

УДК 546.05 : 546.264, 661.183.3

Анионообменный синтез оксалата никеля (II) с помощью анионита в C_2O_4 – форме

С.В. Сайкова^{а*},

Г.Л. Пашков^б, М.В. Пантелеева^а,

С. А. Воробьев^а, А.Н. Кокорина^б

^а *Сибирский федеральный университет*

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б *Институт химии и химической технологии СО РАН,*

Россия 660000, Красноярск, ул. К. Маркса, 49¹

Received 5.03.2010, received in revised form 12.03.2010, accepted 19.03.2010

Изучен процесс осаждения оксалата никеля из различных солей никеля с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 в C_2O_4 -форме. Установлено, что максимальный выход продукта (92,2 %) и минимальное содержание металла в фазе анионита (10,7 %) достигаются при проведении синтеза из раствора хлорида никеля. Осадки, полученные из хлоридных и нитратных растворов, как установлено с помощью РФА, ТГА и ИК-спектроскопии, не содержат примесных анионов и катионов, их состав соответствует формуле $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, а структура – орторомбической модификации оксалата никеля (II).

Ключевые слова: ионный обмен, оксалат никеля, синтез.

Оксалат никеля широко применяется в промышленности для производства катализаторов, металлических пленок, сплавов, металлокерамики и магнитных материалов. Весьма перспективное направление его использования – получение наночастиц никеля. Немалые требования при этом предъявляются к чистоте прекурсора, а следовательно, актуальным становится поиск путей синтеза оксалата никеля, не загрязнённого примесными ионами.

Как показали наши исследования [1-3], одним из путей решения данной проблемы служит использование органических ионитов, так называемый ионообменный синтез.

В этом случае удается получить продукт, не содержащий примесей исходных реагентов и, значит, избежать многократных операций промывки и очистки осадка.

Целью данной работы является изучение процесса анионообменного синтеза оксалата никеля (II) с применением сильноосновного анионита АВ-17-8 в C_2O_4 -форме из различных никельсодержащих растворов.

Экспериментальная часть

Методика перевода анионита АВ-17-8 в оксалатную форму подробно описана в [3-4]. Исходный АВ-17-8 трижды заливали раствором 1,8 М $K_2C_2O_4$ и выдерживали каждую

* Corresponding author E-mail address: ssai@lan.krasu.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

порцию раствора в течение часа (последнюю – в течение суток). После чего анионит промывали водой до отсутствия аналитической реакции на оксалат-ион, высушивали при температуре около $60\text{ }^\circ\text{C}$ и определяли в нём содержание оксалат-ионов. Для этого 1 г анионита трижды заливали 10 мл 1М HCl и выдерживали при перемешивании на шейкере в течение суток. Затем растворы сливали в мерную колбу на 50 мл, доводили до метки дистиллированной водой и определяли концентрацию оксалат-ионов перманганатометрическим титрованием [5].

Анионообменное осаждение осуществляли по следующей методике: к 10 мл 0,2 М раствора соли никеля добавляли заданное количество анионита. Колбы с реакционной смесью выдерживали на шейкере (частота 200 встряхиваний в минуту) в течение определённого времени, варьирувавшегося от 5 минут до суток при температуре $(20\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$. После этого анионит отделяли от раствора, пропуская смесь через сито ($d = 0,25\text{ мм}$), а осадок – центрифугированием. Затем определяли количество никеля в каждой фазе: осадка, ионита¹, маточного раствора путем комплексонометрического титрования.

Структуру синтезированных образцов оксалата никеля (II) идентифицировали, используя рентгенографический анализ (дифрактометр X'Pert PRO PIXcel фирмы PANalytical, $CuK\alpha$ излучение), а также ИК-Фурье-спектроскопию. Образцы для последней прессовались в виде дисков со спектрально чистым KBr. Навески вещества и матрицы были постоянными, каждый спектр получался в результате 100 сканирований в интервале $450\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

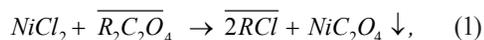
Термический анализ продукта проводили в токе аргона с использованием прибора

¹ При анализе фазы анионита количество никеля определяли в элюате, полученном трёхкратной обработкой сорбента 1М HNO_3 ($t:ж = 1:10$).

NETZSCH STA 409 PC «Luxx» (разрешение весов 0,002 мг, разрешение термопары T: 0,1 $^\circ\text{C}$, ДСК: 0,01 мкВ).

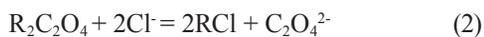
Обсуждение результатов

Анионообменный синтез оксалата можно описать следующим уравнением (например, для хлорида никеля):

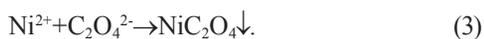


где R – условное обозначение матрицы анионита.

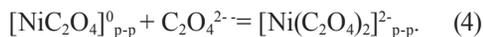
Процесс включает в себя две стадии: собственно ионный обмен



и образование малорастворимого продукта:



Кроме того, возможен и побочный процесс – комплексообразование в растворе:



Протекание реакции (4) зависит от концентрации оксалат-ионов в растворе, поэтому на процесс должно влиять молярное отношение функциональных групп ионита и ионов никеля (φ). Как показали наши результаты (рис. 1), выход продукта максимален при $\varphi = 1,2$. В случае его дальнейшего увеличения наблюдается снижение количества осадка в системе, а доля никеля в анионите, напротив, возрастает. Поскольку переход NiC_2O_4 в фазу гелевого ионита АВ-17-8 невозможен из-за отсутствия в нём пор, процесс, вероятно, идет через образование частиц NiC_2O_4 в растворе:



с последующей сорбцией образующихся по реакции (4) анионов-комплексов.

Максимальный выход продукта (92,2 %) и минимальное содержание никеля в фазе

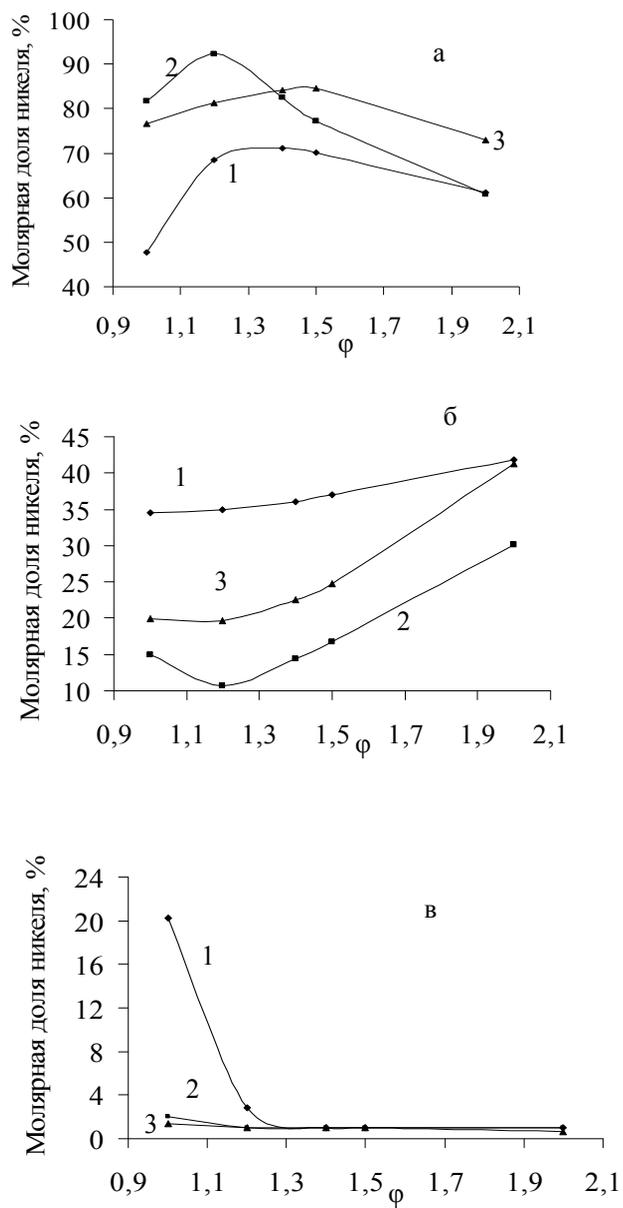


Рис.1. Зависимость межфазного распределения никеля (II) при $t(20\pm 0,5)^{\circ}\text{C}$: а – осадок, б – ионит, в – контактный раствор от ϕ при осаждении из растворов: 1 – NiSO_4 , 2 – NiCl_2 и 3 – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Время контакта 1 ч

анионита (10,7 %) наблюдались при проведении синтеза из раствора хлорида никеля. В случае использования $NiSO_4$ доля осадка составляла только 68,5 %, а остальное количество никеля сорбировалось анионитом. Такое влияние природы аниона исходной соли можно объяснить её дополнительной молекулярной сорбцией и образованием никельсодержащего осадка на гранулах сорбента. Степень протекания молекулярной сорбции зависит от прочности ионных ассоциатов в растворе, которая из всех использованных нами солей максимальна для $NiSO_4$.

При исследовании влияния продолжительности процесса на выход оксалата никеля в интервале 5 мин – 24 ч (рис. 2) установили, что эта зависимость для всех использованных растворов никеля носит экстремальный характер с максимумом, относящимся к 15 мин. При дальнейшем увеличении времени синтеза происходит лишь поглощение никеля фазой ионита.

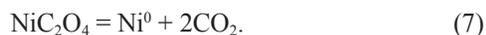
В ходе ионообменного синтеза оксалата никеля происходит некоторое подкисление маточного раствора (табл. 1), которое можно объяснить частичным гидролизом NiC_2O_4 ($pK_{[Ni(OH)]^+}=4,97$, $pK_{[NiC_2O_4]}=5,30$ [6]):



С целью идентификации продуктов синтеза был проведен рентгенофазовый анализ осадков, полученных из растворов сульфата и нитрата никеля (рис. 3), который показал наличие рефлексов только одной фазы – дигидрата оксалата никеля [8].

Этот же вывод следует из данных термогравиметрии в инертной атмосфере продуктов осаждения нитрата и хлорида никеля (их термограммы идентичны, поэтому на рис. 4 а приведена только одна). Наблюдаются две ступени потери массы, сопровождающиеся значительными эндоэффектами, при 235 и

380 °С. Они соответствуют отщеплению кристаллогидратной воды и разложению оксалата с образованием мелкодисперсной металлической фазы и углекислого газа:



Расчеты показывают соответствие состава полученных в этих условиях продуктов формуле $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$. В то же время для $NiSO_4$ (рис.4 б) картина несколько усложняется. Можно заметить небольшой прирост массы при температуре выше 480 °С и дополнительный эндоэффект на кривой ДТА. Эти данные могут свидетельствовать о содержании в продукте, полученном из раствора сульфата никеля, небольшого количества примесных ионов SO_4^{2-} . В ходе термического разложения сульфата никеля



выделяется кислород, частично окисляющий металл.

На ИК–спектрах оксалата, полученного из раствора $NiSO_4$, действительно присутствует слабая полоса поглощения, соответствующая сульфат- ионам (1119 см^{-1}). В то же время на спектрах образцов, синтезированных из $NiCl_2$ и $Ni(NO_3)_2$ (рис. 5), отсутствуют пики примесных ионов. Всего наблюдается 6 полос поглощения (ПП): при $489,21\text{ см}^{-1}$, $827,67\text{ см}^{-1}$, $1317,13\text{ см}^{-1}$, $1360,07\text{ см}^{-1}$, $1639,23\text{ см}^{-1}$ и $3399,53\text{ см}^{-1}$. ПП при $3399,53\text{ см}^{-1}$ и $1639,23\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниями координационной воды, остальные характерны для оксалат-группы [8]. Согласно литературным данным, в ИК-спектре изолированного $C_2O_4^{2-}$ аниона, обладающего D_{2d} симметрией, должно проявляться пять линий. Четыре из них видны на наших спектрах, пятая (при 1519 см^{-1}) перекрывается линией поглощения воды ($1639,23\text{ см}^{-1}$). На рис. 5 наблюдается также дополнительная

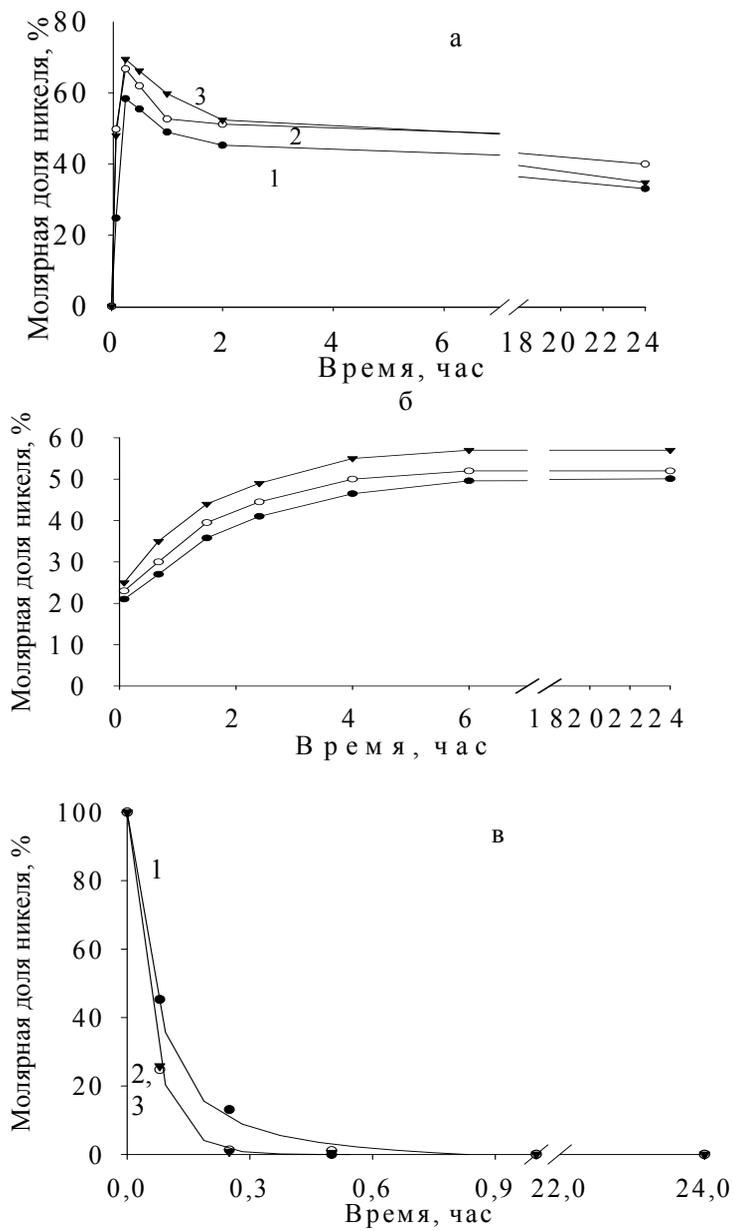


Рис. 2. Зависимость межфазного распределения никеля (II) при $t(20\pm 0,5)^\circ\text{C}$: а – осадок, б – ионит, в – контактный раствор от продолжительности процесса при осаждении из растворов: 1 – NiSO_4 , 2 – NiCl_2 и 3 – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. $\varphi=1,5$

Таблица 1. Изменение pH маточного раствора в ходе ионообменного синтеза оксалата никеля

Время синтеза, ч	Соль никеля		
	NiSO ₄	NiCl ₂	NiNO ₃
0	5,7	4,9	5,3
0,08	3,0	2,7	3,0
0,25	2,5	1,9	2,3
0,50	2,4	2,0	2,2
1,00	1,9	2,1	1,5
2,00	2,6	2,2	1,8
24,0	2,6	2,3	2,4

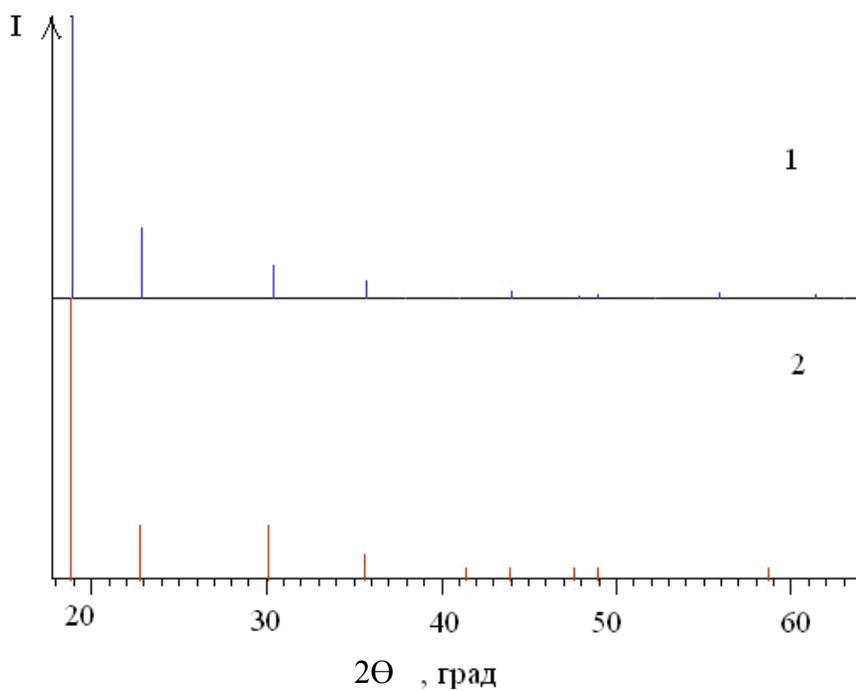


Рис.3. Штрих-диаграмма осадков, полученных из растворов: 1-NiSO₄, 2- Ni(NO₃)₂

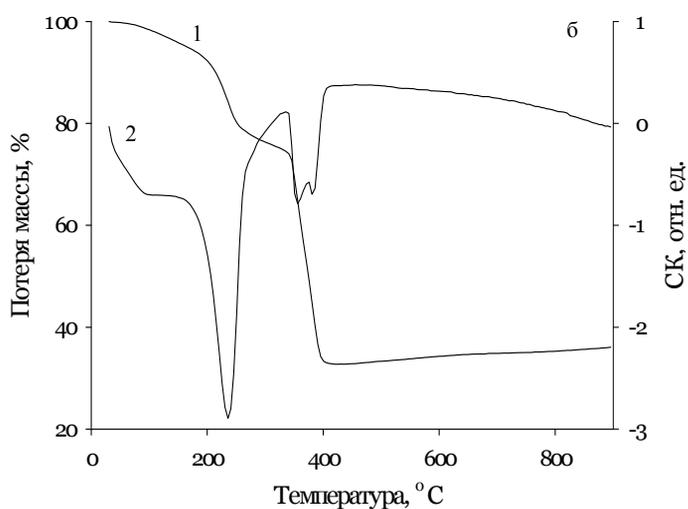
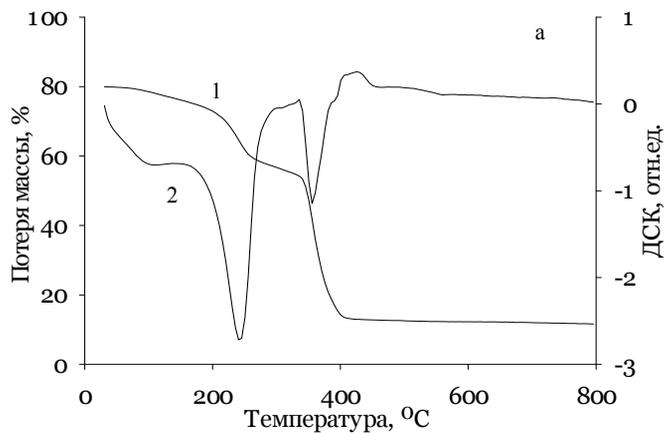


Рис. 4. Результаты термографического исследования оксалата никеля, полученного при осаждении из растворов: а – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, б – NiSO_4 : 1 – кривая ТГ, 2 – кривая ДТА

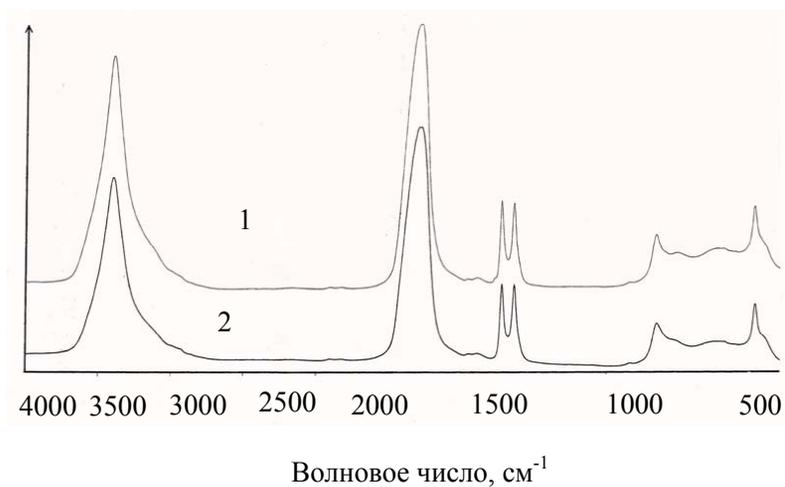
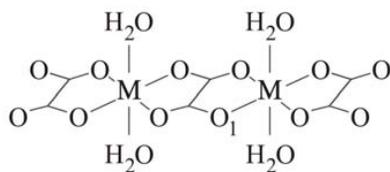


Рис. 5. ИК-спектры поглощения оксалата никеля, полученного из растворов: 1- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 2 – NiCl_2

ПП при $489,21\text{ см}^{-1}$, которая характерна для оксалат-иона лишь в кристаллическом состоянии. Она соответствует кольцевым деформациям бис-бидентатного оксалат-иона [3, 9-10].

На основании полученных данных можно предложить следующую структуру продукта ионообменного синтеза из нитратных и хлоридных растворов:



Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ–2149.2008.3 и Государственного контракта 02. 740.11.0269.

Список литературы

1. Сайкова С.В, Пантелеева М.В., Пашков Г.Л. Определение оптимальных условий ионообменного синтеза гидроксида кобальта (II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН- форме // ЖПХ. 2002. Т. 75, № 11. – С.1823-1826.
2. Фабинский П.В, Сайкова С.В., Пантелеева М.В. Синтез основного карбоната кобальта (II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН- форме // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, №8. С.1232-1243.
3. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. Анионообменный синтез оксалата кобальта (II) с помощью анионита в C_2O_4 – форме // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2009. №2. С.150-155
4. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. Способ получения дигидрата оксалата никеля (II) // Патент РФ № 2362763 С1 опубликован 27.07.2009.
5. Шапиро С.А. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1973. 344 с.
6. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Мир, 1960. 242 с.
7. Лурье, Ю.Ю. // Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 390 с.
8. Powder Diffraction File, JCPDS 00-014-0742.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
10. Begun G. M., Fletcher W. H. Vibrational spectra of aqueous oxalate ion // Spectrochimica Acta. 1963. Vol. 19. P. 1343-1349.
11. Xian-Ru Sun et al. First oxalate-bridged heterobinuclear Co(II)-Mn(III) complexes: synthesis and magnetism // Synth. React. Inorg. Met.-org. chem. 1997. Vol. 27 (5). P.751-758. .

Заключение

Предложен и исследован новый ионообменный метод синтеза оксалата никеля из различных солей никеля, позволяющий получить с хорошим выходом (более 92 %) продукт, отвечающий составу $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и не содержащий примесных ионов. Установлено, что на ход процесса и состав продукта влияет природа аниона исходной соли, количество используемого анионита и время контакта фаз.

С помощью физико-химических методов установлена структура синтезированного продукта.

The Synthesis of Nickel Oxalate (II) by Use Anion Exchange AV-17-8 in C_2O_4 – form

**Svetlana V. Saikova^a,
Gennady L. Pashkov^b, Marina V. Panteleeva^b,
Sergei A. Vorobyev^a and Alla N. Kokorina^b**

^a *Siberian Federal University,*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^b *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42, K.Marx Street, Krasnoyarsk 660049, Russia*

The synthesis of nickel oxalate (II) by use strong based anion resin AV-17-8 in C_2O_4 –form has been investigated. Nickel oxalate (II) was obtained in a yield 92,2 % with solution nickel chloride. The products were investigated by TGA, X-Ray diffraction and IR-spectroscopy. The chemical composition of all synthesized products is $CoC_2O_4 \cdot H_2O$. It is founded all products correspond orthorhombic modification of nickel oxalate (II).

Keywords: ion exchange; nickel oxalate; synthesis.
