УДК 621.794.42:546.56

В.И. ЛАРИН, докт. хим. наук, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, ***Л.М. ЕГОРОВА***, ХНАДУ
М.А. ДОБРИЯН, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (III) НА ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В ХЛОРИД-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Встановлені кореляції між природою аніона, видом комплексних іонів в розчині і швидкістю процесу розчинення міді. Доведено утворення в розчині гетероядерних комплексів $CuFeCl_5$. Показано наявність каталітичних властивостей даних комплексів по відношенню до процесу розчинення міді.

The correlations between the nature of anion, the form of complex ions in solution and the rate of copper dissolution process were determined. The formation of heteronuclear complexes $CuFeCl_5$ in solution was proved. The catalytic properties of these complexes in process of copper dissolution were shown.

В настоящее время стала общепризнанной теория растворения металлов с участием компонентов раствора, в том числе и металлокомплексов. Данные о влиянии вида комплексных частиц Cu (II) и Fe (III) на растворение меди в литературе крайне ограничены. Скорость обменной реакции между двумя формами металло-ионов зависит от подвижности лигандов в комплексе и их способности принимать «продуктоподобную» конфигурацию. Присутствие анионов должно способствовать сближению двух метало-ионов. Оно более эффективно, если отрицательный ион находится между двумя катионами.

Окислительно-восстановительные реакции в системе Cu^+/Cu^{2+} могут протекать по нескольким параллельным путям. 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 в потенциалообразовании участвует смешанный комплекс, в котором, по данным работ в [1 – 3], предполагается ускоренный перенос электрона между Cu^+ и Cu^{2+}. Константа скорости обмена электроном $k = 5 \cdot 10^{7}$ моль$^{-1}\cdot$л с$^{-1}$, очевидно, относится к внутреннему переносу электрона в комплексе $Cu_2Cl_5^{2-}$, а не к непосредственному переносу между гидратированными Cu^+ и Cu^{2+} [1]. Связующий ион хлора одновременно входит в координационные сферы Cu^{+} и Cu^{2+}.

В присутствии ионов галогенов изменяется скорость электронного переноса между Fe (III) и Fe (II), что сказывается на скорости ионизации меди. 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 в [4, 5]. Для комплексов железа подобный порядок обусловлен уменьшением константы скорости стадии электронного переноса с увеличением размера иона галогена, которое более выражено, чем увеличение устойчивости активированного комплекса. Либби в работе [6] найдена линейная зависимость между каталитическим действием ионов хлора на электронный перенос в системе Fe^{2+}/Fe^{3+} и их концентрацией. Авторами работы в [7] показано, что при увеличении числа ионов галогена в комплексе Fe (III) возрастает скорость обмена электроном между двумя формами железа. Электронный перенос происходит преимущественно по внутрисферному механизму через образование галогенидного мостика.

Авторами в [8 – 12] показано, что возможно усиление действия комплексов Cu (II) и Fe (III) как катализаторов при их совместном присутствии в растворе. С использованием методов спектрофотометрии и ЭПР доказано, что в солянокислом растворе возможно образование гетероядерного комплекса $(CuClFe)Cl_{j-1}^{5-j}$ и найдено значение константы устойчивости $\beta = 10$. 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:

$$CuCl^{+} + FeCl_2^{+} \leftrightarrow (CuClFe)\,Cl_2^{2+} \tag{1}$$

Применительно к процессу растворения меди было показано в [13 – 16], что механизм растворения металлической меди в растворах хлорида меди (II) протекает по каталитическому механизму с проявлением каталитической активности комплексами меди $[Cu(H_2O)_4Cl_2]$ и включает стадию образования комплекса $\{Cu(CuCl_5)\}^{2-}$.

При растворении меди в растворах хлорида железа (III) также отмечается зависимость скорости процесса от вида анионов и их концентрации. В работах [17] 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. Накапливающиеся при растворении меди соединения Cu (I) могут окисляться в растворе ионами Fe (III).

По данным работы в [18] реакция:

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

является обратимой. Она описывается кинетическим уравнением первого порядка по каждому иону металла и обратно пропорциональной зависимостью от C_{H+}.

Целью работы являлось выяснение природы комплексов меди (II) и (III) при их совместном присутствии в солянокислом растворе и оценка возможности проявлениями ими каталитической активности в процессе растворения меди.

Скорость растворения меди определяли гравиметрически при растворении вращающегося дискового электрода (ВДЭ), изготовленного из меди марки М-99, в хлорид-содержащих растворах различного состава. Скорость вращения электрода варьировалась в пределах 0 – 90 об/с.

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 проводился по проекционному методу, основы которого изложены в работах [19, 20]. Константы устойчивости комплексов рассчитывались по методу в [20].

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ER-9 в трехсантиметровом диапазоне при комнатной температуре. Метод ЭПР 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. 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. Величина g-фактора, характеризующая состояние электрона в ионе Cu (II), существенно отличалась от таковой для свободного электрона (2,0023), что отражает влияние химического окружения.

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

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

где $\Delta B_{1/2}$ – ширина линии спектра на половине высоты пика поглощения; ΔB_{max} – расстояние между максимумом и минимумом кривой.

g-Фактор спектра равнялся 2,181, ширина его линии 150 Гс (рис. 1). 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.

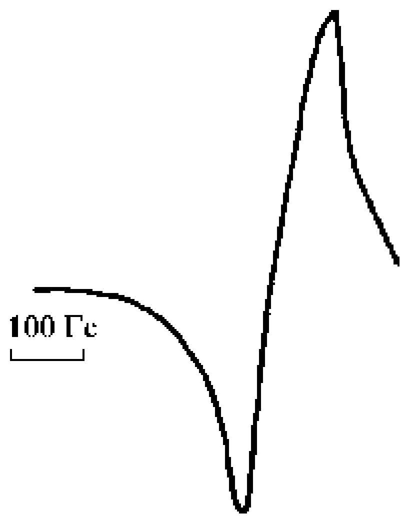

Рис. 1. Спектр ЭПР 0,75 моль · $л^{-1}$ раствора $Cu(NO_3)_2$

Как видно из рис. 2, интенсивность сигнала ЭПР (S) раствора $Cu(NO_3)_2$ прямо пропорциональна числу парамагнитных ионов Cu (II).

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.

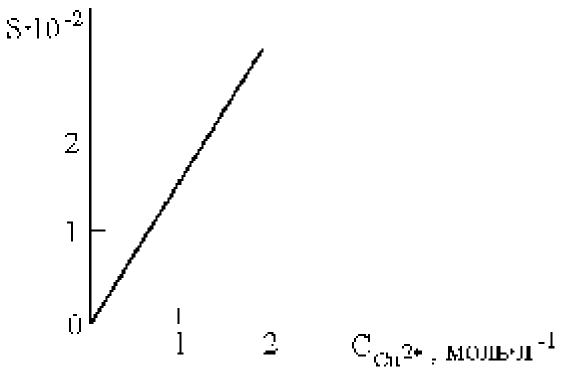

Рис. 2. Зависимость интенсивности спектров ЭПР меди (II) от концентрации $Cu(NO_3)_2$ в 4,0 моль · л $^{-1}$ растворе LiCl

Наклон кривой S – C_{Cl^-} (рис. 3) сильно зависит от концентрации меди (II).

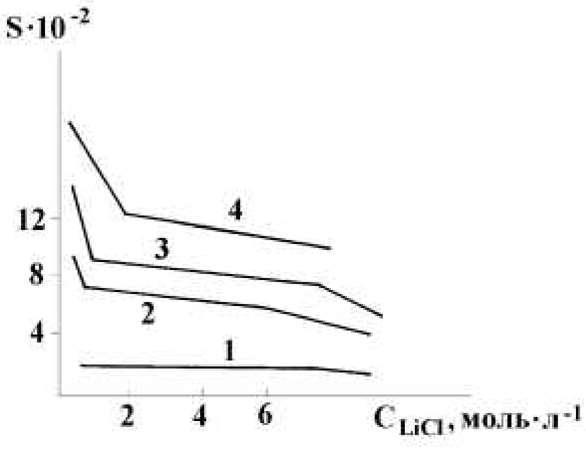

Рис. 3. Зависимость интенсивности спектров ЭПР меди (II) от концентрации LiCl при концентрации $Cu(NO_3)_2$, моль · л $^{-1}$:
1 – 0,05; 2 – 0,35; 3 – 0,5; 4 – 0,8.

Совместное присутствие в растворе ионов меди (II) и железа (III) в концентрированных системах создает условия для формирования гетероядерных комплексов Cu (II) – Fe (III), образование которых не может ни сказаться на скорости процесса растворения меди.

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 приблизительно равна 1000 Гс кривая 1 (рис. 4). При увеличении концентрации $FeCl_3$ до 0,5 – 1,0 моль·л $^{-1}$, сигнал ЭПР практически исчезает кривая 2 (рис. 4). Интенсивность линии спектра ЭПР пропорциональна числу парамагнитных частиц, поэтому, вероятно, уменьшение интенсивности спектров ЭПР при концентрировании растворов объясняется димеризацией комплексов.

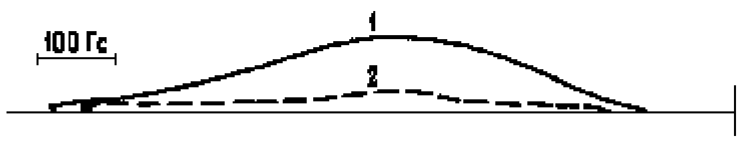

Рис. 4. Спектры ЭПР растворов $FeCl_3$, моль·л $^{-1}$: 1 – 0,02; 2 – 1,0.

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. 5).

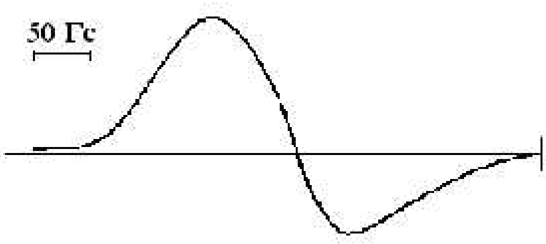

Рис. 5. Спектр ЭПР раствора 0,5 моль · л $^{-1}$ $CuCl_2$.

При введении в растворы хлорида меди (II) ионов железа (III) форма спектра ЭПР резко изменяется (рис. 6), 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.

Рис. 6. 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.

Форма первой производной в этом случае соответствует асимметричной линии ЭПР, возникающей вследствие неэквивалентности положений в ближайшем окружении Cu (II) для параметра анизотропии $\delta = 3$. 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 неспаренными электронами.

Полезная информация может быть получена из зависимостей интенсивности спектров от концентрации компонентов. С ростом относительной концентрации Fe (III) интенсивность спектров ЭПР заметно падает в таблице, что, вероятно, связано с образованием большого числа медно-железных комплексов. Уменьшение g-фактора свидетельствует об увеличении спиновой плот-ности 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 $^{-1}$ показало, что в присутствии большого числа хлорид-ионов (рис. 6), кривые 1, 2 значительно уменьшается интенсивность спектра и g-фактор Cu (II). Падение интенсивности спектров с увеличением C_{Cl^-} (рис. 3) 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.

Таблица

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

В работе [12] 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) в [12]. 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 в [8]. Подобные рассуждения отнюдь не противоречат тому положению, что, чем выше способность лигандов отдавать электрон, тем больше скорость каталитического процесса, вызываемого центральными металлоионами в [11], 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. 6) кривые 1 и 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. 7 представлены кривые изменения во времени скорости химического растворения меди (ν) в растворах, приготовленных на основе $FeCl_3$.

Сравнение данных по скорости растворения меди с распределительными диаграммами комплексов показало, что максимум ν 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 – ν уменьшается.

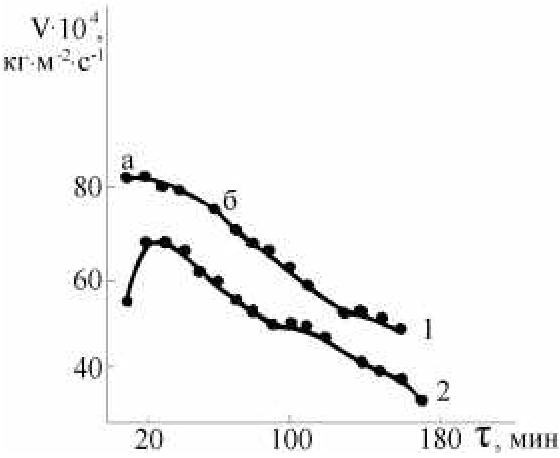

Рис. 7. Зависимость скорости растворения меди от времени в растворах, моль·л $^{-1}$:
1 – 1,8 $FeCl_3$ + 0,0297 $CuCl_2$ + 0,0075 $FeCl_2$;
2 – 1,69 $FeCl_3$ при скорости вращения медного электрода 90 об · с $^{-1}$.

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 ν.

Выводы. В результате полученных спектров ЭПР изучены процессы комплексообразования в системе Cu^{2+} – Fe^{3+} – Cl^{-}. Показано изменение каталитических свойств ионов меди (II) при совместном их присутствии с ионами Fe(III) в растворе. Доказано образование комплексов $CuFeCl_5$, оказывающих каталитическое влияние на процесс растворения меди. Определена константа устойчивости гетероядерного комплекса (lg K = 1,36).

Список литературы: **1.** *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. **2.** Современные аспекты электрохимии / *Под ред. Д. Бокриса, Б. Конуэя.* Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 509 с. **3.** *В.И. Кучеренко, В.В. Исаев, Г.В. Королев* и др. Электродные превращения в концентрированных хлоридных растворах меди (I) и меди (II). // Тез. докл. 8 Всес. науч.-техн. конф. по электрохимич. технологии. – Казань. – 1977. – С. 15 – 16. **4.** *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. – М.: Мир, 1969. – 592 с. **5.** *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. **6.** *Libby W.F.* Theory of electron exchange reactions in aqueous solution // J. Phys. Chem. – 1952. – Vol. 56, № 7. – P. 863 – 868. **7.** *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. **8.** *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. **9.** *Н.В. Копылова, А.Д. Рахмонбердыев, Б. Богогарибов* и др. Полярографическое исследование процессов комплексообразования ионов железа (III) и меди (II) // Комплексообразование в растворах. – Душанбе. – 1991. – С. 151 – 160. **10.** *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. **11.** *Голодов В.А.* О синергизме гомогенных катализаторов // Труды ин-та орган. катализа и электрохимии АН КазССР. – 1981. – № 27. – С. 52 – 68. **12.** *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. **13.** *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. **14.** *Д.Н. Грицан, Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, С.Д. Горобец.* О механизме ионизации меди в растворах хлорида меди (II). // Вестн. Харьк. ун-та. – 1987. – № 300. – С. 32 – 36. **15.** *В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, С.Д. Горобец, Д.Н. Грицан.* Влияние межионных взаимодействий на скорость каталитического процесса растворения меди. // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 3. – С. 625 – 630. **16.** *Хоботова Э.Б.* Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в хлоридных растворах: Автореф. дис… д-ра хим. наук. – Харьков., 2003. – 38 с. **17.** *W.H. Burrows, T.C. Lewis, D.E. Saire, R.E. Brooks.* Kinetics of copper-ferric chloride reaction and the effects of certain inhibitors // Industr. Engng. Chem. Process. Design and Developm. – 1964. – Vol. 3, № 2. – P. 149 – 159. **18.** *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. **19.** *Бугаевский А.А., Холин Ю.В.* Применение метода Уайта для расчета равновесного состава растворов // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 357 – 361.**20.** *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.

Поступила в редколлегию 25.10. 07