

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.742: 541.49

СТЕПЕНЬ РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (II) В СМЕСЯХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АММИАКА И ГИДРОКАРБОНАТА АММОНИЯ

© 2023 г. С. В. Добрыдnev^{a,*}, О. А. Александрова^a, А. Н. Новиков^a

^aНовомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

*e-mail: SDobrydnev@nirhtu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2022 г.

После доработки 06.06.2022 г.

Принята к публикации 18.06.2022 г.

Представлены результаты исследования степени растворения гидроксида никеля (II) в смесях водных растворов аммиака и гидрокарбоната аммония. Показано, что время установления равновесия между твердой и жидкой фазами достигается по истечении 11–12 ч от начала опыта. На основании выполненных экспериментов сделан вывод о большей растворимости гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатной смеси по сравнению с водными растворами аммиака и гидрокарбоната аммония. Установлено соотношение концентраций гидрокарбоната аммония и аммиака в растворе, при котором достигается наибольшая степень растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Дано аналитическое описание ионно-молекулярного равновесия в аммиачно-карбонатной смеси и проведен расчет равновесных концентраций молекул и ионов в исследуемой системе. Приведено стехиометрическое уравнение, описывающее процесс растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе.

Ключевые слова: аммиачные комплексы никеля (II), гидрокарбонат аммония, гидроксид никеля (II), ионно-молекулярное равновесие, раствор аммиака

DOI: 10.31857/S0044453723010065, EDN: BBMUWU

Физико-химические свойства наноразмерных материалов и возможности их дальнейшего применения для решения различных практических задач во многом зависят от дисперсности и структуры, что определяется методами их получения [1]. Порошки оксидов металлов с размером частиц 5–50 нм находят широкое применение в промышленности благодаря своим уникальным функциональным свойствам [2, 3]. Ультрадисперсный оксид никеля – эффективный катализатор в целом ряде химических синтезов – используется в аккумуляторных системах, а также является перспективным материалом анодов для твердооксидных топливных элементов [4].

В настоящее время из известных способов синтеза наноразмерных порошков оксидов металлов экономически выгодно термическое разложение кислородсодержащих соединений [5, 6]. Данный метод не требует применения дорогостоящих оборудования и реактивов, использования вакуума и низких температур [7]. Среди многих классов неорганических соединений, применяемых в качестве исходного сырья в процессе термоллиза, наиболее перспективны, с экологической точки зрения, гидроксиды, карбонаты и основные карбонаты металлов (ОКМ) [5–8]. Получение ОКМ методом растворения грубодис-

персных оксидов и гидроксидов металлов в аммиачно-карбонатных растворах (аммиачно-карбонатная технология (АКТ)) предотвращает выброс в атмосферу вредных газообразных продуктов и исключает образование жидких отходов [9]. Основной карбонат никеля, получаемый в настоящее время по АКТ, имеет переменный состав, что отрицательно влияет на качество готового продукта [10]. Рассматриваемая в настоящей работе методика синтеза основного карбоната никеля стехиометрического состава состоит из двух стадий [11]. На первой стадии в результате растворения оксида или гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе получают гомогенную смесь, состоящую из различных комплексных форм никеля (аммино-, гидроксо- и аквакомплексов) [12]. Растворимость оксида и гидроксида никеля в аммиачно-карбонатной смеси зависит от ее состава и условий проведения процесса [13]. На второй стадии после неполной отгонки аммиака и воды из реакционной смеси выделяют осадок дигидроксокарбоната диникеля (II) [14, 15].

Цель настоящей работы – изучение влияния содержания компонентов в аммиачно-карбонатной смеси на растворимость гидроксида никеля (II) при температуре 298 К.

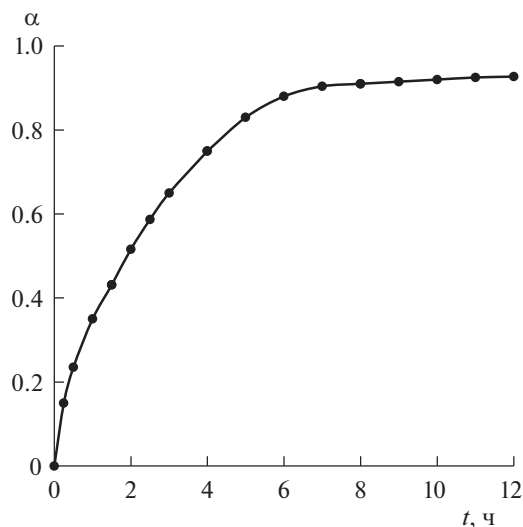


Рис. 1. Зависимость степени растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатной смеси состава 1.05 M NH_4HCO_3 и 1.32 M NH_3 от времени процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали следующие реактивы: гидроксид никеля (II) (квалификация “ч”, ГОСТ 48-3-63-90), гидрокарбонат аммония (квалификация “х.ч.”, ГОСТ 3762-78), аммиак водный (квалификация “ч.д.а.”, ГОСТ 3760-7).

Изучение процесса растворения гидроксида никеля (II) в водном растворе гидрокарбоната аммония и аммиака (аммиачно-карбонатная смесь) проводили в серии из трех опытов по следующей методике. В стеклянный реактор емкостью 150 мл, помещенный в термостат с температурой 298 K, вносили навеску гидроксида никеля массой 4 г (фракционный состав 0.50–0.63 мм), а затем приливали 100 мл термостатированного при 298 K водного раствора гидрокарбоната аммония и аммиака, после чего реактор герметично закрывали, включали перемешивание и фиксировали время начала реакции. Через заданный интервал времени непрореагировавший осадок гидроксида никеля (II) отделяли фильтрованием, сушили в течение 12 ч при температуре 323 K и прокаливали до постоянной массы при 773 K. Прокаленный продукт, согласно данным рентгенофазового анализа, представлял собой оксид никеля (II) (номер карточки по базе данных JCPDS – 02-1199). Растворение гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе количественно оценивали степенью растворения α , для чего массу прокаленного продукта пересчитывали на гидроксид никеля (II):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_{\text{ос}}}{m_0} = \frac{\Delta m}{m_0}, \quad (1)$$

где α – степень растворения, m_0 – масса начальной навески гидроксида никеля (II), $m_{\text{ос}}$ – масса прокаленного осадка оксида никеля.

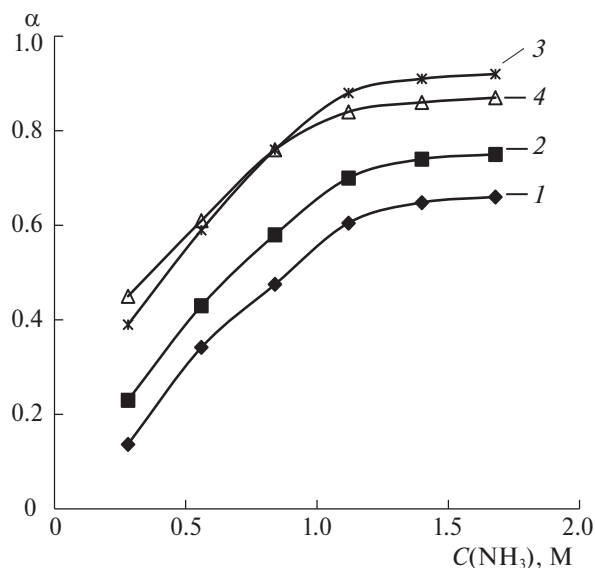


Рис. 2. Зависимости степени растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от концентрации аммиака, при различных начальных концентрациях NH_4HCO_3 в исходной смеси: 1 – 0.32, 2 – 0.64, 3 – 1.05, 4 – 1.1 M.

С целью определения времени установления равновесия между твердой и жидкой фазами исследовали зависимость степени растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатной смеси состава 1.05 M NH_4HCO_3 и 1.32 M NH_3 от времени процесса (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что равновесие между фазами достигается по истечении 11–12 ч от начала растворения, поэтому время проведения всех последующих опытов составляло 12 ч. Значение водородного показателя контролировали с помощью анализатора жидкости Эксперт-001 с пределом основной абсолютной погрешности ± 0.02 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости степени растворения гидроксида никеля (II) от концентрации аммиака при различных значениях концентраций гидрокарбоната аммония (0.32, 0.64, 1.05 и 1.10 M) в реакционной смеси представлены на рис. 2.

Как следует из рис. 2, степень растворения гидроксида никеля (II) максимальна при концентрации NH_4HCO_3 1.05 M и возрастает с увеличением концентрации аммиака в растворе до 1.32 M. Дальнейшее увеличение содержания компонентов в смеси не приводит к заметному изменению степени растворения, а полученные результаты для кривых 3 и 4 совпадают в пределах погрешности определения α .

Значения степени растворения гидроксида никеля (II) и водородного показателя в зависимости от концентрации гидрокарбоната аммония в растворе при концентрации аммиака 1.32 M приведены в табл. 1.

Таблица 1. Степень растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных смесях с различным начальным составом и значение водородного показателя в равновесных смесях через 12 ч от начала опыта

Номер опыта		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Начальный состав АКР	$C(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$, М	—	0.12	0.32	0.53	0.64	0.80	1.05	1.19	1.50
	$C(\text{NH}_3)$, М	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	—
Через 12 ч от начала опыта	α	0.12	0.61	0.64	0.88	0.90	0.91	0.92	0.87	0.23
	pH	12.15	11.62	11.57	11.12	10.96	10.80	10.61	10.46	7.71

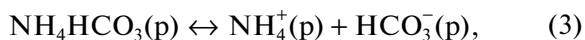
Как следует из данных табл. 1, степень растворения достигает максимума при концентрациях гидрокарбоната аммония 1.05 М и аммиака 1.32 М (данные табл. 1, опыт 7). В двухкомпонентных водных растворах аммиака с концентрацией 1.32 М (табл. 1, опыт 1) и гидрокарбоната аммония с концентрацией 1.5 М (табл. 1, опыт 9), степень растворения гидроксида никеля (II) меньше, чем в их смесях.

Для объяснения влияния состава аммиачно-карбонатной смеси на степень растворения гидроксида никеля (II) были проведены расчеты равновесных концентраций молекул и ионов в растворе. В рассматриваемой системе возможно протекание следующих реакций:

ионизации аммиака:



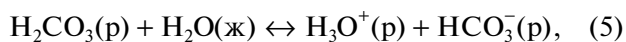
диссоциации гидрокарбоната аммония:



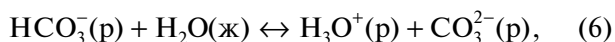
протолитического взаимодействия катиона аммония и гидрокарбонат-аниона с водой:



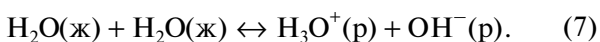
ионизации угольной кислоты по первой ступени:



ионизации угольной кислоты по второй ступени:



автопротолиза воды:



Константы ионизации для процессов (2), (5)–(7) при 298 К, по данным [16], составляли: $K_b(\text{NH}_3) = 1.80 \times 10^{-5}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.45 \times 10^{-7}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.86 \times 10^{-11}$, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.08 \times 10^{-14}$. Константа гидролиза NH_4HCO_3 (K_r) рассчитывалась по формуле:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{a1}K_b} \quad (8)$$

и при указанных значениях констант ионизации составила $K_r = 1.25 \times 10^{-3}$.

Поскольку константа гидролиза и константа ионизации аммиака значительно превышают константы ионизации H_2CO_3 и автопротолиза воды, можно предположить, что процессы (2)–(4) являются определяющими в равновесной смеси,

и для упрощения расчетов остальными реакциями (5)–(7) можно пренебречь. Почти все количество образующегося по уравнению (4) диоксида углерода находится в виде гидратированных молекул $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и лишь незначительная часть образует угольную кислоту [17], поэтому основной формой считали $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для расчета равновесных концентраций частиц исследуемой системы введем следующие обозначения: C_{NH_3} — начальная концентрация аммиака в растворе, $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}$ — начальная концентрация гидрокарбоната аммония в растворе, вследствие практически полной ионизации NH_4HCO_3 в растворе, концентрации ионов NH_4^+ и HCO_3^- , образующихся по уравнению (3), также равны $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}$; Y — концентрации ионов NH_4^+ и OH^- , образующихся в результате ионизации аммиака (2) (согласно стехиометрическому соотношению уравнения (2), концентрации этих ионов одинаковы); X — концентрации диоксида углерода и аммиака в растворе, образующихся в результате процесса гидролиза (4), которые также одинаковы.

Уравнения материального баланса для частиц, определяющих равновесие в аммиачно-карбонатной смеси, имеют вид:

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - Y + X, \quad (9)$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X + Y, \quad (10)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X, \quad (11)$$

$$[\text{CO}_2] = X, \quad (12)$$

$$[\text{OH}^-] = Y. \quad (13)$$

После подстановки равновесных концентраций в выражения концентрационных констант ионизации и гидролиза получаем:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X + Y)Y}{(C_{\text{NH}_3} - Y + X)}, \quad (14)$$

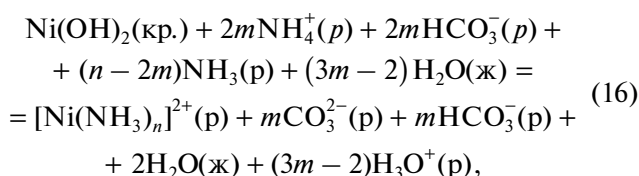
$$K_r = \frac{[\text{NH}_3][\text{CO}_2]}{[\text{NH}_4^+][\text{HCO}_3^-]} = \frac{(C_{\text{NH}_3} - Y + X)X}{(C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X + Y)(C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X)}. \quad (15)$$

Таблица 2. Концентрации равновесных форм в аммиачно-карбонатной смеси, моль/л (расчет) и значения водородного показателя аммиачно-карбонатной смеси

Номер опыта	2	4	6	7	8
$X \times 10^3$	4.24	18.74	28.28	37.12	42.07
$Y \times 10^3$	4.87	4.84	4.82	4.81	4.80
$[\text{NH}_3]$	1.32	1.34	1.35	1.36	1.36
pH (расчет)	11.69	11.68	11.68	11.68	11.68
pH (эксперимент)	11.62	11.61	11.61	11.55	11.46

Решение системы уравнений (14), (15) позволило рассчитать равновесные концентрации компонентов аммиачно-карбонатной смеси и значение водородного показателя в опытах 2, 4, 6–8 (табл. 2). Как следует из данных табл. 2, расчетные и экспериментальные значения pH близки (расхождения не превышают 2%), что свидетельствует о корректности сделанных допущений и в целом предложенного подхода описания ионно-молекулярного равновесия в аммиачно-карбонатных смесях.

Как следует из данных табл. 1, 2, в процессе растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных смесях наблюдается уменьшение величины pH, что обусловлено, на наш взгляд, уменьшением концентрации аммиака в водном растворе в результате образования устойчивых аммиачных комплексов никеля. Наиболее значительные изменения pH наблюдаются в растворах с высоким содержанием гидрокарбоната аммония. Для составления стехиометрического уравнения растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатном растворе необходимо определить полноту нейтрализации гидрокарбонат-ионов. Для этого использовали распределительную диаграмму [18], согласно которой, в исследованном интервале pH (10.46–11.62) содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов в водном растворе, примерно одинаково. Это позволяет предположить равенство количеств ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (обозначаемых m) в аммиачно-карбонатной смеси после завершения растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Тогда процесс растворения гидроксида никеля (II) можно описать следующим стехиометрическим уравнением:



где n — число лигандов в аммиачном комплексе никеля (II).

Образование ионов гидроксония обуславливает уменьшение pH в процессе растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных смесях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремпель А.А., Валеева А.А. Материалы и методы нанотехнологий. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 136 с.
2. Shahzad F., Nadeem K., Weber J. et al. // Materials Research Express. 2017. V. 4. Iss. 8. P. 1. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa8674>
3. Annalou L. Salut., Jan Rommel C. Mateo., Menandro C. Marquez // Materials Science Forum, 2018. V. 916. P. 74. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.916.74>
4. Добрыднев С.В., Александрова О.А. // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) 18–22 сентября 2017 г. Сборник докладов, Екатеринбург, 2017. С. 61.
5. Aouna Y., Marrakchib M., Benramachea S. et al. // Materials Research. 2018. P. 1. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0681>
6. Ameen M., Qasem A., Aziz A. et al. // Chemistry Select. V. 3. Iss. 2. 2018. P. 573. <https://doi.org/10.1002/slct.201702340>
7. Duraisamy N., Numan A., Fatim S.O. et al. // Journal of Colloid Interface Science. V. 471. 2016. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.013>
8. Шубин А.А., Николаева Н.С., Иванов В.В. // Журн. Сибирск. федерального ун-та. Химия 2. 2010. С. 153.
9. Шаркина В.И., Аксенов Н.Н., Соболевский В.С. и др. Способ получения катализатора для конверсии окиси углерода: Пат. 736433 РФ // Б.И. 1995
10. Трушников Л.Н., Соколов В.В., Баковец В.В. // Вторая всероссийская конференция по наноматериалам “Нано-2007”. 13–16 марта 2007 г. Новосибирск, 2007. С. 248.
11. Добрыднев С.В., Александрова О.А., Молодцова М.Ю. // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов. Т. XXX. № 3 (172). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С. 113.
12. Танасюк Д.А., Ермаков В.И. // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2013. Т. 27, № 6. С. 55.
13. Добрыднев С.В., Александрова О.А. // XIX Научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. Тез. докл. Часть 2, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал); Новомосковский, 2017. С. 60.
14. Fox T., Berke H. // Intern. J. Chem. 2014. V. 68. № 5. P. 307. <https://doi.org/10.2533/chimia.2014.307>
15. Ларьков А.П., Хатьков В.Ю., Садовник А.А. и др. Способ получения основных углекислых солей цинка: Пат. 2490209 РФ // Б.И. 2015. № 35.
16. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: АНО НПО. Профessional, 2004. 998 с.
17. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. Кн. 2. М.: Химия, 2001. 583 с.
18. Степановских Е.И., Брусницына Л.А. Химические равновесия в ионных системах. Электронное текстовое издание. Екатеринбург, 2017.