

УДК 66.091.1

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Ni (II) В ЩЕЛОЧНЫХ ЦИТРАТНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

Ивашкин Е.Г., Михаленко М.Г., Плохов С.В., Трунова И.Г., Пачурин Г.В.

*ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Р.А. Алексеева»,
Ниžний Новгород, e-mail: pachuringv@mail.ru*

Определение структуры комплексных ионов металлов является актуальной задачей для создания систем очистки отработанных растворов и промывных вод химической металлизации. Спектральными измерениями оптической плотности в диапазоне длин волн 340–800 нм установлено, что никель (II) в водных щелочных цитратно-аммиачных растворах химической металлизации образует полилигандные комплексы. Методами изомольярных серий и мольных отношений показано формирование анионов $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{Ni}(\text{Cit})(\text{NH}_3)_2]^{2-}$. Расчетами, основанными на ионных равновесиях и константах ступенчатой диссоциации лимонной кислоты, выявлено значительное преобладание в растворе двухзарядных анионов металла с низкой хелатностью. Полученные результаты позволили сделать вывод о возможной высокой эффективности совместного применения ионного обмена и электролиза для извлечения металла из отработанных растворов и промывных вод химического никелирования.

Ключевые слова: химическая металлизация, комплексобразование, никель, цитрат-ион, аммиак, спектрофотокolorиметрия, хелатность, электроосаждение, ионный обмен

COMPLEX Ni (II) CITRATE IN ALKALINE AMMONIA SOLUTION

Ivashkin E.G., Mikhailenko M.G., Plokhov S.V., Trunova I.G., Pachurin G.V.

Nizhny Novgorod State University R.A. Alekseeva, Nizhny Novgorod, e-mail: pachuringv@mail.ru

Determining the structure of complex metal ions is an urgent task to build treatment systems waste solutions and washing water chemical metallization. Absorbance spectral measurements in the wavelength range 340–800 nm determined that nickel (II) in aqueous alkali solutions of ammonia citrate chemical metallization forms poliligandnye complexes. Methods isomolar series and mole ratios shown forming anion $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]^-$ and $[\text{Ni}(\text{Cit})(\text{NH}_3)_2]^{2-}$. Calculations based on ionic balance and dissociation constants speed of citric acid, showed a significant predominance in the solution of doubly charged metal chelate anions low. The results led to the conclusion about the possible joint use of high efficiency ion exchange and electrolysis to extract the metal from waste solutions and washing water chemical nickel plating.

Keywords: chemical metallization, complexation, nickel, citrate ion, ammonia, spektrofotokolorimetriya, chelate, electroplating, ion exchange

Для обеспечения требуемых потребительских свойств металлоизделий в промышленности используются различные виды поверхностных технологических обработок [10–12]. С целью их достижения на практике широко применяются различные способы никелевых покрытий [4, 8].

Нанесение никелевых покрытий химическим способом, как и гальваническое никелирование, сопровождается большими объемами жидких отходов в виде отработанных технологических и промывочных растворов. Ранее авторами [6, 7] был предложен комбинированный способ очистки промывных вод гальванического никелирования, включающий ионообменное извлечение катионов металла с последующим электролизом элюатов. Применение этого способа для обработки промывных вод после химического никелирования в щелочных цитратно-аммиачных растворах с гипофосфитным восстановителем малоэф-

фективно, поскольку металл в них присутствует в виде сложных комплексных ионов неизвестного состава и типа.

Целью данной работы являлось определение состава комплексных ионов Ni (II) в щелочных цитратно-аммиачных растворах и прогнозирование путей повышения эффективности ионообменного и электрохимического их извлечения с повторным использованием металла.

Щелочной раствор химического никелирования имеет состав, г/л: сернокислый никель ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 25, гипофосфит натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – 25, цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$) – 50, хлорид аммония (NH_4Cl) – 25 и гидроксид аммония (NH_4OH в виде 25%-ного водного раствора) до pH 8,5–9,0. Иногда в состав такого раствора вводят до 0,01 г/л стабилизатора (тиомочевина, ХНС-87 и других). В процессе эксплуатации в электролите никелирования накапливается фосфит натрия (NaH_2PO_3) до 400 г/л [5].

В промывных водах содержатся те же компоненты, но в значительно меньших количествах, а стабилизатор практически отсутствует. Кроме того, как показали предварительные исследования, фосфорсодержащие компоненты в процессах комплексообразования не участвуют, поэтому были исключены из рассмотрения.

Известно, что никель (II) способен образовывать в водных растворах комплексные соединения с солями лимонной кислоты и аммиаком. Наиболее устойчивой во всех случаях является октаэдрическая структура, то есть координационное число никеля (n) равно шести [4, 5]. Для определения состава комплексных соединений металла были рассмотрены системы, в которых Ni (II) присутствует сначала с одним или другим лигандом, а затем с обоими вместе. В качестве таких систем использовали растворы: Ni (II)–Na₃Cit–H₂O (I), Ni (II)–NH₄OH–NH₄Cl–H₂O (II) и Ni (II)–Na₃Cit–NH₄OH–NH₄Cl–H₂O (III), где Cit³⁻ – анион лимонной кислоты. Все измерения проводили на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюветах с толщиной слоя жидкости 1 см. Измерялась оптическая плотность растворов (D) в зависимости от длины волн (λ) в диапазоне 340–800 нм.

Поскольку приготовление электролита никелирования начинают со смешивания растворов лимоннокислого натрия и сульфата никеля, то в начале анализировали систему (I).

Исследование комплексообразования никеля (II) проводили методом изомольных серий [6] в растворах с различными суммарными мольными концентрациями Ni(II) и Na₃Cit при pH 8,5 и постоянной ионной силе раствора 1,16, поддерживаемой добавлением 1 М раствора сульфата натрия.

На зависимостях D от λ для системы I при различных мольных отношениях Ni (II):Na₃Cit (от 1:9 до 9:1) наблюдали по два четко разделенных спектра поглощения с максимумами при длинах волн 395 и 650 нм. Различие в положении максимумов на 260 нм дает основание рассматривать эти зависимости как два самостоятельных спектра, каждому из которых соответствует свое соединение.

Согласно теории метода изомольных серий, количественный состав комплексных соединений определяли методом касательных [1] к графическим зависимостям D от состава раствора (мольной доли ионов никеля), называемым изомольными диаграммами, при фиксированных длинах

волн, соответствующих максимумам светопоглощения. Установлено, что в обоих случаях никель (II) образует с цитрат-анионами комплексные соединения, в которых мольные отношения Ni (II):Cit³⁻ составляют 1:1. На изомольных диаграммах, полученных при различных суммарных концентрациях ингредиентов, не наблюдалось смещение максимума. Это свидетельствует о том, что комплексообразование не сопровождается никакими побочными процессами (гидролизом, ассоциацией и другими), а также не происходит образование нескольких комплексных соединений при одной и той же длине волны.

Расчетами, основанными на ионных равновесиях и константах ступенчатой диссоциации лимонной кислоты [9], нами показано, что при pH 8,5 в водном растворе присутствуют только анионы HCit²⁻ и Cit³⁻, которые способны образовывать комплексные соединения с никелем (II). Повышение pH до 10,0 ведет к снижению концентрации моногидроцитрата и возрастанию содержания цитрат-анионов. Это выражается уменьшением светопоглощения при длине волны 395 нм и его возрастанием при 650 нм. Таким образом был сделан вывод об одновременном присутствии в растворе ионов [Ni(HCit)]⁻ и [NiCit]²⁻ со значительным преобладанием последнего и его светопоглощением в более длинноволновой области. Кроме указанных анионов во внутреннюю координационную сферу комплексов входят молекулы воды (3 и 2 соответственно) для образования устойчивых конфигураций с n = 6 для никеля.

В системе II ионы никеля присутствуют в виде катионных комплексов. Известно [2, 3], что никель (II) способен образовывать с аммиаком шесть различных комплексов вида [Ni(NH₃)_n]²⁺, где n = 1–6. Однако практически эти возможности не всегда реализуются полностью. Состав комплексных катионов зависит от соотношения металла и лиганда, их концентраций, от pH раствора и от наличия хлорида аммония, который ведет к образованию аммиачно-буферной смеси, что существенно ограничивает диапазон pH. Состав комплексных ионов в системе II определяли методом мольных отношений («насыщения») [1]. Постоянной в растворах поддерживалась концентрация никеля (II). Соотношение между металлом и лигандом изменялось от 1:1 до 1:9.

На спектрах поглощения аммиачных комплексов никеля присутствовали два максимума при длинах волн 370 и 580 нм,

причем высота этих максимумов изменялась при изменении соотношения металла и лиганда. Построение зависимостей оптической плотности растворов от соотношения $\text{NH}_4\text{OH}:\text{Ni}$ (II) при длинах волн максимумов светопоглощения позволили установить, что в области ближнего ультрафиолета формируются комплексные катионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, а в видимой области (500–700 нм) образуются ионы $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

По-видимому, как и в случае цитратных соединений, при формировании аммиачных комплексов в их внутреннюю координационную сферу включаются молекулы воды до образования наиболее устойчивых конфигураций.

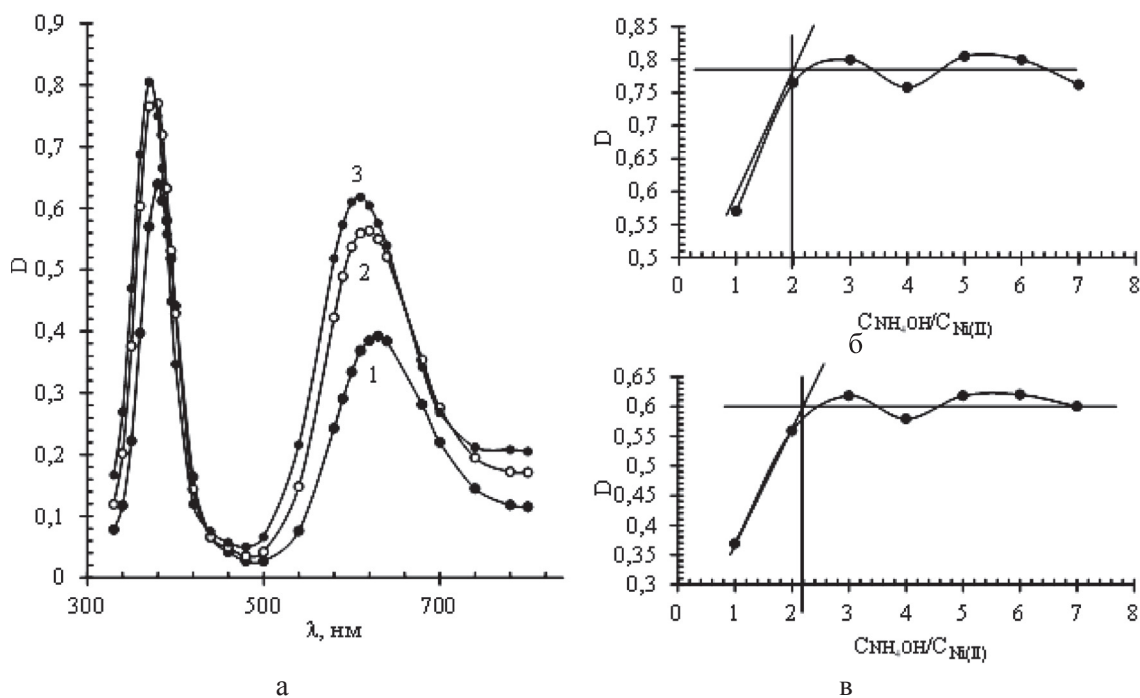
Совместное присутствие в растворе обоих лигандов (система III) приводит также к появлению двух максимумов светопоглощения на спектрах, полученных методом молярных отношений. В качестве примера некоторые спектры представлены на рисунке, а. Они были получены для растворов, приготовленных путем предварительного формирования цитратных комплексов никеля (II) с последующим добавлением аммиака. Молярные отношения цитратных комплексов Ni (II) и аммиака в растворах изменялись от 1:1 до 1:7.

Значения D в максимумах светопоглощения зависели от молярного соотношения компонентов, а сами максимумы наблюдались

при тех же длинах волн, что и в случае, когда металл образовывал монолигандные комплексы. Из кривых насыщения (рисунок, б и в) установлено, что в диапазоне длин волн 300–500 нм смешанно-лигандный комплекс имеет состав $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{NH}_3)_2]^-$, а в области 500–800 нм $[\text{Ni}(\text{Cit})(\text{NH}_3)_2]^{2-}$. Как и в случае монолигандных комплексов, во внутреннюю координационную сферу однозарядного комплекса для достижения устойчивой структуры входит молекула воды.

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что в цитратно-аммиачных растворах никель (II) присутствует в виде смешанно-лигандных комплексов анионного типа $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{Ni}(\text{Cit})(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ со значительным преобладанием последнего. Это позволяет дать предварительную оценку эффективности применения ионного обмена и электролиза для извлечения и переработки ионов металла, а также провести прогнозирование путей ее повышения.

Сложная пространственная структура комплексов металла вызывает трудности его ионообменного извлечения. Предварительные исследования авторов показали, что зернистый ионит АВ-17-8 практически не извлекает ионы никеля. Очистка раствора происходит от анионов Cl^- , SO_4^{2-} , и HPO_4^{2-} ,



Спектры поглощения (а) и зависимости D от молярного отношения $\text{NH}_4\text{OH}:\text{Ni}$ (II) для системы III при длинах волн 370 (б) и 610 нм (в). Концентрации Ni (II), цитрата натрия NH_4Cl составляют 0,04; 0,04 и 0,25 М. Молярные отношения Ni (II): NH_4OH , М/М: 1 – 1:1; 2 – 1:2; 3 – 1:5

которые более подвижны и обладают более простой пространственной конфигурацией.

Электровосстановление комплексов никеля (II) из отработанных растворов химической металлизации будет сопровождаться повышенной катодной поляризацией (энергозатратами) по сравнению с электроосаждением металла из растворов, содержащих свободные гидратированные ионы Ni^{2+} . Однако повышение энергозатрат не должно быть значительным, поскольку рассматриваемые комплексные соединения обладают низкой хелатностью, под которой понимают наличие в структуре пятичленных циклов, включающих катион металла. В щелочной среде цитратные комплексы никеля (II) содержат только один пятичленный цикл, формирующийся через гидроксидную группу. Добавление аммиака и переход цитратных комплексов в смешанно-лигандные не изменяет хелатности соединений и не повышает энергозатраты на электроосаждение металла. Кроме того, анионный тип комплексов металла будет облегчать их распад в прикатодном пространстве, поскольку поверхность электрода также имеет отрицательный заряд.

Следовательно, при создании технологии извлечения и переработки ионов никеля из жидких отходов щелочной химической металлизации требуется проводить раздельную обработку промывных вод и отработанных растворов. Промывные воды необходимо подвергать предварительной химической обработке растворами кислот для снижения значения рН, приводящего к разрушению комплексов металла с образованием гидратированных катионов никеля. В дальнейшем возможно ионообменное извлечение Ni^{2+} катионитом, например КУ-2-8 в Na^+ -форме, с высокими показателями процесса и с последующим электролизом элюатов (после регенерации ионита) с получением чистого металла.

Отработанный раствор, имеющий более высокую концентрацию никеля (II), можно подвергать прямому электролизу для получения чистого металла с последующим снижением рН и ионообменной доочисткой на катионите. Высокий выход по току металла и низкие затраты электроэнергии в ходе электролиза будут обеспечиваться тем, что совместно с электроосаждением при повышенной температуре будет протекать химическое восстановление ионов никеля.

Список литературы

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1972. – 408 с.
2. Дятлов М.Н., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
3. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.

4. Пачурин Г.В., Гуслиякова Г.П. Влияние газозащитного никелевого покрытия на механические свойства сталей // Физика и химия обработки материалов – 1991 – № 2. – С. 115–117.

5. Плохов С.В., Торунова В.И., Плохов В.А., Гольденберг Г.Л. Сокращение жидких отходов при химическом никелировании // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71. – Вып. 11. – С. 1909–1910.

6. Плохов С.В., Кузин Д.В., Плохов В.А., Михаленко М.Г. Утилизация никеля из промывных вод // Экология и промышленность России. – 2001. – Вып. 9. – С. 9–11.

7. Плохов С.В., Кузин Д.В., Плохов В.А., Михаленко М.Г. Условия очистки промывных вод от Ni(II) и электрохимической утилизации катионов металла при гальваническом сернокислом никелировании // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 154–155.

8. Филиппов А.А., Григорьева А.О., Пачурин Г.В. Структурно-механические свойства металлоизделий с покрытием / Инновационное развитие современной науки: сб. статей Международной научно-практической конференции: в 9 частях; ответ. ред. А.А. Сукиасян. – 2014. – С. 88–90.

9. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. – М.: Химия, 1976. – 304 с.

10. Шевченко С.М., Сахарова В.Н., Пачурин Г.В., Иняев В.А. Повышение жаропрочности сталей // Современные проблемы науки и образования. – 2005. – № 1. – С. 87–88.

11. Шевченко С.М., Пачурин Г.В., Сахарова В.Н. Поверхностное упрочнение сталей металлоорганическими соединениями хрома в целях повышения жаропрочности // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – № 7. – С. 52–53.

12. Pachurin G.V. Ruggedness of structural material and working life of metal components // Steel in Translation. – 2008. – № 3. – Т. 38. – P. 217–220.

References

1. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza. L.: Himija, 1972. 408 p.

2. Djatlov M.N., Temkina V.Ja., Popov K.I. Kompleksony i kompleksonaty metallov. M.: Himija, 1988. 544 p.

3. Kukushkin Ju.N. Himija koordinacionnyh soedinenij. M.: Vysshaja shkola, 1985. 455 p.

4. Pachurin G.V., Gusljakova G.P. Vlijanie gazozazhno nikeljevogo pokrytija na mehanicheskie svojstva stalej // Fizika i himija obrabotki materialov 1991 no. 2. pp. 115–117.

5. Plohov S.V., Torunova V.I., Plohov V.A., Goldenberg G.L. Sokrashenie zhidkih othodov pri himicheskom nikelirovanii // Zhurnal prikladnoj himii. 1998. T. 71. Vyp. 11. pp. 1909–1910.

6. Plohov S.V., Kuzin D.V., Plohov V.A., Mihalenko M.G. Utilizacija nikelja iz promyvnyh vod // Jekologija i promyshlennost Rossii. 2001. Vyp. 9. pp. 9–11.

7. Plohov S.V., Kuzin D.V., Plohov V.A., Mihalenko M.G. Uslovija ochildki promyvnyh vod ot Ni(II) i jelektrohimicheskoj utilizacii kationov metalla pri galvanicheskom sernokislom nikelirovanii // Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2002. T. 45. Vyp. 5. pp. 154–155.

8. Filippov A.A., Grigoreva A.O., Pachurin G.V. Strukturno-mehanicheskie svojstva metalloizdelij s pokrytiem / Innovacionnoe razvitie sovremennoj nauki: sb. statej Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii: v 9 chastjah; otvet. red. A.A. Sukiasjan. 2014. pp. 88–90.

9. Hudjakova T.A., Kreshkov A.P. Teorija i praktika konduktometriceskogo i hronokonduktometriceskogo analiza. M.: Himija, 1976. 304 p.

10. Shevchenko S.M., Saharova V.N., Pachurin G.V., Injaev V.A. Povyshenie zharoprochnosti stalej // Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. 2005. no. 1. pp. 87–88.

11. Shevchenko S.M., Pachurin G.V., Saharova V.N. Poverhnostnoe uprochnenie stalej metalloorganicheskimi soedinenijami hroma v celjah povyshenija zharoprochnosti // Uprochnjajushhie tehnologii i pokrytija. 2006. no. 7. pp. 52–53.

12. Pachurin G.V. Ruggedness of structural material and working life of metal components // Steel in Translation. 2008. no. 3. T. 38. pp. 217–220.