

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 541.49:546.74:547.426

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2015

С. К. КИЛИБАЕВА, З. С. АБИШЕВА, Л. Я. АГАПОВА*, Л. У. АМАНЖОЛОВА

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»
Алматы, *rm.303.imo@mail.ru

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ НИКЕЛЯ С ГЛИЦЕРИНОМ В СЕРНОКИСЛЫХ ФТОРИДНЫХ И АММОНИЙНЫХ РАСТВОРАХ

В статье приведены результаты исследований некоторых физико-химических свойств электролитов для осаждения сплавов Re-Ni в виде покрытий. Изучено влияние введения в рений-никельсодержащие растворы добавок фторида натрия, серной кислоты, сульфата аммония и глицерина, которые позволяют облегчить процесс совместного восстановления рения и никеля в сплав. Добавки глицерина в никельсодержащие растворы снижают их электропроводность, что позволяет предположить образование комплексов никеля с глицерином. Так, электропроводность раствора сульфата никеля составляет $8,7 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, с добавками серной кислоты – $172 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, серной кислоты и фторида натрия – $99,8 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, серной кислоты и сульфата аммония – $65 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, а в случае добавок глицерина в эти растворы их электропроводность снижается и составляет соответственно: $7,4 \cdot 10^{-3}$; $163 \cdot 10^{-3}$; $78 \cdot 10^{-3}$; $54,1 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Методом непрерывных изменений удельной электропроводности определен стехиометрический состав комплексов никеля с глицерином. Рассчитаны величины констант нестабильности ($K_{\text{н}}$) и значения свободной энергии образования (ΔG) исследуемых комплексов никеля с глицерином, которые при отношении Me : лиганд в комплексе, равном 3:4; 3:6(1:2); 3:8, составили, соответственно: $1,7 \cdot 10^{-8}$; $2,07 \cdot 10^{-8}$; $5,78 \cdot 10^{-8}$ и $44,32$; $43,84$; $41,29$ кДж/моль. Методами кондуктометрии и ИК-спектроскопии установлено, что стойкость глицератных комплексов никеля несколько снижается с ростом концентрации глицерина в растворах. Методом электродиализа определен заряд ионов никеля в исследуемых электролитах. Установлено, что ионы никеля в сернокислых фторидных и аммонийных растворах с добавками глицерина в основном мигрируют через катионообменные мембранны в сторону катода, что позволяет говорить о существовании глицератных комплексов никеля в катионной форме. Предполагаемый состав образующихся комплексов никеля с глицерином следующий: $[\text{Ni}(\text{Glyc})_2]^{2+}$; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Glyc})_3]^{2+}$.

Ключевые слова: никель, глицерин, электролит, электропроводность, комплексы, константы нестабильности, ИК-спектроскопия, электродиализ.

Введение. В настоящее время интерес к исследованиям в области электролитического осаждения ренийсодержащих и никелевых сплавов вновь возрос, так как наблюдается подъем развития электронной, авиационно-космической, энергетической отраслей [1-4].

Электролитическое осаждение сплавов является более сложным процессом, чем осаждение индивидуальных металлов, поэтому требует жесткого контроля условий осаждения и состава электролита. Для одновременного выделения с сопоставимыми скоростями двух металлов в сплав области потенциалов их выделения должны перекрываться. Чтобы достичь этого, в раствор вводят поверхностно-активные вещества, по-разному ингибирующие процессы вы-

деления металлов, и лиганда, образующие прочные комплексные соединения с ионами осаждающихся металлов [2, 5]. Особенности катодного процесса при осаждении Re-Ni сплавов из электролитов различного состава подробно освещены в работах [3-8].

Нами также проводились исследования по электролитическому осаждению сплавов рения с вольфрамом, молибденом, никелем в виде порошков и покрытий из водных растворов электролитов [9-11]. Сплавы рения с никелем осаждали из сернокислых аммонийных и сернокислых фторидных электролитов с добавками глицерина. Ранее нами было установлено [11], что в сернокислых фторидных электролитах рений образует фторидные комплексы типа $[\text{ReO}_2\text{F}_4]^-$, рас-

считаны константы нестабильности комплексов в зависимости от значения отношения в них металла к лиганду.

С целью установления возможного комплексообразования никеля в сернокислых фторидных и аммонийных электролитах с добавками глицерина проведены исследования некоторых физико-химических свойств электролитов. Исследования проводили на модельных рений-никель-содержащих растворах методами потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, электродиализа для определения электропроводности, pH исследуемых растворов, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), форм нахождения в данных растворах рения и никеля.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования использовали растворы серной кислоты, солей сульфата никеля, сульфата аммония, фторида натрия, глицерина квалификации, соответствующей маркам «ХЧ» и «ЧДА», перрената аммония – марке АР-0.

Кондуктометрический метод. Измерение электропроводности растворов проводили по методике [12] с помощью кондуктометра ОК-102/1 (измерительный диапазон – $0,1 \cdot 10^{-3}$ – $0,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Сосуд для измерения ополаскивали дистиллированной водой и 2-3 раза исследуемым раствором. После этого в сосуд с помещенной в него измерительной ячейкой (платинированные электроды, имеющие имеющие развитую поверхность из платиновой черни), заливали раствор, уровень которого на 3-5 мм превышал верхний электрод ячейки. Затем сосуд с ячейкой помещался в терmostат и выдерживался в течение 5-10 мин. для установления постоянной температуры. По истечении этого времени ячейка подключалась к кондуктометру. Зная постоянную измерительной ячейки, вычисляли удельную электропроводность раствора χ по формуле:

$$\chi = k \times 1/R,$$

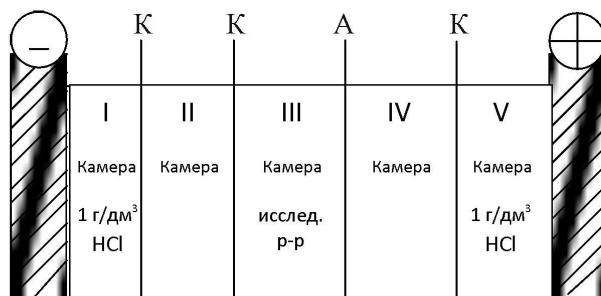
где k – постоянная измерительной ячейки, см^{-1} ;
 $1/R$ – электропроводность раствора, Ом^{-1} .

Определение состава и прочности комплексных соединений никеля с глицерином выполняли методом непрерывных изменений удельной электропроводности [13]. Для определения устойчивости комплексных соединений готовили смеси никельсодержащих растворов с глицерином, концентрация которого изменялась в пределах $0,04$ – $0,01 \text{ М/дм}^3$, концентрация нике-

ля была постоянной $0,01 \text{ М/дм}^3$. Растворы смешивали в определенных пропорциях, замеряли их электропроводность и строили графики зависимости удельной электропроводности от состава смеси.

На приборе pH-150M при 20°C измеряли, как изменяются значения pH и ОВП рений-, никельсодержащих растворов с введением серной кислоты, фторида натрия и глицерина.

Электродиализный метод использовали для определения знака заряда возможных комплексов никеля с глицерином. Эксперименты по определению направления переноса ионов никеля через ионообменные мембранные проводили в лабораторном пятикамерном электродиализаторе (рисунок 1) с графитовым анодом и катодом из нержавеющей стали.



Камеры: I – катодная, V – анодная

Рисунок 1 – Схема пятикамерного электродиализатора

Камеры электродиализатора разделялись ионообменными мембранами типа МК-40 и МА-40. В анодную и катодную камеры с определенной скоростью подавали растворы соляной кислоты концентрации 10 и 1 г/дм^3 соответственно; в центральную третью камеру заливали 25 мл исследуемого рений-, никельсодержащего раствора. Во вторую и четвертую камеры заливали фоновый раствор. В течение 1 ч подавали напряжение на клеммы электродов с помощью источника постоянного тока. Плотность тока составляла 100 А/м^2 . После окончания процесса растворы II, III и IV камер анализировали на содержание в них рения и никеля.

Метод ИК-спектроскопии. Спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370 CsI» в спектральном диапазоне 4000 – 250 см^{-1} от капиллярных слоев растворов в окнах KRS-5. Приставка для эксперимента: Transmission E.S.P.

Результаты и их обсуждение. Исследование равновесных потенциалов Pt-электрода в Re-, Ni-содержащих электролитах (таблица 1) показало, что введение в эти растворы добавок фторида натрия серной кислоты, сульфата аммония и глицерина сближает потенциалы выделения рения и никеля, и делает возможным совместное осаждение этих металлов в процессе электролиза.

Установлено, что при введении глицерина в исследуемые никельсодержащие растворы их электропроводность снижается, что указывает на процесс образования комплексов. Если электропроводность раствора сульфата никеля составляет $8,7 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, с добавкой серной кислоты – $172 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, с добавками серной кислоты и фторида натрия – $99,8 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, серной кислоты и сульфата аммония – $65 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, то с добавкой глицерина в эти растворы их электропроводность снижается и составляет соответственно: $7,4 \cdot 10^{-3}$; $163 \cdot 10^{-3}$; $78 \cdot 10^{-3}$; $54,1 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$.

Введение глицерина в ренийсодержащие растворы не снижает электропроводность этих

растворов, что указывает на отсутствие образования комплексов рения с глицерином.

ИК-спектроскопические исследования растворов. Протекание электрохимических процессов значительно зависит от строения участвующих в них растворов. В этой связи нами были исследованы методом ИК-спектроскопии структуры растворов сульфата никеля с добавками глицерина при разном соотношении в них никеля и глицерина.

В спектре раствора № 1 (30 мл 0,01 М NiSO_4 + 20 мл 0,01 М глицерина) после математической обработки (вычитания спектра воды) зафиксировано присутствие полос поглощения с двумя максимумами при волновых числах 1072, 996 см $^{-1}$, попадающими в диапазон проявления колебаний сульфат-иона и группы C – O – H [14]. При сравнении спектра раствора № 1 со спектрами исходных растворов глицерина (0,01 М) и сульфата никеля (0,01 М) на нем выявлено отклонение от аддитивности, что указывает на взаимодействие между составляющими раствора. Эффект координации подтверждает и сдвиг на 10 см $^{-1}$ в высокочастотную область от

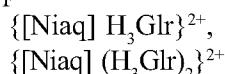
Таблица 1 – Значения электропроводности, pH и ОВП рений-, никельсодержащих электролитов

№ опыта	Состав электролита, г/дм 3	Электропроводность р-ров при 20 $^{\circ}\text{C} \cdot 10^3$, Ом $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	ОВП при 20 $^{\circ}\text{C}$, мВ
1	H_2SO_4 – 40	106,0	949
2	NaF – 10	17,1	649
3	Глицерин – 8,4	0,09	508
4	H_2SO_4 – 40; NaF – 10	108,1	712
5	H_2SO_4 – 40; NaF – 10; глицерин – 8,4	112,3	658
6	NH_4ReO_4 – 7,2	3,9	779
7	NH_4ReO_4 – 7,2; глицерин – 8,4	4,2	567
8	H_2SO_4 – 40; NH_4ReO_4 – 7,2	114,4	820
9	H_2SO_4 – 40; NaF – 10; NH_4ReO_4 – 7,2	96,0	906
10	H_2SO_4 – 40; NaF – 10; глицерин – 8,4; NH_4ReO_4 – 7,2	92,6	651
11	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20	8,7	394
12	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20; глицерин – 8,4	7,4	371
13	H_2SO_4 – 40; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20	172,0	673
14	H_2SO_4 – 40; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20; глицерин – 8,4	163,0	612
15	H_2SO_4 – 40; NaF – 10; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20	99,8	651
16	H_2SO_4 – 40; NaF – 10; глицерин – 8,4; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20	78,0	659
17	H_2SO_4 – 40; NaF – 10; глицерин – 8,4; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20; NH_4ReO_4 – 7,2	89,6	609
18	H_2SO_4 – 6,6	26	702
19	H_2SO_4 – 6,6; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40	65	686
20	H_2SO_4 – 6,6; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40; глицерин – 8,4	62	655
21	H_2SO_4 – 6,6; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20	65	651
22	H_2SO_4 – 6,6; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40; глицерин – 8,4; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20	54,1	636
23	H_2SO_4 – 6,6; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40; NH_4ReO_4 – 7,2	64	615
24	H_2SO_4 – 6,6; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40; глицерин – 8,4; NH_4ReO_4 – 7,2	68	583
25	H_2SO_4 – 6,6; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40; глицерин – 8,4; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 20; NH_4ReO_4 – 7,2	59,1	636

1062 см⁻¹ в растворе глицерина до 1072 см⁻¹ в никельсодержащем растворе глицерина максимума полосы, колебаний группы С – О – Н.

В спектре раствора № 2 (20 мл 0,01 М NiSO_4 +30 мл 0,01 М глицерина) зафиксировано присутствие полос поглощения с двумя максимумами при волновых числах 1074, 984 см⁻¹, попадающими в диапазон проявления колебаний сульфат-иона и группы С – О – Н [14]. При сравнении спектра раствора № 2 со спектрами исходных растворов глицерина (0,01 М) и сульфата никеля (0,01 М) на нем также выявлено отклонение от аддитивности и сдвиг на 12 см⁻¹ в высокочастотную область от 1062 см⁻¹ в растворе глицерина до 1074 см⁻¹ в никельсодержащем растворе глицерина максимума полосы, колебаний группы С – О – Н.

В спектре раствора № 3 (40 мл 0,01 М NiSO_4 +10 мл 0,03 М глицерина) зафиксированы полосы поглощения с двумя максимумами при волновых числах 1086, 1075, 988 см⁻¹, попадающими в диапазон проявления колебаний сульфат-иона и группы С – О – Н [14]. При сравнении спектра раствора № 3 со спектрами исходных растворов глицерина (0,03 М) и сульфата никеля (0,01 М) на нем выявлено отклонение от аддитивности, что указывает на взаимодействие между составляющими раствора, и сдвиг на 25 см⁻¹ в высокочастотную область от 1050 см⁻¹ в растворе глицерина до 1075 см⁻¹ в никельсодержащем растворе глицерина максимума полосы, колебаний группы С – О – Н. Полоса при 1086 см⁻¹ соответствует валентному колебанию ν_3 сульфат-иона, координированного никелем, так как близка по расположению та же полоса в исходном растворе сульфата никеля. Авторы [15] установили образование внешнесферных комплексных форм



в слабокислых никельсодержащих водных растворах глицерина.

По результатам ИК-спектроскопии исследуемых растворов сульфата никеля с добавками глицерина можно сделать вывод, что с повышением концентрации глицерина в растворах устойчивость комплексов снижается.

Определение заряда ионов никеля в сернокислых фторидных и аммонийных растворах в присутствии добавки глицерина. Методом электродиализа изучено влияние добавки глицерина на направление переноса ионов никеля в исследуемых модельных сернокислых, сернокислых фторидных и аммонийных растворах через ионообменные мембранны. Результаты опытов приведены в таблице 2.

В никельсодержащих растворах независимо от состава электролита и добавок ионы никеля мигрируют через катионообменные мембранны электродиализатора в сторону катода, что свидетельствует о существовании их в катионной форме.

Изучено влияние концентрации добавки глицерина в сернокислых фторидных и аммонийных растворах на перенос ионов металлов через ионообменные мембранны (таблица 3).

С возрастанием концентрации глицерина от 4,2 до 16,8 г/дм³ в исследуемых никельсодержащих сернокислых фторидных растворах (таб-

Таблица 2 – Влияние исходного состава электролита на перенос ионов никеля через ионообменные мембранны в электродиализаторе (плотность тока 100 А/м², продолжительность – 1 ч)

Исходный состав исследуемого электролита, г/дм ³	[Ni] в камерах электродиализатора после окончания опыта, г/дм ³		
	II прикатодная камера	III* средняя камера	IV прианодная камера
20 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,12	4,07	<0,01
20 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ +8,4 глицерина	0,73	3,33	0,14
20 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ +40 H_2SO_4	0,06	4,13	<0,01
20 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ +40 H_2SO_4 +8,4 глицерина	0,63	3,57	0,002
40 H_2SO_4 +10NaF+20 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,18	4,01	0,007
40 H_2SO_4 +10NaF+8,4 глицерина+20 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,35	3,85	0,004
40 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ +6,6 H_2SO_4 +20 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,15	4,04	0,013
40 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ +6,6 H_2SO_4 +8,4 глицерина+20 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,14	4,06	0,004

Примечание – *Исходная концентрация Ni в III камере – 4,2 г/дм³; II-IV номера камер электродиализатора.

Таблица 3 – Влияние концентрации добавки глицерина на формы нахождения ионов никеля в сернокислых фторидных электролитах и их перенос через ионообменные мембранны (плотность тока 100 А/м², продолжительность – 1 ч)

Содержание глицерина в исходном электролите III камеры, г/дм ³	Сернокислый фторидный раствор, г/дм ³ :			Электропроводность исходного раствора, ×10 ³ Ом ⁻¹ см ⁻¹	
	40 H ₂ SO ₄ +10 NaF+ 20 NiSO ₄ ·7H ₂ O				
	[Ni] в камерах электродиализатора после окончания опыта, г/дм ³				
II – прикатодная	III – средняя	IV – прианодная			
4,2	0,62	3,58	0,001	84,6	
8,4	0,35	3,85	0,004	81,4	
12,6	0,60	3,60	0,001	78,4	
16,8	0,56	3,64	0,001	77,5	

Примечание – *Исходная концентрация никеля в III камере – 4,2 г/дм³; II-IV номер камеры электродиализатора.

лица 3) степень переноса ионов никеля через катионообменную мембрану в целом практически одинакова. Снижение степени переноса катионов никеля в прикатодную камеру электродиализатора почти вдвое и увеличение переноса ионов никеля в прианодную камеру при концентрации глицерина в исходном растворе 8,4 г/дм³ можно объяснить, вероятно, погрешностью опыта.

В никельсодержащих сернокислых аммонийных растворах с повышением концентрации глицерина от 4,2 до 8,4 г/дм³ (таблица 4) перенос ионов никеля через катионообменную мембрану электродиализатора увеличивается. Свыше 8,4 г/дм³ глицерина в исходном растворе перенос ионов никеля через катионообменную мембрану в прикатодную камеру электродиализатора несколько снижается, а через анионообменную мембрану в прианодную камеру, наоборот, увеличивается. Можно предположить, что при высоком содержании глицерина в растворе никель может образовывать как катионные, так и анионные комплексы.

Следует отметить, что подвижность катионных форм никеля в сернокислых фторидных электролитах с добавками глицерина в 3-8 раз выше (о чем свидетельствует степень переноса ионов никеля через катионообменную мембрану), чем в сернокислых аммонийных растворах с добавками глицерина. Этот факт, вероят-

Таблица 4 – Влияние концентрации добавки глицерина на формы нахождения ионов никеля в сернокислых аммонийных электролитах и их перенос через ионообменные мембранны электродиализатора (плотность тока – 100 А/м², продолжительность – 1 ч)

Содержание глицерина в исходном электролите III камеры, г/дм ³	Сернокислый аммонийный раствор, г/дм ³ :			Электропроводность исходного раствора, ×10 ³ Ом ⁻¹ см ⁻¹	
	40 (NH ₄) ₂ SO ₄ +6,6 H ₂ SO ₄ +20 NiSO ₄ ·7H ₂ O				
	[Ni] в камерах электродиализатора после окончания опыта, г/дм ³				
II – прикатодная	III – средняя	IV – прианодная			
4,2	0,10	4,10	0,0006	54,8	
8,4	0,14	4,06	0,0008	53,4	
12,6	0,08	4,11	0,0060	52,1	
16,8	0,09	4,11	0,0015	50,3	

Примечание – *Исходная концентрация никеля в II камере – 4,2 г/дм³; II-IV номер камеры электродиализатора.

но, можно объяснить тем, что в сернокислых аммонийных растворах никель входит в состав малодиссоциируемых гидратов. Электропроводность сернокислых аммонийных растворов с добавками глицерина по сравнению с сернокислыми фторидными электролитами с добавками глицерина почти в 2 раза ниже, что подтверждает высказанное предположение.

Из результатов проведенных опытов следует, что ионы никеля в сернокислых фторидных и аммонийных растворах с добавками глицерина в основном мигрируют через катионообменные мембранны в сторону катода, что позволяет говорить о существовании предполагаемых глицератных комплексов никеля в катионной форме. Однако при некоторых соотношениях концентраций металла и глицерина в исследуемом растворе имеются свидетельства о существовании этих комплексов в нейтральной или анионной форме.

Измерение электропроводности позволяет определить состав и константу нестойкости комплексных ионов в растворе. Для этого использовали графический способ исследования состава и прочности комплексных ионов или метод непрерывных изменений удельной электропроводности [13].

Готовили смеси никельсодержащих растворов с глицерином, концентрация которого изменилась в пределах 0,01-0,04 М/дм³. Концентра-

ция никеля была постоянной и составляла 0,01 М/дм³.

Проводили измерения удельной электропроводности изомолярных серий растворов систем NiSO₄·7H₂O-C₃H₈O₃-H₂O. Условия проведения эксперимента (объем – 50 мл, Т=25 °C) идентичны для всех трех систем. Принятые обозначения:

χ_c – измеренная удельная электропроводность приготовленной изомолярной серии;

χ_{Σ} – аддитивная электропроводность, полученная как сумма измеренных удельных электропроводностей двух компонентов, взятых при соответствующей концентрации;

$\Delta\chi$ – отклонение от аддитивной электропроводности, полученное как разность $\chi_{\Sigma} - \chi_c$.

В случае реакции комплексообразования электропроводность смеси (χ_c) оказывается гораздо меньшей (на $\Delta\chi$), чем сумма электропроводностей (χ_{Σ}) исходных растворов. Смешивая растворы в различных пропорциях так, чтобы на единицу объема приходилось (1 – x) объема первого и x объема второго раствора, получали ряд концентраций комплекса M_mA_n^{zk}. Так как концентрация комплекса C_k зависит от x , то, построив кривую зависимости удельной электропроводности χ от состава смеси x и определив x_0 как значение x , соответствующее максимальному значению $\Delta\chi$, рассчитывали константу нестабильности комплекса по уравнению:

$$k = \frac{C_0^{m+n-1} p^{n-1} [(pm+n)x_0 - n]^{n+1}}{m^{n-1} n^{m-1} (p-1)^{m+n-1} [n - (m+n)x_0]}$$

где x_0 – значение x при $dC_k/dx = 0$;

C_0 – концентрация M/дм³;

$C_0' = pC_0$ – концентрация A (моль/дм³);

m – число атомов металла M в комплексе;

n – число анионов A в комплексе.

Если же исходные растворы эквимолекулярны, т. е. $C_0 = pC_0'$, тогда определить значение константы нестабильности не удается, но зато значение x , отвечающее максимальной величине C_k (или $\Delta\chi$), будет определяться соотношением

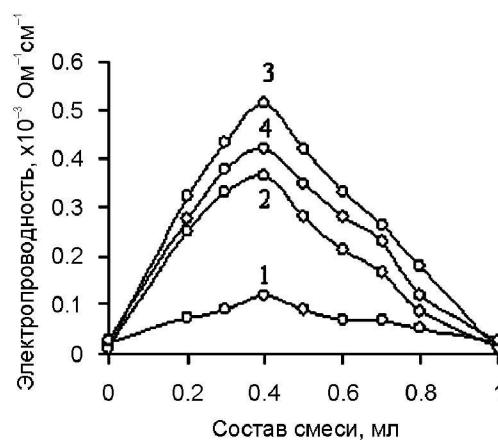
$$x_0 = n/(m+n), \quad (1)$$

т. е. окажется возможным определить стехиометрический состав комплексного иона.

Кривые зависимости удельной электропроводности $\Delta\chi$ от состава смеси для систем NiSO₄·7H₂O-C₃H₈O₃-H₂O представлены на рисунке 2.

В эквимолекулярных растворах системы NiSO₄·7H₂O-C₃H₈O₃-H₂O по положению максимума на кривой «удельная электропроводность – состав смеси» стехиометрический состав комплексных ионов определен как M₃A₂ (M – металл; A – комплексообразующий лиганд), т. е. соотношение металла к лиганду равно 3:2 (рисунок 2). В интервале концентраций глицерина (0,02-0,04 М/дм³) соотношение металла к лиганду также можно определить как 3:2.

Рассчитаны величины констант нестабильности K_n и значения свободной энергии образования ΔG исследуемых комплексов никеля с глицерином, которые при отношении Me : лиганд в комплексе, равном 3:4; 3:6 (1:2); 3:8, составили, соответственно: K_n – 1,7·10⁻⁸; 2,07·10⁻⁸; 5,78·10⁻⁸; ΔG – 44,32; 43,84; 41,29 кДж/моль. Как следует из полученных данных, с ростом концентрации глицерина в растворах стойкость глицератных комплексов никеля снижается.



1 – 0,01 М/дм³ NiSO₄·7H₂O + 0,01 М/дм³ глицерина;
2 – 0,01 М/дм³ NiSO₄·7H₂O + 0,02 М/дм³ глицерина;
3 – 0,01 М/дм³ NiSO₄·7H₂O + 0,03 М/дм³ глицерина;
4 – 0,01 М/дм³ NiSO₄·7H₂O + 0,04 М/дм³ глицерина

Рисунок 2 – Удельная электропроводность в растворах системы NiSO₄·7H₂O-C₃H₈O₃-H₂O в зависимости от состава смеси

Предполагаемый состав образующихся комплексов никеля с глицерином следующий: [Ni(Glyc)₂]²⁺; [Ni(H₂O)₃(Glyc)₃]²⁺.

Выводы. Исследованы некоторые физико-химические свойства Re-, Ni-содержащих растворов (электропроводность, ОВП, заряд комплексов) в зависимости от состава раствора.

Установлено, что введение в эти растворы добавок фторида натрия, серной кислоты, сульфата аммония и глицерина сближают ОВП ра-

створов, что позволяет металлам облегчить процесс их совместного восстановления в сплав.

Добавки глицерина в никельсодержащие растворы снижают их электропроводность, что позволяет предположить образование комплексов никеля с глицерином. Методами кондуктометрии, ИК-спектроскопии и электродиализа установлено, что никель в сернокислых фторидных и аммонийных электролитах образует с глицерином в основном катионные комплексы.

Методом непрерывных изменений удельной электропроводности определен стехиометрический состав комплексов никеля с глицерином, рассчитаны значения их констант нестойкости ($1,7\cdot5,8\cdot10^{-8}$).

Методами кондуктометрии и ИК-спектроскопии установлено, что стойкость глицератных комплексов никеля снижается с ростом концентрации глицерина в растворах.

Методом электродиализа определен заряд ионов никеля в исследуемых электролитах. Установлено, что ионы никеля в сернокислых фторидных и аммонийных растворах с добавками глицерина в основном мигрируют через катионообменные мембранны в сторону катода, что позволяет говорить о существовании глицератных комплексов никеля в катионной форме. Предполагаемый состав образующихся комплексов никеля с глицерином следующий: $[Ni(Glyc)_2]^{2+}$; $[Ni(H_2O)_3(Glyc)_3]^{2+}$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Lipmann A. Rhenium // Mining Annu. Rev. 2003. PXLIII/1-XLIII/ 11-1p.
- 2 Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. – М.: Техносфера, – 2006. – 216 с.
- 3 Naora A., Eliaz N., Gileadib E. Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions // Electrochimica Acta. – 2009. – № 54. – Р. 6028-6035
- 4 Kopyto D., Kwarciński M., Benke G., Leszczynska-Sejda K., Chmielarz A., Hanke M., Baranek W. Electrochemical method for rhenium-nickel alloys production // Abstracts of 3rd Intern. Conf.: By-Product Metals in Non-Ferrous Metals Industry. Poland, Wrocław, 15-17 June 2013. Р. 15.
- 5 Ваграмян А.Т., Жамагорцянц М.А. Особенности электроосаждения рения и его сплавов // Электроосаждение металлов и ингибитирующая адсорбция. – М.: Наука, 1969. – 199 с.
- 6 Соминская З.М., Никитина А.А., Тылкина М.А., Скларенко С.И., Савицкий Е.М. Гальванические

покрытия сплавами рений-никель, рений-кобальт, рений-хром, рений-никель-хром: сб. науч. тр. – М.: АН СССР, 1961. – С. 209-213.

7 Домнушкина А.И., Суворова О.А. Совместное электроосаждение рения с никелем и молибденом из сульфатно-аммиачного электролита и механизм этого процесса // Тр. Всесоюз. семинара по электрохимии марганца. – Тбилиси. – 1967. – Т. 3. – С. 200-211.

8 Пишикин А.М., Поперека М.Я. Особенности катодного процесса при электроосаждении никель-рениевых сплавов // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т. 44, № 5. – С. 1015-1020.

9 Agapova L.Ya., Abisheva Z.S., Ponomareva E.I., Kilibayeva S.K., Aytekeeva S.N. Deposition of Electrolytic Coatings Based on Rhenium-tungsten Alloys from Aqueous Solutions // (Tsvetnye Metally) Non-ferrous Metals. – 2011. – No. 1. – Р. 12-16.

10 Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Сапуков И.А. Электролитическое осаждение ренийсодержащих сплавов из водных растворов // Цветная металлургия. – 2013. – № 3. – С. 29-33.

11 Агапова Л.Я., Айткеева С.Н., Пономарева Е.И., Абишева З.С. Комплексы рения (VII) и вольфрама (VI) в аммонийно-сульфатных лимоннокислых и сернокислых фторидсодержащих растворах // Тр. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. – Киев, 2003. – С. 30-31.

12 Никольский Б.П. Физическая химия. – Л.: Химия, 1987. – 407 с.

13 Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – М.: Металлургия, 1966. – С. 87-91.

14 Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971, – 264 с.

15 Рубанов А.В., Девятов Ф.В., Фомичев Д.А.. Поведение никеля (II) в водных растворах глицерина по данным протонной магнитной релаксации и pH-потенциометрии // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. – 2012. – Т. 154, кн. 3. – С. 54-63.

REFERENCES

- 1 Lipmann A. Rhenium. Mining Annu. Rev. 2003. PXLIII/1-XLIII/ 11-1. (in Eng.).
- 2 Gamburg Yu.D. Gal'vanicheskie pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu (Galvanic coatings. Handbook for the application). Moscow: Techno-sphere, 2006. 206. (in Russ.)
- 3 Naora A., Eliaz N., Gileadib E. Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions. Electrochimica Acta. 2009, 54, 6028-6035 (in Eng.).
- 4 Kopyto D., Kwarciński M., Benke G., Leszczynska-Sejda K., Chmielarz A., Hanke M., Baranek W. Electrochemical method for rhenium-nickel alloys production. Abstracts of 3rd Intern. Conf.: By-Product Metals in Non-Ferrous Metals Industry. Poland, Wrocław, 15-17 June 2013. 15 (in Eng.).
- 5 Vagramyan A.T., Zhamagortsants M.A. Osobennosti elektroosazhdeleniya reniya i ego splavov. Elektroosazhdenie metallov i ingibiryuyushchaya adsorbt-

siya (The features of electrodeposition of rhenium and its alloys. Electrodeposition of metals and inhibiting adsorption). Moscow: Nauka, 1969, 199 (in Russ.).

6 Sominskaya Z.M., Nikitina A.A., Tylkina M.A., Sklyarenko S.I., Savitskiy E.M. *Gal'vanicheskie pokrytiya splavami renij-nikel', renij-kobalt', renij-khrom, renij-nikel'-khrom*. Sbornik nauchnykh trudov (Galvanic coatings by the alloys of rhenium-nickel, rhenium-cobalt, rhenium-chromium, rhenium-nickel-chromium. Collected papers). Moscow: USSR AS, 1961. 209-213 (in Russ.).

7 Domnushkina A.I., Suvorova O.A. Sovmestnoe elektroosazhdennie reniya s nikellem i molybdenum iz sul'fatno-ammiamchnogo ehlektrolita i mehanizm etogo protsessa (The joint electrodeposition of rhenium with nickel and molybdenum from ammonium sulfate electrolyte and the mechanism of this process). Tr. Vsesoyuz. seminara po elektrokhimii margantsa (Proceedings of all-Union seminar on manganese electrochemistry). Tbilisi, 1967. 3. 200-211 (in Russ.).

8 Pishikin A.M., Popereka M.Ya. Osobennosti katodnogo protsessa pri ehlektroosazhdennii nikel'-renievych splavov (The features of cathodic process at nickel-rhenium alloys electrodeposition). Zhurnal prikladnoy khimii = Journal of applied chemistry. 1974. 44, 5. 1015-1020 (in Russ.).

9 Agapova L.Ya., Abisheva Z.S., Ponomareva E.I., Kilibayeva S.K., Aytekeeva S.N. Deposition of Electrolytic Coatings Based on Rhenium-tungsten Alloys from Aqueous Solutions. *Tsvetnye Metally = Non-ferrous Metals.* 2011. 1. 12-16 (in Eng.).

10 Agapova L.Ya., Abisheva Z.S., Kilibayeva S.K., Sapukov I.A. Ehlektroliticheskoe osazhdennie reniys-

oderzhashchikh splavov iz vodnykh rastvorov (The electrolytic deposition of rhenium-containing alloys from aqueous solutions). *Tsvetnaya metallurgiya = Non-ferrous Metallurgy.* 2013. 3. 29-33 (in Russ.).

11 Agapova L.Ya., Aytekeeva S.N., Ponomareva E.I., Abisheva Z.S. Kompleksy reniya (VII) i vol'frama (VI) v ammonijno-sul'fatnykh limonokislykh i sernokislykh floridsoderzhashchikh rastvorakh (The Complexes of Rhenium (VII) and Tungsten (VI) in the citrate acid ammonium sulfate and sulfuric acid fluoride solutions). *Tr. XXI Mezhdunar. Konf. po koordinatsionnoi khimii* (Proceedings of XXI Intern. Conf. on coordination chemistry). Kiev. 2003. 30-31 (in Russ.).

12 Nikol'skij B.P. *Fizicheskaya Khimiya*. (Physical Chemistry). Leningrad: Khimiya, 1987. 407 (in Russ.).

13 Levin A.I., Ponomarov A.V. *Laboratornyj praktikum po teoretycheskoj ehlektrokhimii* (Laboratory practical training on theoretical electrochemistry). Moscow: Metallurgy, 1966. 87-91 (in Russ.).

14 Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primenenie UF-, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoi khimii* (Application of UV-, IR- and NMR spectroscopy in Organic Chemistry). Moscow: Vysshaya shkola. 1971. 264 (in Russ.).

15 Rubanov A.V., Devyatov F.V., Fomichev D.A. *Povedenie nikelya (II) v vodnykh rastvorakh glitserina po dannym protonnoi magnitnoi relaksatsii i pH-potentsiometrii*. (The behavior of nickel (II) in aqueous solutions of glycerol according to data of proton magnetic relaxation and pH potentiometry) *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Estestvennye nauki = Scientific transactions of Kazan university. Natural sciences.* 2012. 154, 3. 54-63 (in Russ.).

ТҮЙИНДЕМЕ

Мақалада қаптама түрінде Re-Ni қорытпаларын отырғызу үшін, кейбір электролиттердің физико-химиялық қасиеттерін зерттеудің нәтижелері көлтірілген. Re-Ni құрамды ерітінділерге, қорытпада металдардың бірге тотықсыздану үрдісін жөнілдететін, натрий фториді, құкірт қышқылы және глицерин қоспаларын қосудың әсері зерттелген. Никель құрамды ерітінділерге глицеринді қосу оның электротізгіштігін төмендетеді, осыдан никелдің глицеринмен қоспасы түзілуі болуын болжауға мүмкіндік береді. Меншікті электротізгіштіктің үздіксіз өзгеруі әдісімен никелдің глицеринмен қосылыстарының стехиометриялық құрамы анықталды және олардың тұрақсыздық константа мәндері есептелді ($1,7\text{-}5,8 \cdot 10^{-8}$). Кондуктометрия және ИК-спектроскопия әдістерімен никелдің глицератты қосылыстарының тұрақтылығы, ерітінділерде глицерин концентрациясының жоғарылауымен төмендейтіні анықталды. Электродиализ әдісімен зерттеліп жатқан электролиттерде никель иондарының заряды анықталған. Глицерин қоспасы қосылған құкірт қышқылды фторидті және құкірт қышқылды аммонийлі-сульфатты ерітінділерде никель иондарының негізгі белігі катионалмасу мембрanaсы арқылы катод жаққа өтетіндігі анықталған, бұл никелдің глицератты қосылыстарының катион түрінде де кездесетінін айтады. Тұзілетін никелдің глицеринмен қосылыстарының болжамды құрамы келесідей: $[Ni(Glyc)_2]^{2+}$; $[Ni(H_2O)_3(Glyc)]^{2+}$.

Түйінді сөздер: никель, глицерин, электролит, электролиттерде никель иондарының заряды анықталған, ИК-спектроскопия, электродиализ.

SUMMARY

The results of research of some physico-chemical properties of electrolytes for deposition of Re-Ni alloys in the form of coatings are presented in the article. The influence of introduction into Re-Ni-containing solutions the additives of sodium fluoride, sulfuric acid, ammonium sulfate and glycerol allowing facilitate the joint reduction of metals in the alloy, was studied. The additives of glycerol in nickel-containing solutions reduce their electrical conductivity, what suggests the formation of complexes of nickel with glycerol. So the electrical

conductivity of nickel sulphate solution is $8.7 \cdot 10^{-3}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$, with the additions of: sulfuric acid – $172 \cdot 10^{-3}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$; sulfuric acid and sodium fluoride – $99.80 \cdot 10^{-3}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$; sulfuric acid and ammonium sulfate – $65 \cdot 10^{-3}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$, and in the case of additions of Glycerin in these solutions their electrical conductivity decreases and is respectively: $7.4 \cdot 10^{-3}$; $163 \cdot 10^{-3}$; $78 \cdot 10^{-3}$; $54.1 \cdot 10^{-3}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$. The stoichiometric composition of complexes of nickel with glycerol was determined by method of continuous changes of specific electric conductivity. The values of constant of instability (K_i) and the values of free energy of formation (ΔG) of the investigated complexes of nickel with Glycerin were calculated, which at ratio Me : ligand in the complex equal to 3 : 4; 3 : 6 (1 : 2); 3 : 8, were respectively: $1.7 \cdot 10^{-8}$; $2.07 \cdot 10^{-8}$; $5.78 \cdot 10^{-8}$ and 44.32; 43.84; 41.29 kJ/mol. By methods of conductometry and IR spectroscopy it is found that stability of glycerol complexes of nickel decreases with increasing concentrations of glycerol in solutions. The charge of nickel ions in investigated electrolytes was determined by method of electrodialysis. It is established that the ions of nickel in sulphuric acid fluoride containing and ammonium sulphate solutions with glycerol mostly migrate through cation exchange membrane towards the cathode. This suggests the existence of glycerol complexes of nickel in cationic form. The estimated composition of the resultant complexes of nickel with glycerol is $[\text{Ni}(\text{Glyc})_2]^{2+}$; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Glyc})_3]^{2+}$.

Key words: nickel, glycerol, electrolyte, conductivity, complexes, constant of instability, IR spectroscopy, electrodialysis.

Поступила 17.08.2015