ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1996, том 41, № 10, с. 1751–1756

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 542.938+546.56+546.74

СОВМЕСТНЫЙ ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ Cu^{2+} И Ni^{2+} В НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ

© 1996 г. **М. Н. Копылович, А. К. Баев, А. А. Черник**

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 12.07.95 г.

Методами диализа, потенциометрии, спектрофотометрии и вольтамперометрии исследован процесс гидролиза в нитратных растворах, содержащих ионы Cu^{2+} и Ni^{2+}. Показано, что образовавшиеся на начальной стадии процесса совместного гидролиза гетероядерные гидроксокомплексы меди и никеля термодинамически неустойчивы. С течением времени происходит их разрушение и образуются две фракции гомополимеров.

В технологических и сточных водах многих производств присутствуют ионы меди и никеля. В то же время в литературе отсутствуют сведения о гидролизе солей указанных металлов при их совместном присутствии в растворе. В настоящей работе поставлена задача изучить процесс образования гидроксокомплексов в нитратных растворах, содержащих ионы Cu^{2+} и Ni^{2+}.

Методом диализа системы исследовали по методике [1]. Концентрацию Ni(II) в растворе определяли с помощью диметилглиоксима по методике [2]. Медь маскировали комплексоном III. Концентрацию меди(II) в растворах определяли фотометрически с аммиаком по методике [3]. Никель(II) маскировали диметилглиоксимом. Потенциометрическое титрование 0.2 N раствором NaOH проводили на иономере И-130; точность измерения составляла ±0.02 ед. pH. В качестве измерительного использовали стеклянный электрод. Потенциометрическое изучение кинетики процесса гидролиза проводили в соответствии с методикой, описанной в [4]. Спектрофотометрически системы исследовали на спектрофотометре СФ-46. В качестве раствора сравнения использовали раствор $NaNO_3$ с концентрацией 0.5 моль/л. Вольтамперометрически изучали процесс при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и графопостроителем ПДА-1 на платиновом электроде площадью 1 см^2. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Во всех измерениях в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3. Рассматриваемые потенциалы приведены по отношению к стандартному водородному электроду.

Суммарная концентрация ионов металлов составляла 0.01 моль/л, в системе Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O соотношение катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} было равно 1 : 1. Ионную силу поддерживали равной 0.5 ($NaNO_3$), температуру 25 ± 1°C.

С использованием констант моноядерного образования гидроксокомплексов [5] по данным диализа в соответствии с методикой расчета, приведенной в [1], получено распределение комплексных форм Cu^{2+} и Ni^{2+} в изученных системах в зависимости от мольного отношения $[OH^-]/[M^{2+}]$ и равновесного pH (табл. 1 и 2). При частичной нейтрализации свободных протонов отношение $[OH^-]/[M^{2+}]$ обозначали знаком "минус". Содержание полиядерных гидроксоформ Cu^{2+} и Ni^{2+} в зависимости от pH для двойной системы практически совпадает с содержанием этих форм в индивидуальных растворах. Это свидетельствует о том, что в системе Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O присутствуют две фракции гомополимеров меди и никеля.

На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования рассматриваемых систем. Кривые титрования индивидуальных растворов Cu^{2+} и Ni^{2+} (рис. 1, кривые *1*, *2*) имеют два скачка. Первый из них при $[OH^-]/[M^{2+}] = 0.2$ соответствует нейтрализации свободной кислоты и началу образования гидроксидного осадка. Второй скачок титрования соответствует окончанию выпадения осадка ($[OH^-]/[M^{2+}] = 1.8$ для Ni^{2+} и 2.5 для Cu^{2+}). На кривой титрования системы Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O имеются три скачка, причем значения $[OH^-]/[M^{2+}]$ для скачков pH, соответствующих окончанию выпадения осадков, идентичны значениям $[OH^-]/[M^{2+}]$ для таких скачков в индивидуальных системах. Эта свидетельствует об образовании двух индивидуальных осадков при $[OH^-]/[M^{2+}] > 1$.

Процесс образования полиядерных гидроксокомплексов взаимосвязан с изменением pH растворов с течением времени [4], что позволяет использовать зависимость pH = $f(\tau)$ для изучения

Таблица 1. Содержание различных форм меди(II) и никеля(II) в зависимости от мольного отношения $[OH^-]/[M^{2+}]$ и равновесного pH

$[OH^-]/[M^{2+}]$	Система Cu^{2+}– NO_3^- –H_2O				Система Ni^{2+}– NO_3^- –H_2O			
	pH	содержание, %			pH	содержание, %		
		Cu^{2+}	$CuOH^+$	$[CuOH]_n$		Ni^{2+}	$NiOH^+$	$[NiOH]_n$
–1.00	1.90	100.00	0.00	0.00	1.95	100.00	0.00	0.00
–0.75	2.10	100.00	0.00	0.00	2.05	100.00	0.00	0.00
–0.50	2.20	100.00	0.00	0.00	2.25	99.50	0.00	0.50
–0.25	2.60	100.00	0.00	0.00	2.55	98.99	0.00	1.01
0.00	4.10*	96.33	0.04	3.63	6.76	94.56	0.17	5.26
0.25	5.30	82.52	0.52	16.96	7.16*	80.58	0.37	19.05
0.50	5.40	69.58	0.55	29.87	7.40	57.70	0.46	41.84
0.75	5.50	50.24	0.50	49.25	7.67	45.48	0.67	53.85
1.00	5.60	40.76	0.51	58.73	7.89	33.88	0.83	65.29
1.25	5.75	14.56	0.26	85.19	8.93	6.06	1.63	92.31
1.50	6.00	7.45	0.24	92.31	10.35	0.25	1.74	98.02
1.75	6.50	1.80	0.18	98.02	10.42	0.00	0.00	100.00
2.00	6.75	1.68	0.30	98.02	10.64	0.00	0.00	100.00

* Начиная с этого значения pH наблюдалась опалесценция раствора.

Таблица 2. Содержание различных форм меди(II) и никеля(II) в зависимости от мольного отношения $[OH^-]/[M^{2+}]$ и равновесного pH

$[OH^-]/[M^{2+}]$	Система Cu^{2+}–Ni^{2+}– NO_3^- –H_2O						
	pH	Содержание, %					
		Cu^{2+}	$CuOH^+$	$[CuOH]_n$	Ni^{2+}	$NiOH^+$	$[NiOH]_n$
–1.00	1.90	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
–0.75	2.10	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
–0.50	2.20	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
–0.25	2.56	99.50	0.00	0.50	100.00	0.00	0.00
0.00	5.41*	78.15	0.64	21.21	98.98	0.01	1.01
0.25	5.55	54.46	0.61	44.93	98.98	0.01	1.01
0.50	5.70	30.03	0.48	69.49	97.42	0.02	2.56
0.75	5.81	19.42	0.40	80.18	97.94	0.02	2.04
1.00	6.98	7.41	0.28	92.31	95.80	0.04	4.17
1.25	7.48	1.01	0.97	98.02	49.15	0.47	50.38
1.50	7.97	0.00	0.00	100.00	17.66	0.52	81.82
1.75	9.02	0.00	0.00	100.00	1.49	0.49	98.02
2.00	10.52	0.00	0.00	100.00	0.17	1.81	98.02

* Начиная с этого значения pH наблюдалась опалесценция раствора.

гидролиза ионов металлов. На рис. 2 изображены кривые зависимости pH от времени для систем Cu^{2+}–NO_3^-–H_2O, Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O и Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O при $[OH^-]/[M^{2+}] = 0.5$. В состоянии равновесия при таком соотношении $[OH^-]/[M^{2+}]$ в индивидуальных растворах 41.87% никеля(II) и 29.87% меди(II) переходит в полиядерные формы (табл. 1). В двойной системе большая часть ионов Cu^{2+} находится в составе полиядерных гидроксокомплексов, в то время как только 2.56% Ni^{2+} переходит в состав полиядерных форм. Для раствора меди(II) (рис. 2, кривая *1*) при данном соотношении $[OH^-]/[M^{2+}]$ значение pH возрастает в интервале времени 0–30 мин. В системе Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O вначале происходит подщелачивание раствора, которое с течением времени сменяется его подкислением. При этом начальное значение pH при рассматриваемом соотношении $[OH^-]/[M^{2+}]$ для индивидуальной системы с Cu^{2+} составляет 5.75, а для индивидуального раствора Ni^{2+} – 8.30. Очевидно, по этим начальным значениям pH и виду кинетической кривой можно оценить вклад каждого иона в процесс полиядерного гидролиза.

В растворе меди(II)–никеля(II) (рис. 2, кривая *3*) начальное значение pH составляет 6.10, что близко к начальному значению pH индивидуального раствора Cu^{2+}. Следовательно, при гидролизе системы Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O определяющим является образование гидроксокомплексов Cu^{2+}. Однако в отличие от индивидуального раствора меди в системе, содержащей ионы меди и никеля, наблюдается уменьшение значения pH с течением времени. Такой вид зависимости $pH = f(\tau)$ характерен для гидролиза ионов Ni^{2+}, т.е. при рассматриваемом соотношении $[OH^-]/[M^{2+}]$ в гидролизе также участвуют ионы никеля(II). Кинетическая кривая для системы Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O не является аддитивной по отношению к кинетическим кривым в индивидуальных растворах. Это свидетельствует о взаимном влиянии ионов меди и никеля на процесс совместного гидролиза их в растворе и позволяет предположить, что на начальной стадии гидролиза ионы никеля объединяются с ионами меди с образованием гетероядерных гидроксополимеров, которые разрушаются с течением времени.

Из табл. 1 и 2 следует, что в равновесии с полиядерными формами изучаемых ионов металлов находятся практически только их акваионы. Тогда по изменению оптической плотности при длине волны, характерной для определенного акваиона, можно судить о переходе $M(H_2O)_6^{2+}$ в состав полиядерных форм и обратно. Для определения длины волны, характерной только для акваионов никеля, спектрофотометрировали растворы с соотношением $[OH^-]/[M^{2+}] = -1$. Из табл. 1 следует, что в таких растворах присутствуют только акваионы исследуемых металлов. При длине волны $\lambda = 400$ нм в растворе никеля наблюдается максимум оптической плотности, которого нет в растворе меди. Зависимость оптической плотности раствора над осадком от времени после добавления щелочи ($[OH^-]/[M^{2+}] = 0.5$) в системе Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O при $\lambda = 400$ нм представлена в

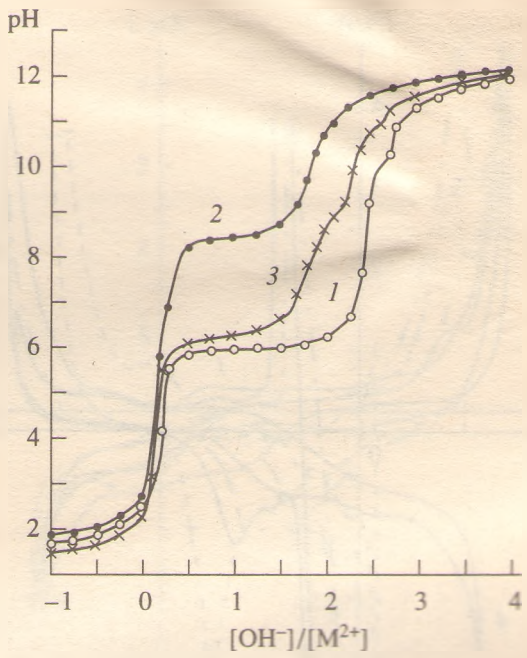

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования нитратных растворов меди(II) (*1*), никеля(II) (*2*) и меди(II)–никеля(II) (*3*).

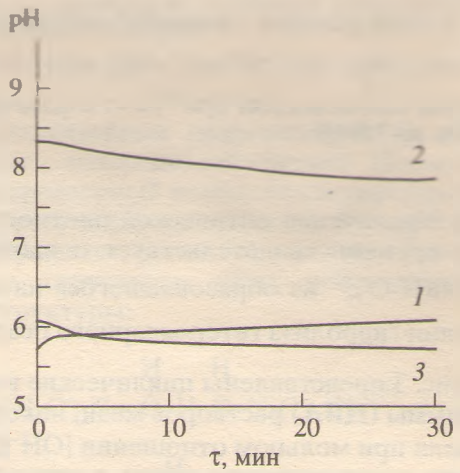

Рис. 2. Зависимость pH растворов от τ при мольном отношении $[OH^-]/[M^{2+}] = 0.5$ для систем Cu^{2+}–NO_3^-–H_2O (*1*), Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O (*2*) и Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O (*3*).

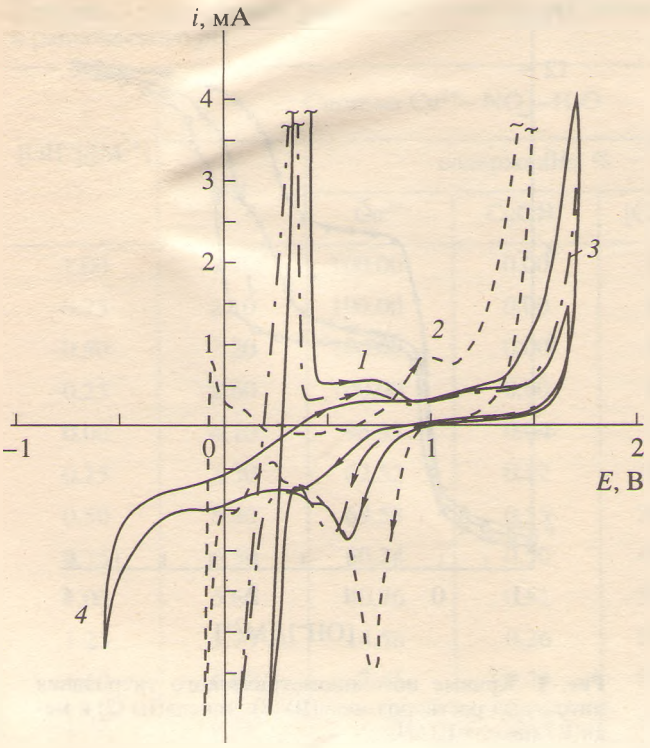

Рис. 3. ЦВА растворов систем Cu^{2+}–NO_3^-–H_2O (*1*), Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O (*2*), Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O (*3*) при мольном отношении $[OH^-]/[M^{2+}] = -1$ и фона (0.5 М $NaNO_3$; pH 7.0) (*4*).

табл. 3. Увеличение оптической плотности с течением времени свидетельствует о вытеснении ионов $Ni(H_2O)_6^{2+}$ из образовавшегося на начальной стадии гидролиза гетероядерного осадка.

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы (**ЦВА**) растворов меди, никеля и меди–никеля при мольном отношении $[OH^-]/[M^{2+}] = -1$. Как уже указывалось ранее, в этих условиях

Таблица 3. Зависимость оптической плотности раствора над осадком в системе Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O при $[OH^-]/[M^{2+}] = 0.5$ от времени, $\lambda = 400$ нм

Время, ч	*A*	Время, ч	*A*
0	0.025	6	0.038
1	0.024	7	0.039
2	0.030	8	0.039
3	0.034	9	0.040
4	0.036	10	0.040
5	0.037		

в растворе присутствуют только акваионы металлов, т.е. гидролиз ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} не протекает. Тогда рассматриваемые кривые характеризуют только электродные процессы без учета гидролиза ионов металлов. В данном случае на циклической *i*, *E*-кривой для раствора, содержащего одновременно ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} (рис. 3, кривая *3*), наблюдается исчезновение пиков, характерных для индивидуальных растворов Ni^{2+}, и небольшой сдвиг пика восстановления на кривой *3* в отрицательную область потенциалов по сравнению с пиком восстановления на кривой *1*. Указанные изменения могут быть связаны с взаимодействием ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} между собой и поверхностью электрода в рассматриваемых условиях.

В системах Cu^{2+}–NO_3^-–H_2O и Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O при мольном отношении $[OH^-]/[M^{2+}] = 1$ наблюдается выпадение осадка, т.е. образуются полиядерные частицы Cu^{2+} и Ni^{2+}. В протекающих на электроде реакциях участвуют ионы металлов, находящиеся в растворе. При разряде ионов металлов на поверхности электрода реакция разрушения полиядерных гидроксокомплексов смещается вправо и часть ионов металла переходит в раствор

$$[CuOH]_n^{n+} = [CuOH]_{n-1}OH^{(n-1)+} + Cu^{2+}.$$

Очевидно, лимитирующей стадией всего процесса в данном случае является процесс образования полиядерных гидроксокомплексов. Поэтому по циклическим вольтамперограммам этих растворов можно судить о сопряженных с ними процессах полиядерного гидролиза. Циклические *i*, *E*-кривые для растворов меди и никеля при $[OH^-]/[M^{2+}] = 1$ представлены на рис. 4. В данном случае ход кривых практически не изменяется с течением времени, что свидетельствует о том, что скорость электродных процессов значительно больше скорости разрушения полиядерных гидроксокомплексов. Это в свою очередь является следствием устойчивости гомополиядерных частиц.

На рис. 5 представлены ЦВА-кривые для свежеприготовленного раствора меди–никеля при мольном отношении $[OH^-]/[M^{2+}] = 1$. Пик на анодной ветви кривой в диапазоне потенциалов 1.3–1.6 В с течением времени растет и уширяется (кривые *1–3*). То же можно сказать и про волну восстановления при потенциалах 0.7–0.8 В на катодной ветви ЦВА. Это может быть связано с восстановлением вместе с ионами Ni^{2+} ионов Cu^{2+}, которые также могут образовываться в результате распада гетероядерных комплексов. Увеличение пиков также свидетельствует о том, что в данном случае скорость разрушения полиядерных частиц больше, чем в индивидуальных растворах. Вследствие того, что образовавшиеся на

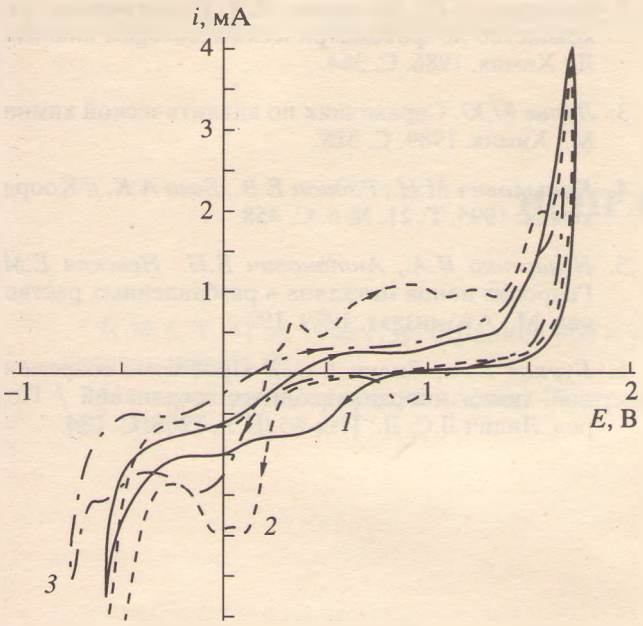

Рис. 4. ЦВА нитратных растворов фона (0.5 М $NaNO_3$; pH 7.0) (*1*), меди (*2*) и никеля (*3*) при мольном отношении $[OH^-]/[M^{2+}] = 1$.

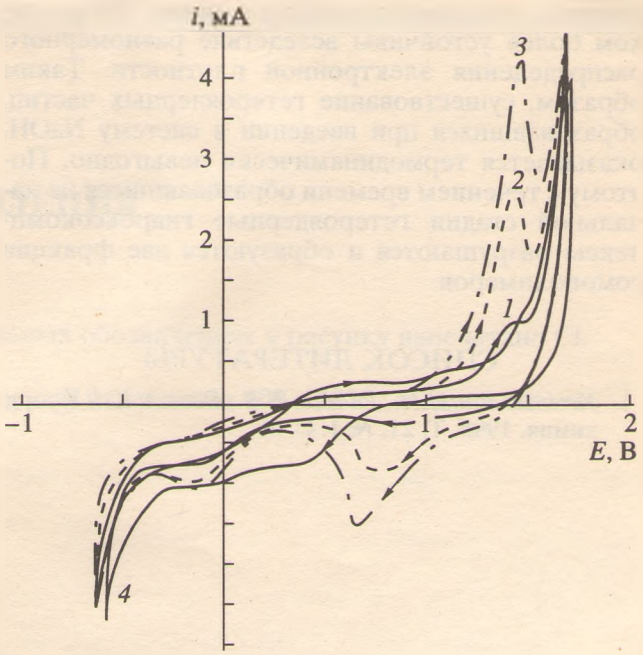

Рис. 5. ЦВА раствора системы Cu^{2+}–Ni^{2+}–NO_3^-–H_2O при мольном отношении $[OH^-]/[M^{2+}] = 1$: первый цикл (*1*), пятый цикл (*2*), десятый цикл (*3*) и фона (0.5 М $NaNO_3$; pH 7.0) (*4*).

начальной стадии гидролиза гетероядерные частицы неустойчивы термодинамически, за время развертки потенциала происходит переход части ионов никеля и меди из гидроксополимеров в раствор с последующим их разрядом на аноде, например:

$$[Cu–OH–Ni–OH]_n^{2n+} =$$
$$= [Cu–OH–Ni–OH]_{n-1}OH^{(2n-1)+} + Ni^{2+},$$

$$Ni^{2+} + 2OH^- - 2e = NiO_2 + 2H^+.$$

Так как лимитирующей стадией всего процесса при данном соотношении $[OH^-]/[M^{2+}]$ является процесс полиядерного гидролиза, то по изменению тока с течением времени можно судить о скорости этого процесса. В отличие от растворов, в которых все ионы металлов находятся в виде акваионов, в данном случае вид *i*, *E*-кривой подобен ЦВА для индивидуального раствора Ni^{2+}. Это свидетельствует о том, что переход ионов никеля из гидроксидного осадка осуществляется легче по сравнению с ионами меди.

Согласно данным [6] ионы меди и никеля объединяются в гидроксополимеры посредством одного OH-мостика. В [4] высказывается предположение, что промежуточной частицей при образовании полиядерных гидроксоструктур является комплекс с водородными связями. Промежуточный гетероядерный комплекс с водородными связями, образующийся на начальной стадии процесса, разрушается легче, чем аналогичные гомоядерные структуры, из-за несимметричности своей структуры:

$$[(H_2O)_5Cu–\overset{H}{O}–H–\overset{H}{O}–Ni(H_2O)_5]^{3+} =$$
$$= [(H_2O)_5Cu–\overset{H}{O}–Ni(H_2O)_5]^{3+} + H_2O, \quad (1)$$

$$[(H_2O)_5Cu–\overset{H}{O}–H–\overset{H}{O}–Cu(H_2O)_5]^{3+} =$$
$$= [(H_2O)_5Cu–\overset{H}{O}–Cu(H_2O)_5]^{3+} + H_2O. \quad (2)$$

Тогда скорость реакции (1) будет больше, чем (2). Однако в отличие от трехзарядных ионов металлов в данном случае при образовании гидроксополимеров не образуется устойчивая циклическая структура, т.е. не осуществляется дополнительная стабилизация образовавшихся гетероядерных структур. Поэтому гомополи-

ядерные гидроксокомплексы с одним ОН-мостиком более устойчивы вследствие равномерного распределения электронной плотности. Таким образом, существование гетероядерных частиц, образовавшихся при введении в систему NaOH, оказывается термодинамически невыгодно. Поэтому с течением времени образовавшиеся на начальной стадии гетероядерные гидроксокомплексы разрушаются и образуются две фракции гомополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 1. С. 66.
2. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 364.
3. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 328.
4. *Копылович М.Н., Радион Е.В., Баев А.К.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 6. С. 458.
5. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
6. *Бурков К.А., Лилич Л.С.* // Проблемы современной химии координационных соединений / Под ред. Лилич Л.С. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. С. 134.