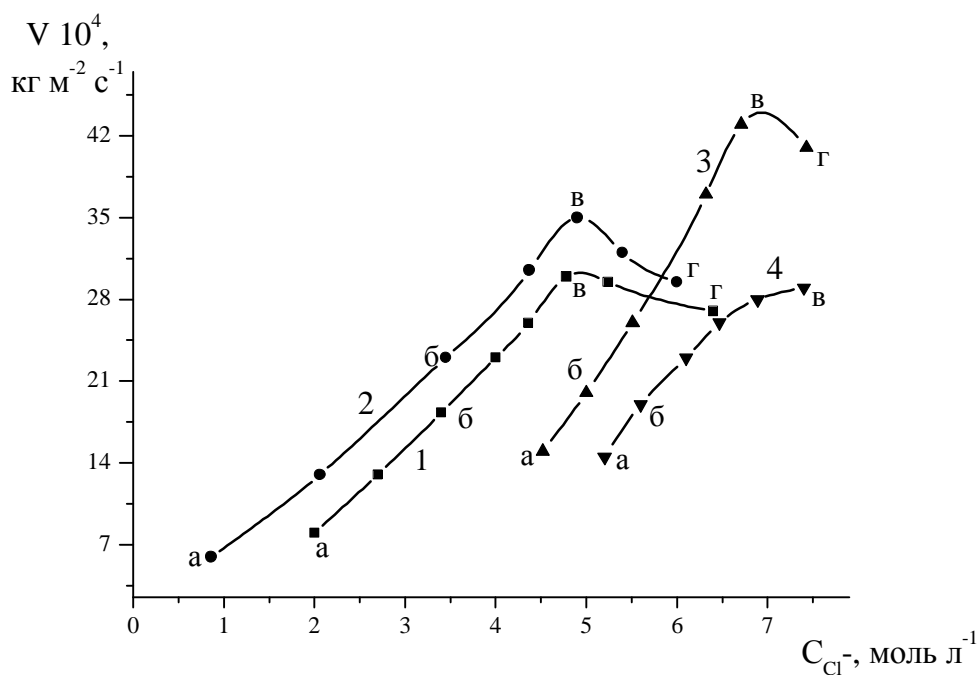


Рис. 1. Зависимость скорости растворения меди от концентрации ионов хлора (добавки NaCl) в растворах $0,50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ HCl с концентрацией CuCl_2 , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$:
1 – 0,42; 2 – 0,50; 3 – 1,00; 4 – 1,25 при $\omega = 68 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$.

Зависимость имеет экстремальный характер. Отмечается повышение скорости ионизации меди в определенной концентрационной области Cl^- -иона (участки а-б и б-в) и ее уменьшение в последующем (участки в-г). Для участков (а-в) – активизации растворения меди отмечаются сдвиги стационарных потенциалов в катодную область (рис. 2).

Проведено сравнение данных рис. 1 и подобных ему с результатами распределительных диаграмм медно-хлоридных комплексов (рис. 3). Для краткости написания на рис. 3 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 , при-

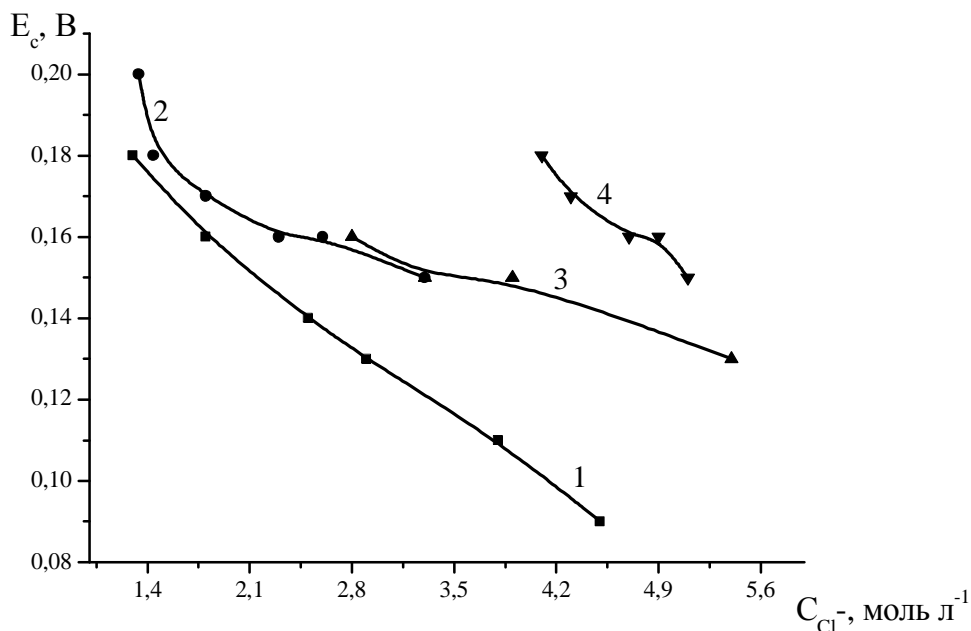


Рис. 2. Зависимость величины стационарного потенциала медного электрода от концентрации Cl^- -ионов в растворах с концентрацией CuCl_2 , $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$:
1 – 0,25; 2 – 0,42; 3 – 0,75; 4 – 1,30 при 25°C , $\omega = 68 \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$

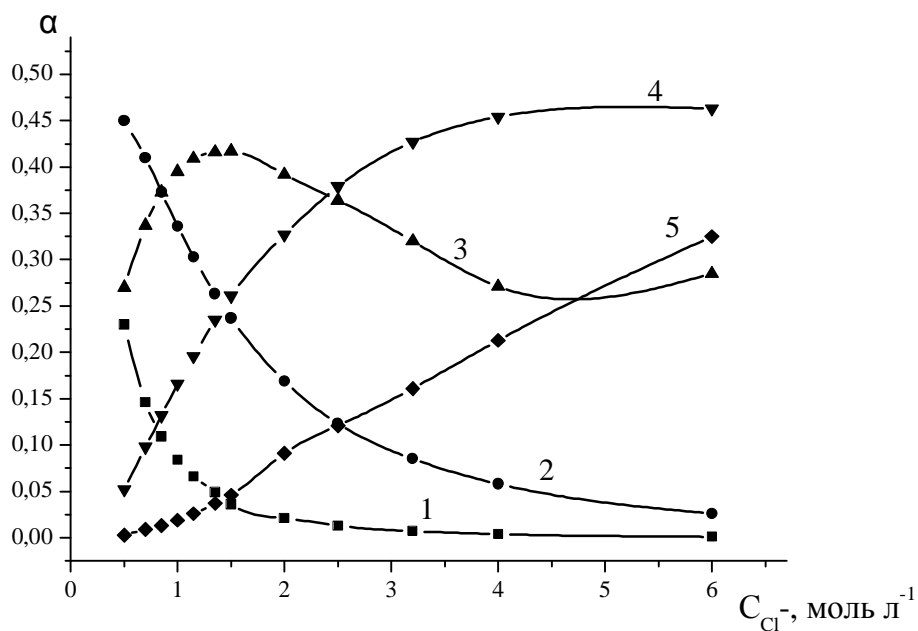


Рис. 3. Распределительная диаграмма медно-хлоридных комплексов:
1 – $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$; 2 – α_{CuCl^+} ; 3 – α_{CuCl_2} ; 4 – $\alpha_{\text{CuCl}_3^-}$; 5 – $\alpha_{\text{CuCl}_4^{2-}}$

ближенные к используемым в промышленности, и некоторое несоответствие этих концентраций выбираемым константам устойчивости комплексов. В связи с этим для расчета равновесного ионного состава растворов хлорида меди(II) были взяты константы устойчивости комплексов, достоверные при ионной силе до пяти единиц [5]. В таких условиях указанная погрешность 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 увеличение скорости ионизации меди и ее максимум совпадает с преобладающим формированием в растворе незаряженных каталитических комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Они являются основной формой комплексов до концентрации $C_{\text{Cl}^-} = 3,0$ моль·л⁻¹.

Дальнейшее снижение скорости растворения меди при $C_{\text{Cl}^-} > 4,0$ моль·л⁻¹ (рис. 1; кривые 1 – 3) связано с резким уменьшением в растворе доли каталитических комплексов и формированием многолигандных по иону хлора комплексов меди (II): $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Образование подобных частиц возможно при невысоких концентрациях меди(II); в более концентрированных растворах отрицательно заряженные комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ не формируются, да и доля частиц $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ существенно увеличивается лишь в области концентраций ионов хлора 5,0 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. 1; кривая 4).

Таким образом, увеличение концентрации комплексов с большим числом лигандов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ не способствует интенсификации растворения меди в силу отсутствия у комплексов каталитического эффекта. Такое явление часто наблюдается при значительном координировании лигандов-активаторов центральным металлоионом в различных окислительно-восстановительных процессах. Замедляющее ионизацию меди действие частиц $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ заметно выражено, как и противоположное ему – каталитическое действие у частиц $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$ имеет промежуточные свойства. Он не препятствует возрастанию скорости ионизации меди, присутствуя в растворе в избыточном количестве, при условии сохранения достаточного числа каталитически-активных частиц $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$

и малого числа $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ не оказывает ускоряющего действия, так как в противоположном случае происходила бы интенсификация растворения меди при $C_{\text{Cl}^-} \leq 1,0$ моль·л⁻¹, то есть в области его преобладания, чего не наблюдается. Данные рис. 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: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-} \ll [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^- < [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. Каталитическую активность координационно-ненасыщенных по аниону комплексов можно объяснить следующими обстоятельствами. Во-первых, наличие ионов-активаторов во внутренней координационной сфере иона металла способствует ускорению реакции, если только в координационной сфере есть места для вхождения реагирующего вещества или промежуточных продуктов, с которыми металлоион взаимодействует в ходе реакции, в нашем случае для ионов Cu (I). При полном блокировании лигандами всех координационных мест каталитическая активность комплекса снижается [6]. Отсюда, наибольшую каталитическую активность проявляют смешанные координационно-ненасыщенные по Cl⁻-иону аква-комплексы Cu (II).

Во-вторых, определенное значение имеет прочность комплексов ионов металла с лигандами. При увеличении концентрации ионов хлора кривая скорости реакции проходит через максимум, что, как отмечалось в [6], характерно для каталитических процессов. Концентрация лиганда-активатора (в нашем случае Cl⁻-иона), при которой скорость достигает максимума зависит от устойчивости комплексных частиц. Анионы, образующие прочные комплексы, эффективны только тогда, когда активирование реакции усиливается с увеличением степени закомплексованности. Кривая скорости в этом случае с ростом концентрации анионов-лигандов в растворе будет иметь насыщение. Большая прочность комплексов ионов металла приводит к уменьшению активирования при довольно низких концентрациях аниона и проявлению даже ингибирующего действия лиганда. Так, в рассматриваемом случае подавление каталитического действия хлорида меди (II) наблюдалось при введении в раствор различных комплексантов, связывающих в прочные комплексы ионы меди, например, тиомочевины. Таким образом, ион хлора удовлетворяет эмпирическому правилу, согласно которому лучшими активаторами окислительно-восстановительных процессов являются лиганды, образующие не очень прочные комплексы с центральным металлоионом.

В-третьих, большое значение имеет перенос электронной плотности от лигандов на ион Cu (II). Ионы галогенов являются электродонорными лигандами, уменьшая эффективный заряд Cu(II), они, тем самым, снижают прочность комплекса, а также способствуют лабильности внутренней координационной сферы и, соответственно, увеличивают скорость электронного переноса. Как известно [6, 7], 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 ион металла не может вызывать необходимые изменения при участии в последующих реакциях.

По классификации, предложенной П.Р. Бончевым [6] и К.Б. Яцимирским [8], катализ в изучаемой системе относится к нетипичному случаю. Ион хлора выполняет две роли. Во-первых, связывает ионы Cu (II) в активную каталитическую форму [Cu(H₂O)₄Cl₂], во-вторых, участвует в образовании промежуточного комплекса катализатора и субстрата – меди (I) в виде «мостикового» лиганда, то есть на различных стадиях реакции действует по разным механизмам.

Выводы. Установлен эффект активации растворения меди в присутствии ионов хлора. Показано, что каталитической активностью обладают координационно-ненасыщенные комплексы меди [Cu(H₂O)₄Cl₂] и [Cu(H₂O)₃Cl₃]⁻. Полученные результаты могут служить основой для разработки новых составов эффективного высокоскоростного химического травления меди.

Список литературы: 1. Молодов А.И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов. Исследование коррозии меди / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосьян, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1981. – № 8, Т. 17. – С. 1131 – 1140. 2. Молодов А.И. Закономерности саморастворения меди в присутствии H₂O₂ / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосьян, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1982. – № 9, Т. 18. – С. 1186 – 1193. 3. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов / А.И. Молодов // Защита металлов. – 1991. – № 4, Т. 27. – С. 552 – 560. 4. Крейзер И.В. Растворение меди при катодной поляризации в кислых хлоридных средах / [И.В. Крейзер, И.Д. Тутукина, И.Д. Зарцын и др.] // Защита металлов. – 2002. – № 3, Т. 32. – С. 261 – 267. 5. Khan M.A. Stability and electronic spectra of the copper (II) complexes in aqueous solutions / M.A. Khan, Schuring – M.J. Weill // Inorg. Chem. – 1976. – № 9, Vol. 15. – P. 2202 – 2205. 6. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах / П. Бончев. – М.: Мир, 1975. – 272 с. 7. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В.И. Кравцов. – Л.: Химия, 1985. – 208 с. 8. Яцимирский К.Б. Катализ в аналитической химии / К.Б. Яцимирский, Л.П. Тихонова. – М.: Наука, 1970. – 102 с.