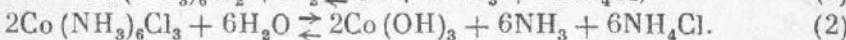


В. Г. ТРОНЕВ, С. М. БОНДИН и А. Л. ХРЕНОВА

## О РАВНОВЕСИЯХ В РАСТВОРАХ АММИАКАТОВ КОВАЛЬТА И НИКЕЛЯ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

В предыдущем сообщении [1] о действии водорода под давлением на комплексные соединения меди, кобальта и никеля в аммиачных растворах указывалось на вероятность осуществления при повышенных температурах равновесных состояний типа



Можно предполагать, что эти равновесия смещаются в ту или другую сторону в зависимости от давления, температуры и концентраций реагентов.

В данном сообщении описана попытка экспериментальной проверки этого предположения при помощи измерения электродвижущей силы соответствующих цепей в автоклаве в ходе растворения и осаждения кобальта и никеля в аммиачных растворах под давлением при температурах до 200°, а также попытка выщелачивания кобальта и никеля из технической окиси, содержащей смесь  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Применявшаяся методика исследования описана в предыдущих наших сообщениях [1, 2].

Результаты опытов и их обсуждение в данном сообщении представлены по разделам:

I. Растворение кобальта, никеля и их окислов в аммиачных растворах под давлением водорода или воздуха.

II. Измерение ЭДС соответствующих цепей в аммиачных растворах под давлением при 165—200°.

III. Выщелачивание кобальта и никеля растворами аммонийных солей под давлением водорода, воздуха или аммиака до 250°.

### I. РАСТВОРЕНИЕ CO, NI И ИХ ОКИСЛОВ В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА ИЛИ ВОЗДУХА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 200°

Ориентировочные опыты показали, что растворение порошкообразных металлов Co и Ni, а также их окислов, проходит примерно одинаково как под давлением водорода, так и воздуха при прочих равных условиях эксперимента. В табл. 1 приведены результаты опытов по растворению металлических Co и Ni в насыщенных хлористым аммонием растворах 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  под давлением воздуха 50 атм, при температуре от 18 до 200°.

Исходная навеска металла во всех опытах — 3 г, скорость размешивания — 300 об/м, объем растворителя — 100 мл. Количество перешедшего в раствор металла определялось по содержанию его в растворе.

Температура (°C)	% кобальта, перешедшего в раствор	% никеля, перешедшего в раствор
18	33	2
50	48	7
100	100	15
150	100	41
200	84	17

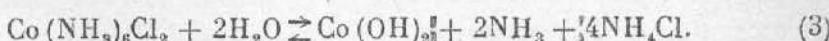
Как видно из табл. 1, с повышением температуры относительная скорость перехода в раствор кобальта и никеля растет до некоторого предела температуры ( $\sim 150^\circ$ ), после которого начинает уменьшаться как для Co, так и для Ni. Аналогичные результаты получены при растворении окислов кобальта и никеля под давлением водорода. Например, при  $150^\circ$ , 25 атм  $H_2$ , за 3 часа на 10 мл  $NH_4OH$  (уд. в. 0.91) с 20 г  $NH_4Cl$  переходит в раствор (в %):

Из 1 г $Co_2O_3$ —	55
» 2 г » —	58.5
» 5 г » —	64.0
» 10 г » —	58.7
» 20 г » —	27.5

Как видно, в атмосфере водорода имеет место неполное растворение, связанное, повидимому, с насыщением раствора гексамином кобальта и замедлением дальнейшего растворения, вследствие осаждения его в виде кристаллов. Действительно, анализ кристаллов, выпавших из аммиачных растворов, указывает на образование  $Co(NH_3)_6Cl_2$ , трудно растворимого в аммиачном растворе хлористого аммония.

Уменьшение скорости перехода в раствор кобальта и никеля при температуре выше  $150^\circ$  связано, повидимому, с меньшей устойчивостью образовавшихся аммиачных соединений кобальта и никеля и усилением их гидролиза при повышенных температурах.

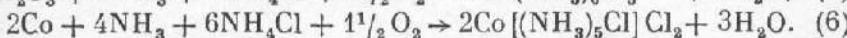
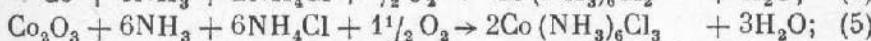
Переход в раствор кобальта и никеля в присутствии водорода или воздуха, естественно, различен, что видно из анализа продуктов растворения. Под давлением водорода основными продуктами являются гексамины двухвалентных кобальта и никеля,  $Co(NH_3)_6Cl_2$  и  $Ni(NH_3)_6Cl_2$ , а под давлением воздуха при растворении Co и  $Co_2O_3$  обнаруживаются главным образом соединения трехвалентного кобальта —  $Co(NH_3)_6Cl_3$  и  $Co(NH_3)_5Cl_3$ . Механизм перехода в раствор Co и Ni в присутствии водорода сводится к достижению при данной температуре равновесия (1), усложненного частичным гидролизом аммиакатов с образованием гидратов Co и Ni, которые при избытке  $NH_4Cl$  и  $NH_3$  в растворе, в свою очередь, будут растворяться по уравнениям (2) и (3):



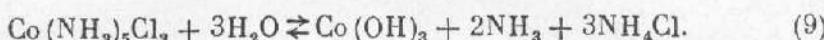
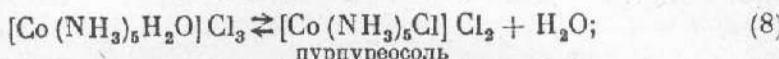
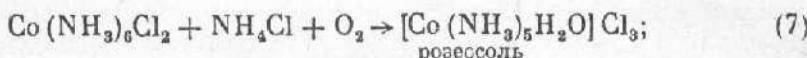
Даже при растворении  $Co_2O_3$  в атмосфере водорода в растворе не наблюдается образования солей трехвалентного кобальта, так как процесс восстановления  $2Co(NH_3)_6^{+++} + H_2 \rightarrow 2Co(NH_3)_6^{++} + H_2O$ , как было показано нами ранее, в соответствии с величиной окислительно-восстановительного потенциала, может протекать слева направо в присутствии водорода под давлением самопроизвольно до конца.

Иная картина наблюдается при переходе в аммиачный раствор Co и  $Co_2O_3$  под давлением воздуха. В первой стадии этого сложного процесса

могут образоваться как соединение двух- так и трехвалентного кобальта по схеме



Кроме того, могут протекать дополнительные процессы окисления и гидролиза указанных наиболее вероятных и выделенных нами соединений, а именно:



Но, как видно из приведенных уравнений, при избытке  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  под давлением воздуха, так же как и под давлением водорода, в конечном счете можно ожидать установления равновесного состояния между различными соединениями трехвалентного кобальта и продуктами их гидролиза.

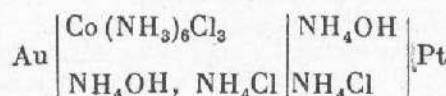
Измерение ЭДС соответствующих цепей в автоклаве в ходе восстановления и обратного растворения указывает на достижение равновесных состояний.

## II. ХОД ИЗМЕНЕНИЯ ЭДС В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ПЕРЕХОДА В АММИАЧНЫЙ РАСТВОР Co И Ni

Измерения ЭДС в автоклавах в ходе восстановления кобальта и никеля из комплексных соединений водородом под давлением были проведены по методике, описанной при аналогичных опытах с комплексными соединениями золота и серебра [1].

Изменения ЭДС различных цепей при  $175$  и  $200^\circ$  под давлением водорода представлены на фиг. 1 и 2.

Как видно из фиг. 1, ЭДС цепи (1), а именно



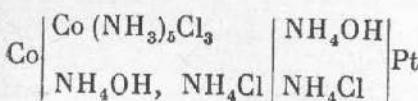
в атмосфере водорода под давлением  $40$  атм при температуре  $200^\circ$  изменяется по мере восстановления  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  до  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  таким образом, что в течение второго часа нагрева ЭДС меняет направление (знак плюс на минус), проходит через минимум примерно при  $300$  мв через  $2$ — $3$  часа от начала реакции, потом вновь резко изменяется и остается почти постоянной при дальнейшем продолжении опыта в течение  $5$ — $8$  часов. После разрядки автоклава оказалось, что вместо исходного аммиачного раствора трехвалентного кобальта  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ , в результате идущего в первую очередь восстановления водородом  $\text{Co}^{+++}$  в  $\text{Co}^{++}$ , получился слабо окрашенный в розовый цвет раствор гексамина двухвалентного кобальта —  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ .

Этот процесс, вероятно, протекает вплоть до полного восстановления  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  до  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , что достигается за 2—2½ часа, когда на кривой ЭДС достигается минимум и наступает резкий перелом. Этот перелом кривой, характеризующий окончание восстановления, в то же время указывает на окончание побочных гидролитических процессов, в результате чего наступает равновесное состояние между продуктами восстановления и гидролиза, в соответствии с уравнениями (1) и (3).

Кроме того, не исключена возможность частичного гидролиза исходного гексамина трехвалентного кобальта по уравнению (2).

Хотя эти равновесия по мере восстановления водородом смешаются в сторону образования гексамина двухвалентного кобальта, все же это смещение происходит, повидимому, медленно. В осадке, образовавшемся спустя 6—8 часов, содержалась смесь металла с гидратами кобальта. В растворе содержалось 32% исходного кобальта в виде  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , в осадке — 68% Co.

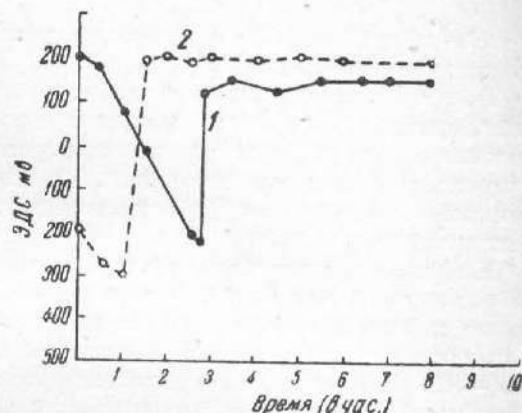
На кривой 2 (фиг. 1) показан ход изменения ЭДС цепи



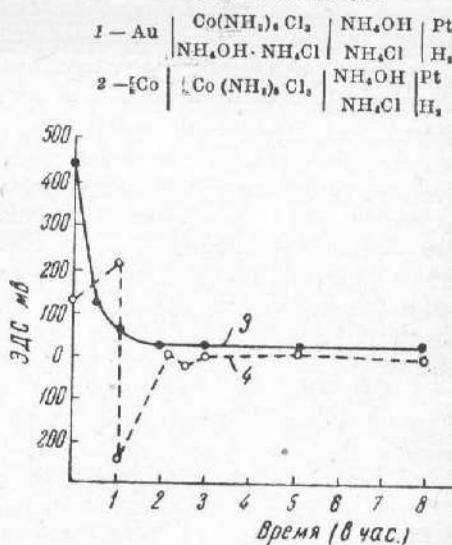
под давлением водорода 40 атм при 200°. Как видно из фиг. 1, изменение ЭДС этой цепи в ходе восстановления пурпуреосоли водородом и гидролиза протекает аналогично изменению ЭДС в случае восстановления гексамина кобальта.

Через 1 час — 1 час 30 мин. достигается минимум на кривой, затем происходит резкое изменение ЭДС, и наконец, ЭДС достигает постоянной величины, не изменяясь в течение 6—7 часов, что указывает на достижение равновесия в системе.

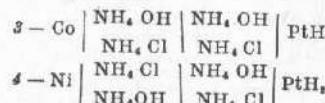
После разрядки автоклава в слабо розовом растворе найдено 20% исходного кобальта в виде  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , а в осадке — 80% в виде смеси металла с гидроокисью кобальта.



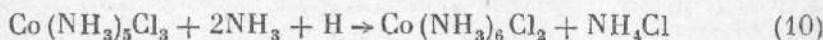
Фиг. 1. ЭДС при 200° и 40 атм.  $\text{H}_2$  при восстановлении Co.



Фиг. 2. ЭДС при 175° и 40 атм.  $\text{H}_2$  при растворении Co и Ni



Ход кривых и результаты анализа указывают на вероятность превращения  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$  под давлением водорода в гексамин двухвалентного кобальта



и даже восстановление и гидролиз гексамина двухвалентного кобальта по уравнениям (1) и (3).

Таким образом в результате восстановления водородом гексамина или пентамина трехвалентного кобальта и соответствующих гидролитических процессов при  $200^\circ$  устанавливается равновесное состояние, аналогичное получающемуся при растворении. На это указывает одинаковый характер кривых и постоянство ЭДС после окончания процессов восстановления и гидролиза.

На фиг. 2 приведены результаты измерения ЭДС цепей при растворении кобальта и никеля при  $175^\circ$  под давлением водорода 40 атм. При опыте брали массивные электроды из кобальта или никеля и погружали их в насыщенный раствор чистого хлористого аммония в 25% аммиаке (уд. вес — 0.91), причем концентрации растворов в отростке с платино-водородным полуэлементом были такими же, что и в опытах при восстановлении гексамина и пентамина кобальта.

Характер изменения ЭДС цепей при переходе в раствор  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  указывает на полную аналогию достигаемых при этом равновесий с теми, которые получаются при восстановлении комплексных соединений водородом под давлением (фиг. 1).

В последующих наших опытах при более низких температурах и различных концентрациях аммиака и хлористого аммония наблюдалась аналогичная картина, свидетельствовавшая о том, что указанные равновесия имеют место. Они могут быть смешены в сторону осаждения металлов водородом под давлением — справа налево, или в сторону растворения металлов — слева направо.

Но под давлением воздуха, кроме смешения указанного равновесия, процесс значительно усложняется вследствие образования соединений трехвалентного кобальта и их гидролиза.

Как было нами показано, при изыскании условий синтеза различных аммиакатов кобальта под давлением воздуха, в зависимости от исходного соотношения  $\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{Cl}$ , могут получаться или пентамины  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$  и смеси пентаминов с гексамином  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , или смеси гексаминов различного состава.

Процессы образования этих комплексных соединений при переходе  $\text{Co}$  в аммиачный раствор, а также гидролиз их при повышенной температуре значительно усложняют ход аммиачного выщелачивания  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  из их окислов, как это показано в наших последующих опытах.

### III. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ АММИАЧНЫМИ РАСТВОРАМИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Исходным продуктом для опытов по выщелачиванию являлась техническая окись кобальта, содержащая 70%  $\text{Co}$ , 4.2%  $\text{Ni}$ , 0.4%  $\text{Fe}$  и 25.4%  $\text{O}$ .

Условия опытов были следующие:  $150^\circ$ , 25 атм, от 1 до 20 г окиси на 100 мл растворителя (25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) без добавок или с добавками  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , продолжительность нагрева — 3 часа, с размешиванием со скоростью 350—400 оборотов в минуту.

Результаты опытов:

Добавка $\text{NH}_4\text{Cl}$	Перешло $\text{Co} + \text{Ni}$ в % к исходному содержанию	Примечание
Насыщенный раствор . . .	58.5	Давление 25 атм
» » »	37.0	» 50 атм возд.
Насыщенный раствор + + 30 г $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . .	65.7	» 5 атм $\text{NH}_3$
Насыщенный раствор + + 20 г $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . .	42.0	» 5 атм $\text{NH}_3$
Насыщенный раствор + + 10 г $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . .	17.5	» 5 атм $\text{NH}_3$
Насыщенный раствор + + 25 г $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . .	73.3	1 г $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 25 атм $\text{H}_2$
» » »	64	5 г $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 25 атм $\text{H}_2$
» » »	58.7	10 г $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 25 атм $\text{H}_2$
» » »	27.5	20 г $\text{Co}_2\text{O}_3$ , 25 атм $\text{H}_2$

Увеличение продолжительности опыта от 1 до 6 часов при наилучших прочих условиях показывает, что за 1 час в раствор переходит около 20% от исходного содержания Со и Ni в окиси, за 2 часа — около 30%, за 4, 5 и 6 часов — около 60%, т. е. происходит замедление выщелачивания.

При всех указанных опытах обнаружено образование осадка гексамина кобальта при охлаждении аммиачного раствора после выщелачивания. Если сравнить абсолютные количества переходящих в раствор кобальта и никеля из опытов с разными навесками окиси кобальта при прочих одинаковых условиях, например:

3.12 г $\text{Co} + \text{Ni}$ на 100 мл из навески	5 г окиси
5.87 г $\text{Co} + \text{Ni}$ » » » »	10 г »
5.53 г $\text{Co} + \text{Ni}$ » » » »	20 г »

то окажется, что содержание кобальта и никеля в растворе достигает значительной величины — до 50 г Со + Ni на литр раствора, что является, вероятно, пределом растворимости гексамина кобальта в исходном аммиачном растворе. После насыщения аммиачного раствора гексамином кобальта дальнейшее выщелачивание, повидимому, прекращается.

Анализы нерастворенного остатка окиси показали, что как кобальт, так и никель переходят в аммиачный раствор приблизительно с одинаковой скоростью, но соотношение Со : Ni неодинаково:

Темпера- тура (в $^{\circ}\text{C}$ )	Добавка аммиачной соли	Перешло в раствор (в % к исходному содержанию)		Примечание
		Ni	Co	
150	15 г $\text{NH}_4\text{Cl}$	26.1	4.6	Навеска техн. окиси
200	15 г $\text{NH}_4\text{Cl}$	28.4	1.7	кобальта 5 г с содер- жанием Со—70%, Ni—4.2%
250	15 г $\text{NH}_4\text{Cl}$	44.2	4.3	
275	15 г $\text{NH}_4\text{Cl}$	61.3	4.6	
150	15 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	87.8	0.6	Продолжительность
175	15 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	68.0	1.1	опыта 3 часа
200	15 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	93.2	5.4	Размешивание со
225	15 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	86.4	—	скоростью 300 об/мин.
150	5 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	—	4.8	
150	25 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	—	13.4	
150	100 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	—	57.5	

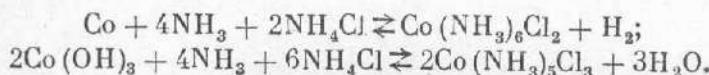
Как видно, выщелачивание Со и Ni, содержащихся в технической окиси кобальта, в растворах аммиачных солей (хлорида, сульфата и карбоната), при температуре от 150 до 225° протекает не с одинаковой скоростью: при прочих равных условиях хлорид и сульфат аммония выщелачивают преимущественно никель: до 61—87% исходного Ni переходит в раствор, в то время как кобальт выщелачивается незначительно — до 4—5% от исходного.

В случае выщелачивания Со и Ni растворами карбоната аммония наблюдается значительное ускорение выщелачивания кобальта с увеличением количества карбоната, что объясняется лучшей растворимостью аммиачно-карбонатных комплексных соединений кобальта.

### ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы перехода кобальта и никеля в водные аммиачные растворы в виде соответствующих комплексных соединений при повышенном давлении водорода, воздуха и аммиака при температуре до 200—300°.

2. С помощью измерения ЭДС соответствующих цепей в автоклаве в процессе перехода в раствор Со и Ni, а также в процессе восстановления их аммиачных комплексных соединений при повышенном давлении водорода при 175—200°, доказано наличие равновесных состояний типа:



3. Указаны вероятные причины достижения пределов выщелачивания Со и Ni из технической окиси аммиачными растворами и аммонийными солями (хлорид, сульфат, карбонат).

Поступило в редакцию  
15 марта 1948 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Тронев и С. М. Бондин. Изв. Сектора платины, вып. 22 (1948).
2. В. Г. Тронев, С. М. Бондин и А. Л. Хренова. См. в этом выпуске, стр. 123.