

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 621.794.42:546.56

ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

©2006 В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова, М. А. Добрян, В. В. Даценко, С. В. Пшеничная

Рассмотрены закономерности растворения меди в хлорид-содержащих аммиачных растворах различного состава. Показан каталитический механизм процесса, определены формы каталитических и ингибирующих процесс комплексов. Определен характер влияния органических аминов на растворение меди.

До настоящего времени не создана теория растворения металлов в растворах электролитов, содержащих собственные ионы. Не разработана общая концепция, связывающая кинетические особенности растворения металлов с формой металло - ионов в жидкой фазе, их реакционной способностью и каталитической активностью, в том числе и по отношению к процессу растворения металла.

Помимо чисто научного интереса данная проблема имеет и практический интерес, так как реакция химического растворения (травления) меди используется во многих технологических процессах. Широко применяется размерное травление меди при изготовлении плат печатного монтажа в радиоэлектронной и приборостроительной отраслях промышленности. Одной из разновидностей травильных растворов являются хлоридные медно - аммиачные растворы. Установление механизма и кинетических закономерностей растворения меди может способствовать усовершенствованию технологии травления меди, увеличению скорости процесса, повышению емкости растворов по растворяемому металлу, а значит продлению сроков службы электролита.

В растворах, содержащих хлорид меди (II), аммиак и ионы аммония, возможно формирование различных по природе комплексов, оказывающих влияние на кинетику растворения меди. Как показали данные расчета ионных равновесий, большую долю составляют аммиачные комплексы меди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($m+n=6$), а также гидроксо-комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_l]^{(2-l)+}$ ($l+m = 6, l \leq 3$). Концентрации хлоро-комплексов Cu (II) незначительны.

Целью работы являлось изучение взаимосвязи между скоростью растворения меди и формой комплексов меди (II) в аммиачных хлорид-содержащих растворах, а также влияние органических аминов на кинетику растворения меди.

В работе [1] нами сопоставлены распределительные диаграммы комплексов Cu (II) с данными по скорости растворения меди. Химическое растворение меди относится к топохимическим реакциям. Кинетические кривые подобных реакций имеют S-образную форму с различным периодом индукции. Если реакция является автокаталитической, когда образующийся продукт ускоряет процесс, то кинетические кривые чаще всего имеют максимум во времени (τ). При этом скорость растворения (v) пропорциональна количеству образовавшегося продукта и нерастворившейся твердой фазы. Полученные v , τ - и v, C_{Cu} - кривые имели экстремальный характер. При постоянстве концентрации меди (II) и варьировании C_{NH_3} отмечается лишь незначительное понижение скорости с ростом C_{NH_3} (рис. 1; кривые 5, 6). В присутствии ионов аммония отмечается более крутой ход зависимости скорости (сравните кривые 3 и 4). Прибавление к раствору NH_4Cl задерживает уменьшение скорости с ростом C_{NH_3} (сравните кривые 5 и 6).

Ионы аммония, помимо этого, повышают емкость травильных растворов. Из рис. 2 видно, что в системах, содержащих NH_4^+ -ионы (кривые 1 – 3), скорость растворения по мере накопления в растворе меди сначала увеличивается и лишь после этого падает, в отличие от растворов без NH_4^+ (кривые 4 – 6), в которых скорость уменьшается с первых минут растворения. Необходимо отметить, что снижение скорости растворения обусловлено уменьшением концентрации растворенного кислорода и накоплением комплексных ионов меди (I). Титриметрическое определение ионов Cu (II) и (I) в различных точках кривых 1 – 3 (рис. 2) показало отсутствие

меди (I) на восходящих ветвях кривых и незначительное ее присутствие (до 5 %) в конце растворения.

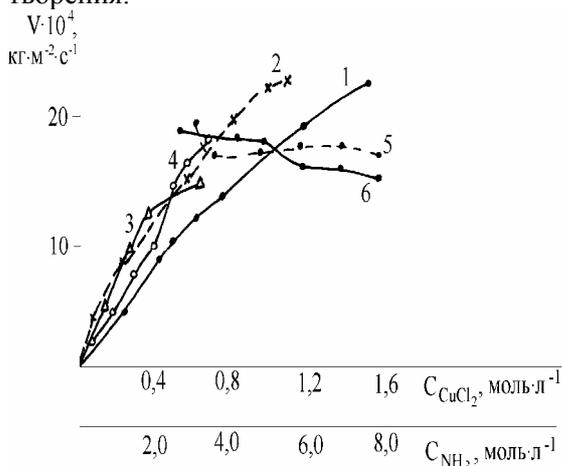


Рис. 1. Зависимость скорости растворения меди: кривые 1 – 4 от концентрации CuCl_2 в растворах, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 – 8.0 NH_3 ; 2 – 5.0 NH_3 ; 3 – 2.73 NH_3 ; 4 – 2.73 NH_3 + 2.43 NH_4Cl ; $\text{C}_{\text{Cl}^-} = 3.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; кривые 5 – 6 от концентрации NH_3 в растворах, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 5 – 0.58 CuCl_2 + 2.43 NH_4Cl ; 6 – 0.58 CuCl_2 . $\omega = 73 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$.

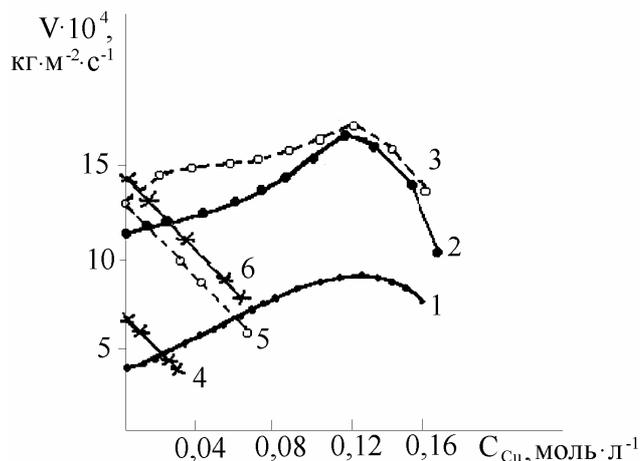


Рис. 2. Зависимость скорости растворения меди от добавленного содержания меди в растворе по мере травления в растворах, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: кривые 1-3 2.43 NH_4Cl + 2.73 NH_3 : 1 – 0.15 CuCl_2 + 2.7 NaCl ; 2 – 0.40 CuCl_2 + 2.2 NaCl ; 3 – 0.50 CuCl_2 + 2.0 NaCl ; кривые 4-6 2.73 NH_3 : 4 – 0.15 CuCl_2 + 2.7 NaCl ; 5 – 0.40 CuCl_2 + 2.2 NaCl ; 6 – 0.50 CuCl_2 + 2.0 NaCl . $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$.

В работе [1] показано, что окончательное уменьшение скорости растворения меди связано с образованием на ее поверхности солевых или оксидных слоев. В нашем случае такое объяснение вряд ли справедливо по причине растворения пассивирующих фаз CuCl и Cu_2O в избытке аммиака и отсутствии затруднений для отвода продуктов реакции в объем раствора при скорости вращения дискового медного электрода $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для объяснения изменений скорости при варьировании состава раствора были построены [1] диаграммы комплексов меди (II) и NH_4^+ -ионов. Распределительные диаграммы комплексов, присутствующих в растворах с добавками NH_4^+ -ионов, отличаются отсутствием гидроксо-комплексов Cu (II) в результате сдвига равновесия диссоциации аква-комплексов меди (II) влево в присутствии ионов аммония по реакциям



и протекания реакции



Сравнение данных по скорости растворения меди с диаграммами распределения комплексных частиц дает следующие результаты:

- повсеместно прослеживается параллелизм между уменьшением скорости растворения меди и наличием гидроксо-комплексов. Так, например, падение скорости во времени (рис. 2; кривые 4 – 6) объясняется наличием в растворе ингибирующих частиц $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_i]^{(2-i)+}$;
- частицами, повышающими скорость, являются аммиачные комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и, в меньшей степени, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Их концентрация растет на всем интервале $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$. Более пологий ход кривой для первого из этих комплексов с ростом концентрации CuCl_2 отражается в уменьшении угла наклона восходящей ветви кривых 1 – 3 (рис. 2). Ускоряющее действие $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ выражено и на фоне тормозящего эффекта гидроксо-комплексов Cu (II). Превышение скорости растворения меди в растворах аммиака концентрации 2.73 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ над скоростью растворения в 5.0 и 8.0 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NH_3 (кривые 1 – 3; рис.1) также обусловлено более высокой концентрацией указанных каталитически-активных комплексов. Кроме того, существенное превышение содержания комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ над $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ в растворах аммиака концентрации 2.73 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (рис. 1; кривая 3) приводит к более крутому ходу кривой в области низких

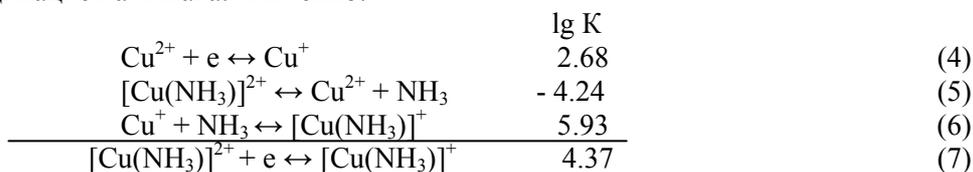
концентраций компонентов по сравнению с кривыми 1, 2, для которых концентрации этих частиц близки;

- остальные комплексы меди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ввиду их малой концентрации, не оказывают существенного влияния на скорость растворения меди. Они исключены из рассмотрения. Относительно комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ можно высказать предположение, что он не проявляет каталитических свойств в силу координационной насыщенности аммиаком. По этой же причине в реакциях с его участием могут возникать стерические затруднения.

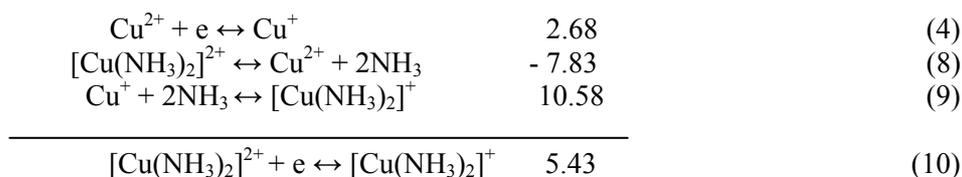
Частичная замена ионов хлора на Br^- или I^- -ионы приводит к возрастанию скорости травления меди. Ранее нами было показано [2], что это может быть связано с ускорением координирования Cu (II) и Cu (I) в гетероядерный комплекс с облегчением замедленной стадии переноса электрона по галогенидному мостику. Ингибирующее действие OH^- -ионов можно объяснить их менее сильными электродонорными свойствами и, следовательно, замедлением реакции обмена электроном между Cu (II) и Cu (I), а также упрочнением связи лигандов с медью (II) и снижением способности комплекса к их замене. Последнее обстоятельство очень важно при передаче электрона, когда одна из реагирующих частиц должна принять форму, близкую к форме продукта.

Второй путь связан с различной адсорбцией галогенид-ионов на меди. Чем сильнее взаимодействие между анионом и металлической поверхностью, тем легче осуществляется переход атома металла в раствор. Увеличение радиуса анионов в ряду Cl^- , Br^- , I^- способствует повышению их адсорбируемости.

При образовании аммиачных комплексов меди (II) деполаризация меди облегчается. Причиной является то, что комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ легче изменяют степень окисления, чем комплексы с неорганическими анионами. Действительно, если воспользоваться имеющимися константами устойчивости комплексов с аммиаком Cu (I): $\lg \beta_1 = 5.93$; $\lg \beta_2 = 10.58$ и Cu (II): $\lg \beta_1 = 4.24$; $\lg \beta_2 = 7.83$ [3] и $\lg K_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 2.68$ (согласно $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.153$ В [4]), то возможно рассчитать константы окислительно-восстановительных полуреакций между комплексами Cu (II) и (I) с разной координацией аммиака. А именно:



и



или в общем виде

$$K_{\text{сум.}} = \beta_{\text{Cu}^{2+}}^{-1} \cdot \beta_{\text{Cu}^+} \cdot K_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}, \quad (11)$$

$$K'_{\text{сум.}} = (\beta'_{\text{Cu}^{2+}})^{-1} \cdot \beta'_{\text{Cu}^+} \cdot K_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}, \quad (12)$$

отсюда

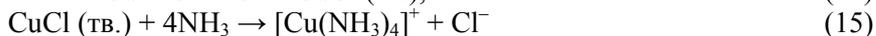
$$\lg K_n = \lg K_m - \Delta \lg \beta_{\text{Cu}^+}^{m-n} + \Delta \lg \beta_{\text{Cu}^{2+}}^{m-n}, \quad (13)$$

где m и n – число лигандов в комплексе.

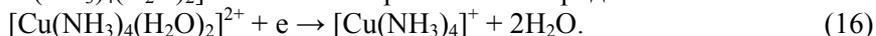
Как и следовало ожидать, константа равновесия $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ возрастает при увеличении числа молекул аммиака в комплексе и зависит от устойчивости комплексов меди обеих степеней окисления.

Таким образом, помимо процессов комплексообразования в механизме растворения меди в реальных растворах, содержащих ионы Cl^- , NH_4^+ и аммиак, необходимо учитывать сопутствующие реакции пассивирования меди. Растворение меди осложнено образованием соединений

CuCl и Cu_2O . Механизм растворения меди в медно – аммиачных растворах обоснован в работе [2] и включает следующие стадии



Восстановление ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ вблизи поверхности электрода



Реакция



протекает быстро внутри диффузионной зоны, не достигая поверхности металла.

Стадии (14; 15 и 17) являются быстрыми [5-7], отсюда можно сделать заключение о замедленности реакции (16), которое подтверждается результатами работы [8] на примере комплексов меди (II) с тремя молекулами аммиака.

Исследовано также влияние ряда органических аминов: метил – (МА), диметил – (ДМА), триметиламина (ТМА) и диэтиламина (ДЭА) на скорость растворения меди, изменение ее во времени и емкость растворов по меди. В литературе имеются сведения о том, что алифатические амины являются эффективными стимуляторами коррозии и анодной ионизации меди [9]. На практике диметиламин и диэтиламин используются в качестве добавок к медноаммиачным травильным растворам для уменьшения летучести аммиака, однако какое-либо другое их влияние на характеристики растворения меди отмечено не было.

Представленные на рис. 3 экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации аминов в растворе CuCl_2 скорость растворения меди увеличивается. «Эталоном» сравнения служил раствор, содержащий соль NH_4Cl (рис. 3; кривая 1), которая чаще всего используется в качестве добавки к травильным растворам CuCl_2 . Действие NH_4Cl объясняется повышением количества каталитических комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ и отмеченным авторами [10] синергизмом действия ионов NH_4^+ и Cl^- , выражающимся в непропорциональном значению концентрации увеличении скорости травления меди. Активность аминов в отношении увеличения скорости реакции изменяется в следующем ряду: ТМА (рис. 3; кривая 4) < ДМА (кривая 3) < МА (кривая 2).

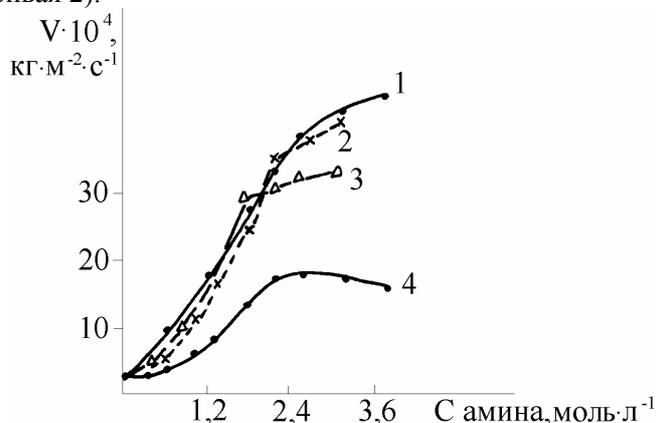


Рис. 3. Зависимость скорости растворения меди в растворе $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ CuCl}_2$ от концентрации добавки, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 – NH_4Cl ; 2 – МА солянокислого; 3 – ДМА солянокислого; 4 – ТМА солянокислого.

Для объяснения полученных результатов привлечем данные о комплексообразовании $\text{Cu}(\text{II})$ с аминами. Описанный выше каталитический механизм ионизации меди существенно изменяется при введении в раствор CuCl_2 органических аминов, образующих прочные комплексы с ионами $\text{Cu}(\text{II})$. В этих условиях менее устойчивые каталитически-активные хлоридные комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ распадаются и для их создания необходим большой избыток Cl^- -лигандов.

Амины являются донорами электронной пары, что объясняется наличием неподеленной электронной пары на атоме азота. Образование комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с аминами приводит к существенному снижению эффективного заряда центрального иона, что способствует лабилизации внутренней координационной сферы и увеличению скорости электронного переноса $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$, являющегося лимитирующей стадией.

Таким образом, органические амины, образуя комплекс с ионом $\text{Cu}(\text{II})$, ускоряют медленную стадию растворения меди. При этом точной корреляции с электронодонорными свойствами,

описанной в работе [11] не наблюдается в силу стерических затруднений. Например, образование комплекса Cu (II) с ТМА пространственно затрудняет электронный обмен между ним и ионом Cu (I), что снижает общую скорость реакции. Чем выше концентрация амина, тем больше его молекул входит в качестве лигандов во внутреннюю координационную сферу комплекса, что также препятствует переносу электрона и объясняет замедление скорости реакции с ростом концентрации амина.

Проведены сравнительные исследования скорости растворения меди в растворах составов, моль · л⁻¹: 0.5 CuCl₂ + 2.0 NH₄Cl + 2.5 амина (I) и в растворе с добавкой ионов брома 0.25 CuCl₂ + 0.25 CuBr₂ + 2.0 NH₄Cl + 2.5 амина (II). Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Скорость растворения меди ($V \cdot 10^4$, кг · м⁻² · с⁻¹) в зависимости от природы амина, добавленного в растворы I и II

Добавка амина	Раствор I	Раствор II
МА	17.8	18.2
ДМА	12.2	16.6

Как видно, в бромид - содержащем растворе (II) скорость растворения несколько выше, а различие в действии аминов меньше, чем в хлорид - содержащем растворе (I).

Были также получены многочисленные кривые изменения скорости растворения меди во времени в подобных растворах. Для примера сравним характеристики растворения меди для растворов, моль · л⁻¹: 0.3CuCl₂ + 0.1 CuBr₂ + 1.5 NH₄Cl и 0.3CuCl₂ + 0.1 CuBr₂ + 1.5 NH₄Cl + 2.5 МА. Во втором растворе скорость растворения больше в 1.8 раза и держится на одном уровне в течение всего процесса. Емкость по меди выше в 2.5 раза. Таким образом, добавки ионов брома и органических аминов в кислый раствор CuCl₂ способствуют увеличению емкости растворов по стравленной меди, скорости растворения и обеспечивают ее постоянство вплоть до момента выпадения в осадок малорастворимых соединений меди (I).

Изучено совместное действие добавок органических аминов и ионов Br⁻ и I⁻. Для аммиачных растворов CuCl₂ исследованы добавки МА, ДМА и ДЭА. Лучшие показатели процесса растворения были получены при использовании ДЭА и МА. На рис. 4 представлены кривые зависимости скорости растворения меди от количества накопившейся в растворе меди в ходе растворения. Конечная точка кривой по оси абсцисс соответствует значению емкости растворов по меди. При добавлении ДЭА (рис. 4; кривая 2) в аммиачный раствор CuCl₂ без ионов брома (кривая 1) скорость растворения и емкость раствора по меди уменьшаются. При добавлении Br⁻-ионов (кривая 3) в тот же раствор (кривая 1) скорость растворения возрастает, но емкость растворов остается низкой. Положительный эффект достигается только в растворах при совместном присутствии ионов Br⁻ и ДЭА (кривые 4, 5). При этом наблюдается существенное увеличение емкости растворов по меди и более постоянная скорость растворения в течение всего процесса. Отношение концентраций компонентов Br⁻ : ДЭА, соответствующее кривой 5 (рис. 4), является оптимальным. При нарушении этого отношения значительно уменьшается емкость растворов по меди. Например, кривая 6 (рис. 4) соответствует увеличению концентрации ионов брома, а кривая 7 – уменьшению содержания ДЭА.

Влияние МА и ДЭА на характеристики процесса растворения меди в аммиачном растворе с добавками ионов иода можно проследить по рис. 5. Данные для первоначального раствора без добавок аминов представлены кривой 1. При введении МА и ДЭА необходимо отметить постоянство скорости растворения меди в течение всего процесса при сохранении достаточно высокого ее значения (кривые 2, 3). Для сравнения приведены данные для аммиачного раствора CuCl₂ с добавкой ДЭА (кривые 3 и 4). Как видно, при одинаковой емкости этих растворов по меди, раствор с добавками ДЭА + I⁻ имеет постоянную скорость растворения, в то время как раствор без ионов иода отличается существенными колебаниями скорости. Оптимальным считается состав, которому соответствует кривая 2 (рис. 5). Объяснить полученные данные можно следующим образом. При введении аминов в аммиачный раствор CuCl₂, скорее всего, образуются смешанные аминоккомплексы Cu²⁺. Кинетика процессов замещения в растворе, содержащем смесь двух растворителей, способных сольватировать, подчиняется правилу [12]: из всех возможных в таких системах комплексов самым лабильным оказывается тот, который содержит одну молекулу растворителя с меньшей сольватирующей способностью (в рассматри-

ваемом случае NH_3), а все остальные координационные места Cu^{2+} заняты молекулами более сильно сольватирующего растворителя – аминов. Подвижность аминов определяется их дентатностью, размерами и способами координации к центральному металлоиону [13]. Кроме того, исследования методом ЯМР [14] показали, что в растворе более преимущественны комплексы Cu (II), содержащие во внутренней сфере два различных амина, что авторы объясняют взаимным стерическим влиянием лигандов. Из этого можно заключить, что при введении в аммиачный раствор добавок органических аминов образуются смешанные комплексы, включающие в качестве лигандов молекулы аммиака и органических аминов. Стерический фактор мешает координации вокруг Cu (II) максимального количества молекул амина, поэтому центральный ион еще имеет некоторую подвижность своей координационной сферы. Снижение ее подвижности происходит при присоединении небольших по размеру молекул NH_3 .

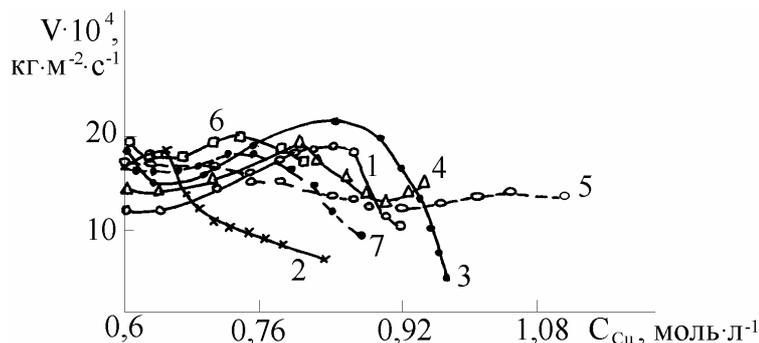


Рис. 4. Зависимость скорости растворения меди от общего количества меди в растворе по мере травления в растворах, моль · л⁻¹: (кривые 1, 2) $0,6\text{CuCl}_2 + 1,5\text{NH}_4\text{Cl}$: 1 – $4,0\text{NH}_3$; 2 – $2,5\text{NH}_3 + 1,5\text{ДЭА}$; (кривые 3, 7) $0,6\text{CuCl}_2 + 1,2\text{NH}_4\text{Cl} + 0,3\text{NH}_4\text{Br}$: 3 – $4,0\text{NH}_3$; 7 – $3,2\text{NH}_3 + 0,8\text{ДЭА}$; (кривые 4-6) $0,6\text{CuCl}_2 + 2,5\text{NH}_3 + 1,5\text{ДЭА}$: 4 – $1,2\text{NH}_4\text{Cl} + 0,3\text{NH}_4\text{Br}$; 5 – $1,0\text{NH}_4\text{Cl} + 0,5\text{NH}_4\text{Br}$; 6 – $0,2\text{NH}_4\text{Cl} + 1,3\text{NH}_4\text{Br}$.

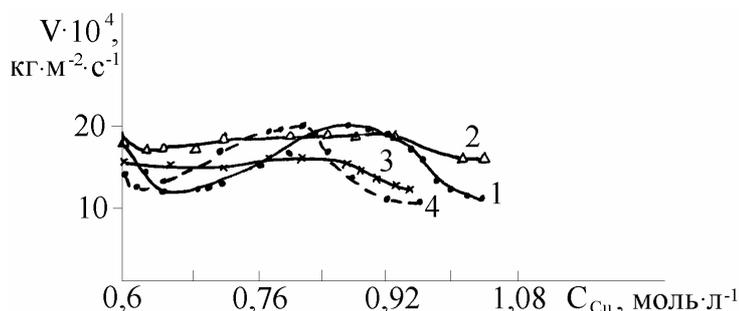
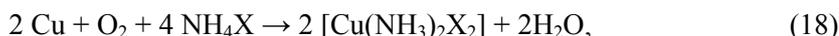


Рис. 5. Зависимость скорости растворения меди от общего количества меди в растворе по мере травления в растворах, моль · л⁻¹: 1 – $0,6\text{CuCl}_2 + 1,3\text{NH}_4\text{Cl} + 0,2\text{NH}_4\text{I} + 4,0\text{NH}_3$; 2 – $0,6\text{CuCl}_2 + 1,2\text{NH}_4\text{Cl} + 0,3\text{NH}_4\text{I} + 3,3\text{NH}_3 + 0,7\text{МА}$; (кривые 3, 4) $0,6\text{CuCl}_2 + 3,3\text{NH}_3 + 0,7\text{ДЭА}$: 3 – $1,2\text{NH}_4\text{Cl} + 0,3\text{NH}_4\text{I}$; 4 – $1,5\text{NH}_4\text{Cl}$.

С большой долей вероятности можно утверждать, что в водных растворах не происходит образования смешанных комплексов Cu^{2+} с аминами и галогенид-ионами, о чем говорилось ранее. Разнолигандные комплексы Cu (II) с аминами и ионами галогенов были зарегистрированы в неводных средах: метаноле, DMSO, DMF, AN и других [15, 16]. Растворение в подобных системах протекает с отщеплением одного электрона с последующим окислением до Cu (II) по схеме



где X^- – ион галогена. Необходимым условием является наличие кислорода и протонсодержащего реагента, которым, наряду с NH_4X , могут быть солянокислые амины. Однако для водных растворов данный механизм неприемлем в силу отсутствия образования аминоксидных комплексов Cu (II).

Исходя из этого, можно предположить, что передача электрона между ионами Cu^{2+} и Cu^+ ускоряется при образовании галогенидного мостика, соединяющего смешанные аминоксидные комплексы

меди (II) и (I). Однако нельзя исключать возможности образования мостика из амидо- или иминогрупп [11], имеющих, соответственно, две и три неподеленные электронные пары. В обоих случаях стадия электронного обмена облегчается за счет уменьшения эффективного заряда на ионах меди при переносе электронной плотности от донорных лигандов и увеличения лабильности промежуточного комплекса.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- выявлена форма каталитически-активных комплексных частиц меди (II) в аммиачных растворах. Показано, что ими являются комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Каталитическая активность комплексов проявляется в силу электродонорных свойств лигандов. Частицами, ингибирующими растворение меди являются гидроксокомплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^-$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^-$;
- предложена многостадийная схема растворения меди в аммиачных меднохлоридных растворах. Показано, что лимитирование процесса осуществляется на стадии обмена электроном Cu (II)/Cu (I), ускорение которой происходит при образовании промежуточного активированного комплекса Cu (II) - Cu (I) с галогенидным мостиком;
- установлено, что при растворении меди в аммиачных растворах CuCl_2 существует определенный синергизм действия добавок ионов Br^- и I^- и некоторых органических аминов, выражающийся в увеличении и стабилизации скорости растворения меди и емкости растворов по меди.

Литература

1. Прямой синтез координационных соединений/ В.В. Скопенко, А.Д. Гарновский, В.Н. Козей и др. /Под ред. В.В. Скопенко. – К.: Вентури, 1997. – 176 с.
2. Ларин В.И., Хоботова Э.Б. Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в различных растворах // Вісник Харк. нац. ун-тету.- 2004.- № 626.- С. 155-178.
3. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal – ion complexes. Supplement № 1. Inorganic ligands. – London, 1974. - 481 p.
4. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
5. О контролирующей стадии процесса травления меди в концентрированных медноаммиачных растворах // В.И. Шумилов, Н.И. Полищук, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров. – Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1982. – Т.25, № 11. – С. 1368 – 1370.
6. Zembura Z., Piotrowski A., Kolenda Z. A mass transfer model for the autocatalytic dissolution of a rotating copper disc in oxygen saturated ammonia solutions. - J. Appl. Electrochem. – 1990. – Vol. 20, № 3. – P. 365 – 369.
7. The copper dissolution in water solution of $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ / Hiroshi M., Satoru N., Tetsuji H., Yasuhiro A. – J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap. – 1993. – Vol. 109, № 3. – P. 191 – 194.
8. Тицкий Г.Д., Мирошниченко Н.А. Кинетика реакции окисления мочево́й кислоты, катализируемой аммиачными комплексами меди (II) // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 7 – С. 702 – 705.
9. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Жмырова Л.В. Влияние аминов на кинетику анодной ионизации меди в этиленгликолевых растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1988. – Т. 31, № 3. – С. 73 – 75.
10. Заявка 1426643 Великобритания, МКИ С 23 F 1/00. Способ травления меди. –Опубл. 03.03.76.
11. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия, 1987. – 288 с.
12. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах. – М.: Мир, 1975. – 272 с.
13. Лабильность гомо- и гетеролигандных комплексов меди (II) с моно-, ди- и триаминами / В.Г. Штырлин, А.В. Захаров, Н.Н. Киреева, З.А. Сапрыкова // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 971 – 976.
14. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 223 с.

15. Кокозей В.Н., Бабич О.А., Павленко В.А. Взаимодействие медного порошка с неводными растворами хлорида метиламмония // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39, № 6. – С. 938 – 942.
16. Васильева О.Ю., Кокозей В.Н. Электрохимическое поведение металлической меди в неводных растворах солей аммония // Укр. хим. журн. – 1993. – Т. 59, № 2. – С. 176 – 179.

Поступила в редакцию 4 августа 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). V. I. Larin, E. B. Khobotova, M. A. Dobriyan The process of copper chemical dissolution in ammonium solutions.

The regularities of copper dissolution in chloride ammonium solutions with different compositions were considered. The catalytic mechanism of this process was shown; the forms of catalytic and inhibiting complexes were defined. The theory of layer anodic copper passivation in chloride solutions of different acidity was developed. The character of organic amines influence on copper dissolution was defined.