

Орозматова Г.Т.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА (ПАВ) НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ

Орозматова Г.Т.

БЕТТИК АКТИВДУУ ЗАТТЫН ЖАРАТЫЛЫШЫНЫН ЖЕЗ ИОНДОРУНУН КАЛЫБЫНА КЕЛУУ ПРОДУКТУЛАРЫНЫН ФАЗАЛЫК КУРАМЫНА ТИЙГИЗГЕН ТААСИРИ

G. T. Orozmatova

THE INFLUENCE OF NATURE OF SURFACE-ACTIVE AGENTS (SAA) ON THE PHASE COMPOSITION OF THE PRODUCTS THE RECOVERY OF COPPER IONS

УДК: 541.182:546.56

Методом рентгенофазового анализа показано, что фазовый состав продуктов восстановления ионов меди гидразином зависит от природы поверхностно-активного вещества (ПАВ) и состава реакционной среды.

Ключевые слова: ионы меди, восстановление, гидразин, поверхностно-активное вещество (ПАВ), поливинилпирролидон (ПВП), додецилсульфат натрия (ДДСН), бромид гексадецилпиридиний (БГДП), щелочная среда, аммиачная среда, металлическая медь.

Жез иондорунун гидразин менен калыбына келүү продукттарынын беттик активдүү заттын (БАЗ) жаратылышынан жана реакциялык чөйрөнүн курамынан көз карандылыгын рентген фазалык анализ методу көрсөттү.

Негизги сөздөр: жез иондору, калыбына келүү, гидразин, беттик активдүү заттын (БАЗ), поливинилпирролидон (ПВП), додецилсульфат натрия (ДДСН), бромид гексадецилпиридиний (БГДП), щелочтук чөйрө, аммиактык чөйрө, металдык жез.

By the method of X-ray diffraction was demonstrated that the phase composition of copper ions reduction product with hydrazine depends on the nature of surface active agent and the composition of the reaction medium.

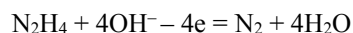
Key words: copper ions, reduction, hydrazine, a surfactant polyvinylpyrrolidone (PVP), sodium dodecyl sulfate (DDSN), bromide of hexadecylpyridinium (BGDP), alkaline environment, ammonia environment, metallic copper.

В работе [1] на основе анализа литературных данных сделан вывод о том, что при восстановлении ионов меди гидратом гидразина, в основном, ионы меди восстанавливаются до одновалентного оксида Cu_2O . Поэтому для полного восстановления ионов Cu^{2+} до металлической меди нами использован метод химического восстановления ионов меди в присутствии неионогенных, катионо-активных и анионо-активных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые должны играть роль стабилизатора высокодисперсных частиц меди.

Для получения растворов, содержащих ионов меди, использован сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Из этой соли был изготовлен раствор, содержащий определенное количество металла в 1 мл раствора. В качестве восстановителя использован гидразин-гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$. В качестве стабилизатора высокодисперсных частиц меди применяли поливи-

нилпирролидон (ПВП), додецилсульфат натрия (ДДСН) и бромид гексадецилпиридиний (БГДП), которые являются, соответственно, неионогенным, анионо-активным и катионо-активным поверхностно-активными веществами. Концентрация ПАВ в растворах ионов меди составляла 0,2 %.

Восстановление меди проводился из щелочных и аммиачных растворов, т.к. редокс-потенциал гидразина зависит от pH раствора и более отрицательное значение имеет в щелочной области (-1.15 В при pH=14) [2]. Поэтому гидразин является активным восстановителем в щелочной среде. При окислении гидразина выделяется газообразный азот, который не загрязняет восстановленный металл:



Восстановление меди гидразином протекает по следующей схеме:



Восстановление меди в присутствии ПАВ проводился по следующей методике. В раствор, содержащий определенное количество меди, добавляется концентрированный раствор NaOH или NH_4OH пока значение pH раствора не достигнет 11. В полученный раствор прибавляется 0,4% раствор ПАВ в таком количестве, чтобы в конечном растворе содержание ПАВ составляло 0,2 %. Раствор нагревается до 60°C и в этот раствор приливается определенный объем 30%-раствора гидрат гидразина. Раствор периодически перемешивается и выдерживается при температуре 60°C в течение 1 часа. Выпавший осадок отделяется декантацией, промывается водой до нейтральной реакции, затем промывается этиловым спиртом (96%) и высушивается при комнатной температуре.

Определение фазового состава продуктов восстановления меди проводился методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении.

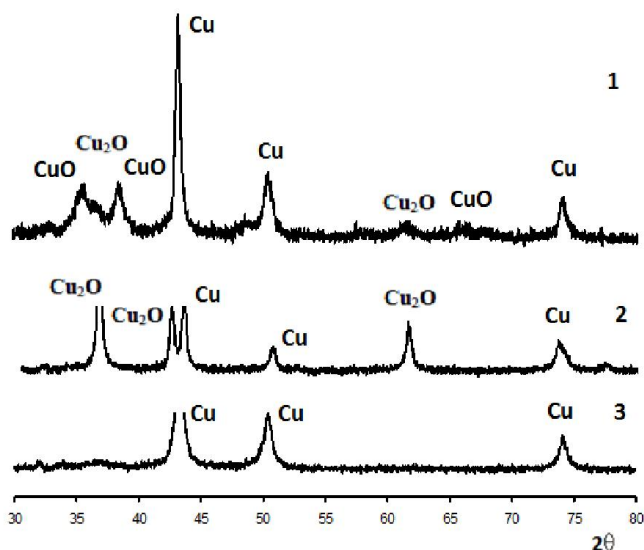


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов восстановления меди гидразином в присутствии ПВП (1), ДДСН (2) и БГДП (3) в щелочной среде

На рисунках 1, 2 представлены дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии ПВП, ДДСН и БГДП, а результаты их расчетов в таблицах 1,2.

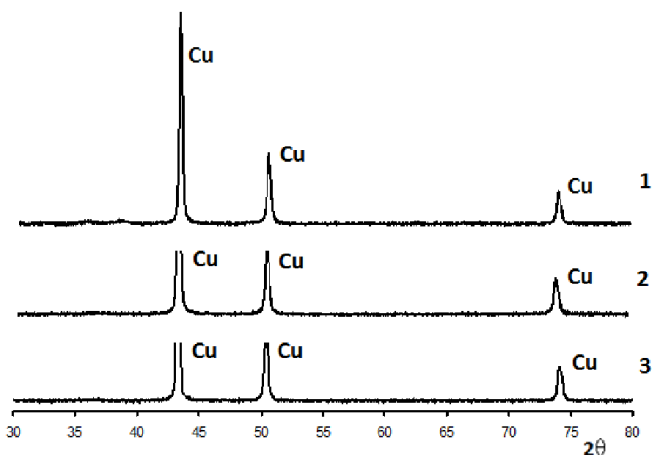


Рис.2. Дифрактограммы продуктов восстановления меди гидразином в присутствии ПВП (1), ДДСН (2) и БГДП (3) в аммиачной среде

Результаты анализа дифрактограмм показывают, что на фазовый состав продуктов восстановления ионов меди влияют природа стабилизатора и состав реакционной среды (рис. 1, 2). Продукт восстановления ионов меди в щелочной среде в присутствии ПВП представляет собой трехфазную систему. Главной фазой является металлическая медь с гранцентрированной кубической решеткой. В составе данного продукта присутствуют также оксиды одно- и двухвалентной меди (табл.1). Продукт, полученный в щелочной среде в присутствии ДДСН, состоит из двух фаз. В этом продукте главной фазой является оксид одновалентной

меди Cu_2O , а интенсивность линий на дифрактограмме, характерных для металлической меди, значительно ниже (рис. 1, табл. 1). В щелочной среде только в присутствии БГДП ионы меди практически полностью восстанавливаются до металла (рис. 1, табл. 1).

В аммиачной среде, не зависимо от природы поверхностно-активных веществ продукты восстановления состоят из одной фазы, которая представляет собой металлическую медь (рис. 2, табл. 2).

Таблица 1

Результаты расчета дифрактограмм продуктов химического восстановления меди в присутствии ПВП, ДДСН и БГДП в щелочной среде

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав					
			Cu		Cu_2O		CuO	
	I	d, A°	hkl	a, A°	hkl	a, A°	hkl	d, A°
PVP								
1	38	2,5204					002	2,51
2	32	2,4410			111	4,248		
3	37	2,3220					200	2,31
4	100	2,0913	111	3,622				
5	25	1,8568					202	1,85
6	41	1,8072	200	3,614				
7	25	1,5051			220	4,257	113	1,50
8	25	1,4056					311	1,41
9	22	1,3811					220	1,37
10	36	1,2786	220	3,614				
ДДСН								
1	100	2,4629			111	4,266		
2	39	2,1317			200	4,263		
3	44	2,0867	111	3,614				
4	22	1,8045	200	3,609				
5	30	1,5064			220	4,261		
6	23	1,2824	220	3,627	311	4,253		
7	13	1,2281			222	4,254		
БГДП								
1	100	2,0886	111	3,617				
2	36	1,8052	200	3,610				
3	26	1,2771	220	3,612				

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограмм продуктов химического восстановления меди в присутствии ПВП, ДДСН и БГДП в щелочной среде

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав	
			Cu	
	I	d, A°	hkl	a, A°
PVP				
1	100	2,0904	111	3,621
2	36	1,8085	200	3,617
3	18	1,2780	220	3,615

ДДСН				
1	100	2,0867	111	3,614
2	37	1,8072	200	3,614
3	19	1,2774	220	3,613
БГДП				
1	100	2,0867	111	3,614
2	39	1,8072	200	3,614
3	19	1,2774	220	3,613

Результаты анализа дифрактограмм продуктов восстановления ионов Cu^{2+} показывают, что на фазовый состав продуктов восстановления ионов меди влияют природа ПАВ и состав реакционной среды. В аммиачной среде природа ПАВ не оказывает влияние на степень восстановления ионов меди и в присутствии неионогенного ПВП, катионо-активного БГДП и анионо-активного ДДСН происходит образование металлической меди. В щелочной среде влияние природы ПАВ на степень восстановления ионов меди достаточно хорошо показывают дифрактограммы полученных продуктов. В присутствии неионогенного поливинилпирролидона выход металлической меди достаточно высокий, но в составе продукта содержится оксиды меди. Одновалентный оксид меди представляет собой проме-

жуточный продукт восстановления меди, а оксид двух валентной меди, возможно, является продуктом разложения гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образовавшегося в щелочной среде и разлагающегося при нагревании. В присутствии анионо-активного додецилсульфата натрия медь, в основном, восстанавливается до одновалентного состояния. Присутствие катионо-активного бромида гексадецилпиридиния способствует восстановлению ионов меди до металлического состояния.

Таким образом, результаты данного исследования показывают, что для синтеза нанодисперсных частиц меди в щелочной среде в качестве стабилизатора наночастиц меди можно использовать катионо-активные поверхностно-активные вещества, а в аммиачной среде стабилизирующей способностью обладают все три вида ПАВ.

Литература:

1. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu^{2+} растворами гидрата гидразина // Журнал общей химии, 2010, т.80, вып. 6. – С. 952-957.
2. Свиридов В.В. Воробьева Т.Н. Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетс., 1978. - 392 с.

Рецензент: к.хим.н. Жаснакунов Ж.К.