АКАДЕМИЯ НАУК СССР
1949 ИЗВЕСТИЯ СЕКТОРА ПЛАТИНЫ Вып. 23

В. Г. ТРОНЕВ, С. М. БОНДИН и А. Л. ХРЕНОВА

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Опыты Бекетова [1], Верховского [2] и Вейбеля [3] показывают, что при повышенном давлении водорода и температуре выше 100° возможно восстановление меди из растворов ее хлористых и сернокислых солей, а восстановление никеля и кобальта трудно осуществимо.

Величины нормальных потенциалов этих металлов в стандартных условиях в растворах их солей равны: $Cu/Cu^{++} = -34$ в, $Co/Co^{++} = 0.27$ в, $Ni/Ni^{++} = 0.25$ в. Относительно действия водорода под давлением на растворы комплексных соединений указанных металлов литературных указаний не имеется. Стандартные потенциалы их следующие:

$$Cu + 4\,NH_3 = Cu\,(NH_3)_4^{++} + 2\bar{e},\ E_0 = 0.05 \text{ в}$$
$$Ni + 6NH_3 = Ni\,(NH_3)_6^{++} + 2\bar{e},\ E_0 = 0.48 \text{ в};$$
$$Co + 6NH_3 = Co\,(NH_3)_6^{++} + 2\bar{e},\ E_0 = 0.44 \text{ в};$$
$$Co\,(NH_3)_6^{++} = Co\,(NH_3)_6^{+++} + \bar{e},\ E_0 = -0.1 \text{ в}.$$

Следовательно, при атмосферном давлении и температуре 25° из нормальных растворов водород будет восстанавливать только трехвалентный кобальт до двухвалентного состояния, но не будет восстанавливать металлов из их аммиачных растворов. Действительно, процессы

$$Cu\,(NH_3)_4Cl_2 + H_2 \rightarrow Cu + 2NH_4Cl + 2NH_3;$$
$$Ni\,(NH_3)_6Cl_2 + H_2 \rightarrow Ni + 2NH_4Cl + 4NH_3;$$
$$\text{и } Co\,(NH_3)_6Cl_2 + H_2 \rightarrow Co + 2NH_4Cl + 4NH_3$$

практически неосуществимы в стандартных условиях в соответствии с величинами потенциалов.

Могут ли быть осуществлены эти процессы при повышенных давлении и температуре? Данных об изменении потенциалов металлов при температуре выше 100° не имеется. В то же время известно [4], что восстановительная способность водорода растет с повышением давления в соответствии с уравнением $E_н = E^{\circ}_н - \frac{0.058}{2} \log \frac{P_н}{P^{\circ}_н}$, т. е. на 0.029в при повышении давления водорода в 10 раз. Повышение температуры также вызывает рост восстановительной способности водорода. Хотя экспериментальных данных об этом изменении потенциала водорода не имеется, все же можно приближенно рассчитать, что при повышении температуры от 25 до 100° потенциал водорода изменится на 0.075 в, до 200° — на 0.035 в и т. д.

Можно предполагать, что совокупное действие давления и температуры позволит повысить восстановительную способность водорода до величин потенциалов, позволяющих восстановить Cu, Ni и Co, при обычных условиях водородом не восстанавливаемые. Но при значительном повышении температуры восстановительные процессы в водных растворах будут сильно усложнены образованием продуктов далеко идущего гидролиза солей, особенно в аммиачных растворах, в которых естественно ожидать следующих равновесий:

$$Me(NH_3)_6Cl_2 + 6H_2O \rightleftarrows Me(H_2O)_6Cl_2 + 6NH_3;$$

$$Me(H_2O)_6Cl_2 \rightleftarrows Me(H_2O)_6^{++} + 2Cl^-;$$

$$Me(H_2O)_6^{++} \rightleftarrows Me^{++} + 6H_2O;$$

$$Me(H_2O)_6^{++} \rightleftarrows Me(OH)_2 + 2H^+ + 4H_2O \text{ и т. п.}$$

Восстановление водородом в случае наличия таких гидролитических процессов будет неизбежно сопровождаться выделением продуктов гидролиза — гидроокисей.

Выявление промежуточных продуктов при действии водорода при повышенных температурах до 200—300° и давлениях до 100 атм, а также попытка осуществления равновесных состояний и выделения металлов в чистом виде из растворов различных аммиачных комплексных соединений меди, кобальта и никеля является предметом нашего исследования, часть экспериментальных результатов которого кратко описана в данном сообщении.

В качестве исходных материалов применялись синтезированные из чистых Cu, Ni и Co (99.9% чистоты) комплексные соединения:

$$Cu(NH_3)_4SO_4,\ Ni(NH_3)_6SO_4,\ Co(NH_3)_6SO_4,$$
$$Co(NH_3)_5Cl_2,\ Ni(NH_3)_6Cl_2 \text{ и } Co(NH_3)_5Cl_3.$$

Методика работы по восстановлению была описана нами ранее при восстановлении комплексных соединений платины, палладия, золота и серебра [5] [6].

I. ДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА НА РАСТВОРЫ $Co(NH_3)_6SO_4$, $Ni(NH_3)_6SO_4$, $Cu(NH_3)_4SO_4$

Опыты ставились в стеклянных реакционных сосудах, помещаемых в автоклав с мешалкой, при температуре от 20 до 200° под давлением водорода от 50 до 75 атм. Объем раствора в каждом опыте был постоянным — 100 мл; скорость размешивания раствора — 300—400 об/мин; начальное содержание свободного аммиака в растворе — от 24 до 25%; концентрация комплексных соединений в растворе была для $Co(NH_3)_6SO_4$— 2 г, для $Ni(NH_3)_6SO_4$ — 1.2 г, для $Cu(NH_3)_4SO_4$— 3 г металла в 100 мл.

Продолжительность каждого опыта — 2 часа. Результаты анализа твердой фазы после опытов приведены в табл. 1.

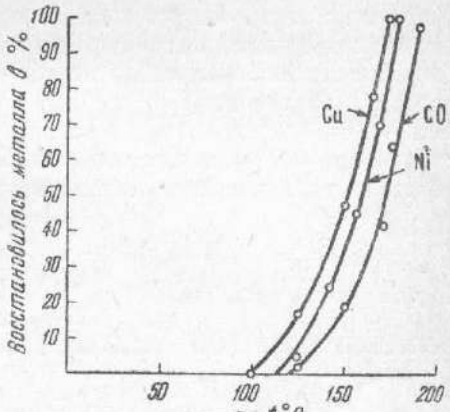
Как видно из приведенных в таблице данных, восстановление Co, Ni и Cu из соответствующих растворов их сульфато-аммиачных комплексных соединений не обнаруживается при низких температурах, от 25 до 100°, в течение 2 часов действия водорода под давлением 50—75 атм и при сравнительно энергичном размешивании для обеспечения доступа водорода в раствор. Увеличение продолжительности некоторых опытов до 24 часов не дало положительных результатов при 25° и дало результаты

Таблица 1

Восстановление $Co(NH_3)_6SO_4$, $Ni(NH_3)_6SO_4$, $Cu(NH_3)_4SO_4$ под давлением водорода

Температура (°C)	% кобальта в осадке	% никеля в осадке	% меди в осадке
25	нет	нет	нет
100	нет	нет	нет
125	3.5	5.1	17.0
150	19.6	27.8 (140°)	48.1
165	—	45.4 (150°)	78.7
175	63.0	100.0	100.0
190	95.5	—	—
200	100.0	100.0 (30 мин.)	100.0 (30 мин.)

лишь при температуре несколько выше 100°, как показывают наши отдельные длительные опыты, не приведенные в таблице. Из табл. 1 видно, что относительная скорость восстановления Co, Ni и Cu, выраженная в процентах осажденного водородом металла за 2 часа, сильно возрастает с повышением температуры от 125 до 200°, причем все эти металлы могут быть полностью осаждены из растворов водородом при 175—200° довольно быстро — за 30 минут при 200°.



Фиг. 1 Влияние температуры на скорость восстановления меди, никеля и кобальта из аммиачных растворов водородом под давлением

Хотя замечаются некоторые различия в скорости осаждения Co, Ni и Cu при температуре 140—175°, все же характер температурной зависимости восстановления этих металлов водородом одинаков, как это видно из фиг. 1, изображающей данные табл. 1 — зависимость количества осажденных водородом металлов от температуры.

Резкое и сходное между собою возрастание скорости восстановления Co, Ni и Cu, потенциалы которых, и особенно меди, совершенно различны, заставили нас искать объяснение этого явления в гидролитических процессах, усиливающихся естественно в аммиачных растворах выше 100°.

Указанием на наличие гидролиза в наших опытах являлись незначительные примеси окислов кобальта и никеля в основной массе осажденных металлических порошков, из которых только осажденная медь совершенно не содержала примеси окислов при всех температурах, хотя и для нее не исключена возможность образования окислов при более низкой температуре, как показали отдельные неопубликованные опыты, проведенные в нашей лаборатории Е. И. Башкировой.

Более рельефно выявляются гидролитические процессы при восстановлении водородом хлоридов аммиачных соединений никеля и кобальта.

II. ДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА ПУРПУРЕОСОЛЬ $Co(NH_3)_5Cl_3$

При действии водорода под давлением при температуре до 100° на аммиачные растворы, содержащие $Co(NH_3)_6Cl_2$, $Ni(NH_3)_6Cl_2$ и $Co(NH_3)_6Cl_3$, никаких видимых изменений не наблюдается; ни восстановления, ни гидролитического распада при низких температурах, повидимому, не происходит. Заметный гидролитический распад происходит в водных растворах и водноаммиачных суспензиях так называемой пурпуреосоли — пентаминхлорида кобальта как в атмосфере водорода, так и в атмосфере инертного газа или под давлением воздуха.

В результате гидролиза пурпуреосоль превращается прежде всего в розеосоль до установления при данной температуре равновесия:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + H_2O \rightleftarrows [Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3.$$

При 70—75° содержание розеосоли в разбавленном растворе пентаминхлорида кобальта достигает до 70% общего содержания кобальта в растворе. Если проводить далее нагревание этого раствора с равновесными концентрациями пурпурео- и розеосолей до кипения в открытом сосуде, то в результате гидротермического распада и удаления из раствора образующегося аммиака значительная часть этих солей распадается до окиси кобальта.

Если проводить нагрев водной суспензии пурпуреосоли в закрытом автоклаве под давлением водорода в 50 атм в течение нескольких часов, то получается более сложное переплетение гидролитических и восстановительных процессов.

Некоторые результаты таких опытов с пурпуреосолью при температурах от 20 до 300° приведены в табл. 2. Условия опытов: 5 г пурпуреосоли в 100 мл воды, 2 часа нагрева, размешивание — 400 об/мин.

Таблица 2

Гидролиз и восстановление пурпуреосоли под давлением водорода в 50 атм при различных температурах

№ опыта	Температура опыта (°С)	Получено кобальта в осадке (в % к исходному количеству металла)	Оставалось кобальта в растворе (в % к исходному количеству металла)	Примечание
1	20	Осадка нет	—	Гидролиза нет
2	100	98 черной окиси	2	
3	150	90.8 черной окиси	9.8	Гидролиз
4	175	88.4 » »	11.6	Следы металла в осадке
5	200	22.8—черной окиси; 77.0—металла в виде блесток } 99.8	0.2	Следы соли в растворе
6	225	14.6—черной окиси; 85.0—серого металлического порошка } 99.6	0.4	То же
7	250	100—серого металлического порошка	—	В растворе нет соли
8	300	67—серо-черный осадок	33	

Как видно из табл. 2, в результате усиления гидролиза и перехода большей части аммиака в газовую фазу при температуре от 100 до 175° происходит быстрое осаждение гидрата окиси кобальта, образовавшейся, повидимому, до начала действия водорода на пурпуреосоль, т. е. по схеме уравнения (1):

$$2Co(NH_3)_5Cl_3 + nH_2O \rightarrow Co_2O_3 \cdot mH_2O + 4NH_3 + 6NH_4Cl. \qquad (1)$$

При повышении температуры от 175 до 200° наряду с продуктами гидролиза появляются следы, а затем значительные количества металлического кобальта в смеси с окисью кобальта. Так, например, при 200° за 2 часа 77% исходного кобальта восстанавливается до металла и находится в смеси с 22% окиси кобальта. При этом в растворе остаются только следы кобальта. Вопрос о том, происходит ли образование металла при действии водорода на ионы кобальта в растворе или на продукты гидролиза, т. е. на Co^{++} или на Co_2O_3, решить без дополнительных опытов невозможно.

При температуре выше 200°, повидимому, начинается новый процесс одновременного восстановления и гидролиза пурпуреосоли по схеме уравнения (2):

$$Co(NH_3)_5Cl_3 + nH_2O + H_2 \rightarrow CoO \cdot mH_2O + 2NH_3 + 3NH_4Cl, \qquad (2)$$

с образованием серого порошка закиси кобальта, или более быстрое последовательное, сперва гидролитическое осаждение окиси кобальта и затем восстановление последней до закиси, или предварительное более быстрое восстановление водородом пурпуреосоли с образованием растворимых комплексных соединений двухвалентного кобальта, которые затем гидролизуются с образованием закиси.

Для выяснения вопроса о последовательности гидролитических и восстановительных процессов были поставлены опыты при избытке в растворе аммиака и хлористого аммония. По нашему предположению, аммиак и хлористый аммоний должны были замедлить гидролиз, задержать гидроокись в растворе и тем самым увеличить роль восстановительного процесса с образованием металла.

Но, как показывают данные табл. 3, картина оказалась более сложной, чем предполагалось. Условия опытов: 200°, давление водорода 50 атм, нагрев — 2 часа, 100 мл воды.

Таблица 3

Восстановление пурпуреосоли под давлением водорода при различных концентрациях

№ опыта	Навеска пурпуреосоли (в г)	Получено кобальта в осадке (в % к исходному)	Осталось кобальта в растворе (в %)	Примечание
1	1	99.5 в виде металла	нет	0.5 в окиси
2	5	77.0 в виде металла	следы	22% в окиси
3	15	65 в виде окиси	35	Металла нет
4	25	90 в виде окиси	10	» »

Приведенные в табл. 3 данные указывают, что увеличение исходной навески пурпуреосоли при одинаковом количестве воды, т. е. увеличение

концентрации хлористого аммония и аммиака, вызывает не только задержку гидролиза в результате обратного, растворяющего действия NH_3 и NH_4Cl на продукты гидролиза, но задерживает, как видно, и восстановление до металла. При прочих равных условиях оказывается, что в опыте с 1 г пурпуреосоли на 100 г H_2O происходит преимущественно восстановление до металла, в то время как при отношении количеств пурпуреосоли и воды, равном 1 : 20 и 1 : 4, получается в осадке преимущественно окись кобальта, а восстановления до металла не происходит, причем содержание кобальта в растворе растет, повидимому, за счет стабилизации комплексных соединений в присутствии образовавшихся повышенных концентраций аммиака и хлористого аммония.

Следовало ожидать, что добавка к исходной системе (5 г пурпуреосоли на 100 г воды) хлористого аммония или аммиака также задержит восстановление до металла и увеличит содержание кобальта в растворе при прочих равных условиях.

Этот вывод подтверждается опытами, приведенными в табл. 4. Условия опытов: 200°, давление водорода 50 атм, 5 г пурпуреосоли на 100 мл воды, нагрев — 2 часа.

Таблица 4

Восстановление пурпуреосоли под давлением водорода с добавками NH_4Cl или NH_4OH

Добавка (в г к исходной смеси)	Получено кобальта в осадке (в % к исходному)	Осталось кобальта в растворе (в % к исходному)
Без добавки	77% металла и 22.5% в окиси	0.5
5 г NH_4Cl	14.3% металла и 76.3% в окиси	9.4
10 г »	0 металла и 76% в окиси	24.0
15 г »	0 металла и 18% в окиси	82.0
5% NH_4OH	99.5% металла и 0.5% в окиси	нет
10% »	61% металла и 29% в окиси	10
15% »	56.4% металла и 20% в окиси	23.6
20% »	48.0% металла и 27.2% в окиси	24.8

Из табл. 4 видно, что добавка NH_4Cl или NH_4OH к исходной водной суспензии пурпуреосоли задерживает восстановление металлического кобальта водородом под давлением, увеличивает содержание кобальта в растворе, что объясняется растворяющим действием NH_4OH и NH_4Cl на продукты гидролиза и стабилизацией комплексных соединений в присутствии избытка аммиака и хлористого аммония. Следовательно, при действии водорода под давлением на аммиачные растворы солей кобальта наряду с процессами восстановления возможны и, повидимому, неизбежны обратные процессы растворения до достижения при данных условиях равновесия типа

$$Co(NH_3)_6Cl_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 4NH_3 + 2NH_4Cl,$$

а также возможен и неизбежен гидролиз, который может значительно усложнить процессы, происходящие при взаимодействии водорода с аммиачными комплексными соединениями кобальта и никеля. При всей сложности этих процессов, для доказательства возможности осуществления равновесных состояний в этих системах мы попытались измерить величины

электродвижущих сил соответствующих цепей в автоклаве в ходе как восстановления различных комплексных соединений кобальта и никеля водородом под давлением, так и обратного растворения этих металлов и их окислов в аммиачных растворах под давлением, о чем будет сообщено в одной из следующих наших статей.

III. ДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА СМЕСИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

При сложности процессов, протекающих при восстановлении кобальта и никеля водородом под давлением при повышенных температурах, как следовало из предыдущих наших опытов, трудно ожидать положительных результатов от попытки раздельного осаждения кобальта и никеля из аммиачных растворов водородом, хотя за границей имеются патентные заявки на способы раздельного выделения кобальта и никеля газообразными восстановителями под давлением.

Как известно, при электрохимическом выделении кобальта и никеля всегда происходит их соосаждение вследствие незначительной разницы нормальных потенциалов, недостаточной для раздельного их осаждения.

Поэтому при восстановлении водородом смеси их солей также следовало ожидать совместного осаждения. Наши опыты ставились со смесями растворов $Co(NH_3)_6Cl_2$ и $Ni(NH_3)_6Cl_2$, содержащими в 100 мл смеси 1.034 г Co и 0.978 г Ni, 60 мл NH_4OH уд. в. 0.91.

Такая смесь, помещенная в стеклянном стакане в автоклав с мешалкой, подвергалась при размешивании действию водорода под давлением 50 атм при 175° в течение 1 часа 30 минут. В результате первого опыта на стенках реакционного сосуда было получено зеркало из металла, частично покрытое налетом чернобурой гидроокиси кобальта. Так как отделить металлическую пленку от гидроокиси было невозможно, их пришлось растворить и анализировать совместно. Анализ осадка дал содержание никеля — 46.56% и кобальта — 53.44%. В растворе осталась также соответствующая смесь солей. Результаты опытов, проведенных в тех же условиях, но с анализом как твердой, так и жидкой фаз приведены в табл. 5.

Условия опытов: 175°, давление водорода 50 атм, 60 мл NH_4OH уд. в. 0.91 + 40 мл H_2O, размешивание со скоростью 300 об/мин.

Таблица 5

Восстановление смеси $Co(NH_3)_6Cl_2$ и $Ni(NH_3)_6Cl_2$ под давлением водорода

Продолжительность опыта (в мин.)	Исходная смесь содержит г на 100 мл		Найдено в осадке (в % к исходному)		Найдено в растворе (в % к исходному)		% состав осадка	
	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
15	0.978	1.034	0.68	8.28	99.31	91.72	7.25	92.75
45	0.978	1.034	13.41	35.67	86.59	64.33	26.24	73.76
60	0.978	1.034	9.44	29.99	90.56	70.01	22.14	77.06
90	0.978	1.034	28.32	46.52	71.68	53.48	46.56	53.44

Из данных табл. 5 следует, что уже через 15 минут от начала нагрева раствора, содержащего смесь гексаминов Co и Ni, начинается гидролиз с образованием преимущественно кобальта (92.75% Co и 7.25% Ni в полученном осадке), причем большая часть солей еще остается в растворе (91.72% исходного Co и 99.32% Ni). При этом наблюдается характерная картина зародышей металлического зеркала на стенках реакционного стеклянного сосуда, повидимому, восстановленного никеля.

При дальнейшей выдержке при той же температуре 175° и давлении H_2 в 50 атм от 45 до 90 минут продолжается соосаждение кобальта и никеля, причем вначале преобладает в осадке кобальт (73.76% Co и 26.24% Ni), а через 90 минут относительные количества Co и Ni в осадке сближаются (53.44% Co и 46.56% Ni).

Наша попытка замедлить гидролиз и восстановление добавкой к исходному раствору хлористого аммония дала результаты, приведенные в табл. 6.

Таблица 6

Восстановление смеси $Co(NH_3)_6Cl_2$ и $Ni(NH_3)_6Cl_2$ под давлением водорода с добавкой NH_4Cl

Продолжительность опыта (в мин.)	Исходное содержание (в г на 100 мл)		Найдено в осадке (в % к исходному)		Найдено в растворе (в % к исходному)		% состав осадка	
	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
30	0.978	1.034	нет	нет	100	100	нет	нет
60	0.978	1.034	»	»	100	100	»	»
90	0.978	1.034	»	»	100	100	»	»
120	0.978	1.034	»	»	100	100	»	»
150	0.978	1.034	47.95	33.97	52.05	66.03	57.15	42.85
180	0.978	1.034	19.37	32.25	80.63	67.75	36.24	63.76

Опыты проводились с раствором, содержащим в 1 л 10.34 г Co и 9.78 г Ni в виде гексаминов, 600 мл 25% NH_4OH и 50 г NH_4Cl.

Условия опытов аналогичны условиям опытов, приведенных в табл. 5.

Как видно из табл. 6, осаждение металлов и гидролиз гексаминов Co и Ni сильно задерживаются в присутствии NH_4Cl: в течение 2 часов не наблюдается осадка в тех же условиях, при которых в предыдущих опытах (без NH_4Cl) осаждение начиналось через 15 минут. Но, как видно из опытов продолжительностью в $2^1/_2$ и 3 часа, в присутствии NH_4Cl в конечном счете начинает осаждаться смесь кобальта и никеля, хотя и с другим соотношением Co и Ni по сравнению с предыдущими опытами, а именно с некоторым преобладанием вначале Ni над Co (57% Ni и 43% Co).

Все проведенные нами в дальнейшем опыты при различных температурах, давлениях, концентрациях и соотношениях Co и Ni в растворе не дали положительных результатов для разделения Co и Ni водородом под давлением.

Удалось лишь при малом содержании никеля (2%) в смеси с кобальтом (98%) осадить водородом весь никель с частью гидроокиси кобальта и из оставшегося раствора, содержащего 60—70% исходного кобальта, восстановить кобальт, не содержащий никеля. Следовательно, наши опыты не подтверждают иностранных указаний о возможности раздельного осаждения этих металлов водородом под давлением при повышенной температуре.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие водорода при повышенном давлении (50—100 атм) и повышенной температуре (100—300°) на некоторые комплексные соединения меди, кобальта и никеля —$Cu(NH_3)_4SO_4$, $Co(NH_3)_6SO_4$, $Ni(NH_3)_6SO_4$, $Co(NH_3)_5Cl_3$, $Co(NH_3)_6Cl_2$, $Ni(NH_3)_6Cl_2$ в водноаммиачных растворах. Установлено, что гидролитический распад аммиакатов идет одновременно с восстановлением металлов водородом.

2. Изучено влияние среды, в частности концентрации NH_4OH и NH_4Cl, на гидролиз пурпуреосоли при температуре до 300° под давлением водорода 50 атм. Получены указания на возможность установления равновесия в результате растворяющего действия NH_3 и NH_4Cl на продукты гидролиза.

3. Попытка раздельного осаждения Co и Ni из растворов их хлоридогексаминов не привела к положительным результатам в соответствии с фактами соосаждения этих металлов при электролизе и в противоречии с иностранными патентными указаниями.

Поступило в редакцию
15 марта 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бекетов. Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими. Харьков, 1865.
2. В. Н. Верховский Berichte. **42**, 2078 (1909); **44**, 3452 (1911).
3. Weibel. Dissertation. Zürich (1923).
4. Wulf. Z. ph. Ch. **48**, 87 (1909).
5. В. Г. Тронев и В. Чулков. ДАН СССР, **57**, 267 (1947).
6. В. Г. Тронев и С. М. Бондин. Изв. Сектора платины, вып. 22 (1948).