*Явуз Жошкун, Сатывалдиев А.С.*

# ЖЕЗ МЕНЕН НИКЕЛДИ БИРГЕ ХИМИЯЛЫК КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ ПРОДУКТЫЛАРЫНЫН ФАЗАЛЫК КУРАМЫНЫН МЕТАЛЛДАРДЫН ЭРИТМЕДЕГИ САНЫНАН КӨЗ КАРАНДЫЛЫГЫ

*Явуз Жошкун, Сатывалдиев А.С.*

# ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ И НИКЕЛЯ ОТ СООТНОШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НАХОДЯЩИХСЯ В РАСТВОРЕ

*Yavuz Zhoshkun, A.S. Satyvaldiev*

# DEPENDENCE OF THE PHASE COMPOSITION OF THE PRODUCTS OF JOINT REDUCTION OF COPPER AND NICKEL ON THE RATIO OF METALS IN SOLUTION

*УДК: 537.311.1:541.182.023.4*

*Жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын фазалык курамы эритмедеги металлдардын катышынан жана беттик активдүү заттын жаратылышынан көз карандылыгы рентген фазалык анализ методу менен аныкталды. Беттик активдүү заттар жок учурда алынган продуктылар үч фазадан турат. Грандык борборлошкон кубдук торчосунун параметри a=3,618 A° ден a=3,623 A° чейин болгон никелдин жездеги катуу эритмеси негизги фаза болот. Торчосунун параметри a=3,536 A° ден a=3,546 A° чейин болгон жездин никелдеги катуу эритмеси продуктылардын экинчи фазасы болот. Үчүнчү фазаны жездин же никелдин оксиди түзөт. Натрийдин додецилсульфатынын катышуусу менен ушундай эле фазалар пайда болот, бирок алар торчолорунун параметринин мааниси боюнча айырмаланат. Гексадецилпиридиний бромидинин катышуусунда металлдардын катышы 2:1 болгон эритмеден никелдин жездеги катуу эритмеси, ал эми металлдардын катышы 1:1 жана 1:2 болгондо, натрийдин додецилсульфатынын катышуусунда алынган продуктылардын курамындагыдай фазалардан турган үч фазалуу продуктылар пайда болот.*

***Негизги сөздөр:** калыбына келтирүү, жез, никель, продуктылар, фазалык курамы, рентген фазалык анализ, беттик активдүү зат.*

*Методом рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав продуктов совместного восстановления меди и никеля зависит от соотношения металлов в растворе и природы поверхностно-активного вещества. Продукты в отсутствии поверхностно-активных веществ состоят из трех фаз. Основной фазой является твердый раствор никеля в меди с гранецентрированной кубической решеткой с параметром от a=3,618 A° до a=3,623 A°. Второй фазой продуктов является твердый раствор меди в никеле с параметром решетки от a=3,536 A° до a=3,546 A°. Третьей фазой является оксид меди или оксид никеля. Такие же фазы образуется в присутствии додецилсульфата натрия, но они отличаются по значению параметра решетки. В присутствии бромида гексадецилпиридиния из раствора с соотношением металлов 2:1 образуется только твердый раствор никеля в меди, а при соотношении металлов 1:1 и 1:2 образуются трехфазные продукты, содержащие аналогичные фазы, находящиеся в составе продуктов полученных в присутствии додецилсульфата натрия.*

***Ключевые слова:** восстановление, медь, никель, продукты, фазовый состав, рентгенофазовый анализ, поверхностно-активное вещество.*

*By X-ray phase analysis it was established that the phase composition of the products of joint reduction of copper and nickel depends on the ratio of metals in solution to the nature of the surfactant. Products in the absence of surfactants consist of three phases. The main phase is a solid solution of nickel in copper with a face-centered cubic lattice with a parameter from a = 3.618 A° to a = 3.623 A°. The second phase of the products is a solid solution of copper in nickel with a parameter from a = 3.536 A° to a = 3.546 A°. The third phase is copper oxide or nickel oxide. Similar phases are formed in the presence of sodium dodecyl sulfate, but they differ in the value of the lattice parameter. In the presence of hexadecylpyridinium bromide, only a solid solution of nickel in copper is formed from the solution with a ratio of 2:1 metals, and at a ratio of metals of 1:1 and 1:2, three-phase products are formed containing similar phases contained in the products obtained in the presence of sodium dodecyl sulfate.*

***Key words**: recovery, copper, nickel, products, phase composition, X-ray phase analysis, surfactant.*

Жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүүнүн өзгөчөлүгү ал металлдардын стандарттык кычкылдануу-калыбына келүү потенциалдарынын чоңдуктары боюнча айырмаланышы болот. $Cu^{2+}$ жана $Ni^{2+}$ иондору үчүн стандарттык кычкылдануу-калыбына келүү потенциалдары +0,342 В жана -0,257 В барабар [1]. Стандарттык кычкылдануу-калыбына келүү потенциалдары металлдардын толук калыбына келишине жана алардын калыбына келүү ылдамдыгына таасир этет. Оң электрдик потенциалга ээ болгон жез, никелге салыштырмалуу, жеңил жана чоң ылдамдыкта калыбына келет. Бул факторлор жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продукталарынын фазалык курамына таасир этет. Жез менен никелди бирге калыбына келтиргенде, продуктынын курамындагы саны, эритмедеги никелдин концентрациясынан көз каранды болгон, никелдин негизиндеги NiCu катуу эритмесинин пайда болушу аныкталган [2].

Жумуштун максаты эритмедеги металлдардын иондорунун санынын жана беттик активдүү заттын жаратылышынын жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын фазалык курамына тийгизген таасирин изилдөө.

Концентрациясы 0,01 моль болгон жез жана никель иондорун кармаган баштапкы эритмелер химиялык таза жездин гидросульфатынан $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ жана никелдин гидронитратынан $Ni(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ даярдалды. Жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү үчүн калыбына келтиргич катарында гидразин $N_2H_4$ тандалып алынды, анткени ал күчтүү калыбына келтиргич жана гидразин кычкылданганда пайда болгон газ абалындагы азот алынган продуктыны булгабайт. Гидразиндин кычкылдануу-калыбына келүү потенциалы (E) эритменин pHнан көз каранды жана щелочтук областа көбүүрөк терс маанинге (pH=14 болгондо E = –1,15B) ээ болот [3]. Ошондуктан гидразин щелочтук чөйрөдө активдүү калыбына келтиргич болуп эсептелинет. Жез жана никель иондору щелочтук чөйрөдө гидроксиддерди пайда кылат. Гидроксиддердин стандарттык кычкылдануу-калыбына келүү потенциалдары төмөнкүдөй маанилерге ээ болот: $Cu(OH)_2$- – 0,22 В жана $Ni(OH)_2$- – 0,72 В [3].

Нанобөлүкчөлөр жогорку беттик энергияга ээ экендиги белгилүү, ошондуктан аларды стабилдештирүү үчүн жаратылышы ар түрдүү беттик активдүү заттар (БАЗ) колдонулат [4]. Жездин жана никелдин нанобөлүкчөлөрүн стабилдештирүү үчүн анион-активдүү жана катион-активдүү беттик активдүү заттар болгон натрий додецилсульфаты (НДДС) $C_{12}H_{25}SO_4Na$ жана гексадецилпиридиний бромиди (ГДПБ) $C_{12}H_{38}NBr$ колдонулду.

Жез менен никелди бирге гидразин менен калыбына келтирүү төмөнкү схема менен жүрөт:

$$Cu^{2+} + Ni^{2+} + N_2H_4 + 4OH^{-} = Cu + Ni + N_2 + 4H_2O$$

Жез менен никелди бирге калыбына келтирүү продуктыларын синтездөө төмөнкү ыкма менен жүргүзүлдү.

1. Белгилүү катышта жез жана никель иондору бар эритмелер даярдалат. Эритмедеги иондордун саны төмөнкүдөй молдук катышта алынды Cu:Ni=2:1, 1:1, 1:2. Баштапкы эритмелердеги жез жана никель иондорунун концентрациясы бирдей жана 0,01 молго барабар. Ошондуктан жогоруда көрсөтүлгөн катыштагы металлдарды кармаган эритмелерди даярдоо үчүн жездин жана никелдин эритмелери белгилүү көлөмдүк катышта аралаштырылат.

2.Алынган эритмеге, акыркы эритмедеги БАЗдын концентрациясы 0,2% болгондой кылып, концентрациясы 0,4% болгон БАЗдын белгилүү көлөмдөгү эритмеси менен кошулат.

3. БАЗ кошулган эритмеге, анын pHын 11 жеткирүү үчүн, мындайча айтканда эритмени щелочтук чөйрөгө өткөрүү үчүн, NaOHтын каныккан эритмеси тамчылатып кошулат.

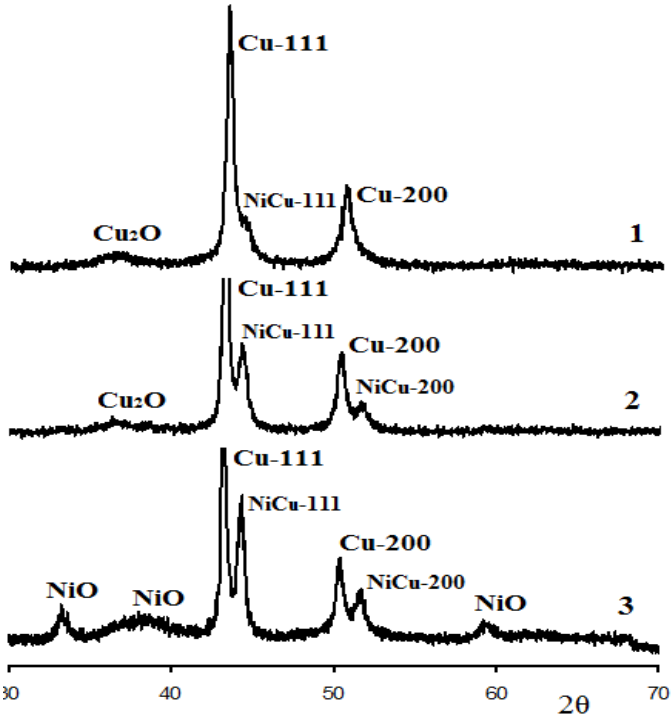
4. Алынган аралашма 90$^{o}$С чейин ысытылат жана эритмеге металлдарга салыштырмалуу 10 эсе ашыкча сандагы гидразин кошулат. Жогоруда көрсөтүлгөн температура реакциянын акырына чейин кармалат.

5. Реакциялык аралашмадан газ бөлүнүп чыкпай калганда реакция аяктаган болот.

6. Чөкмө түрүндөгү продукт центрифугада бөлүнүп алынат, нейтралдуу реакцияга чейин суу менен, андан кийин спирт менен жуулуп, 70-80$^{o}$Сда кургатылат.

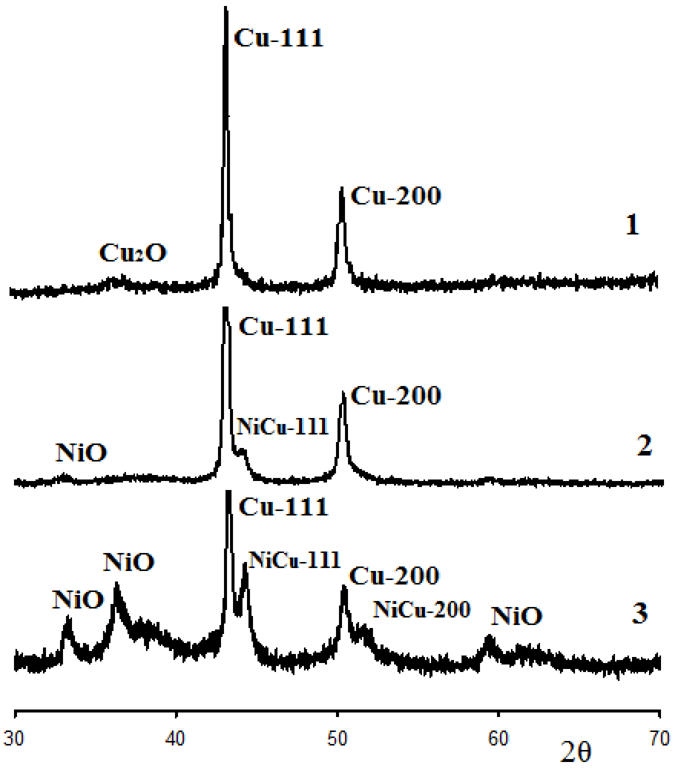
Алынган продуктлардын фазалык курамы рентген фазалык анализ методу менен аныкталды. Продукталардын дифрактограммалары RINT-2500 HV дифрактометринде тартылган.

Жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын дифрактограммалары 1-3-сүрөттөрдө келтирилген.



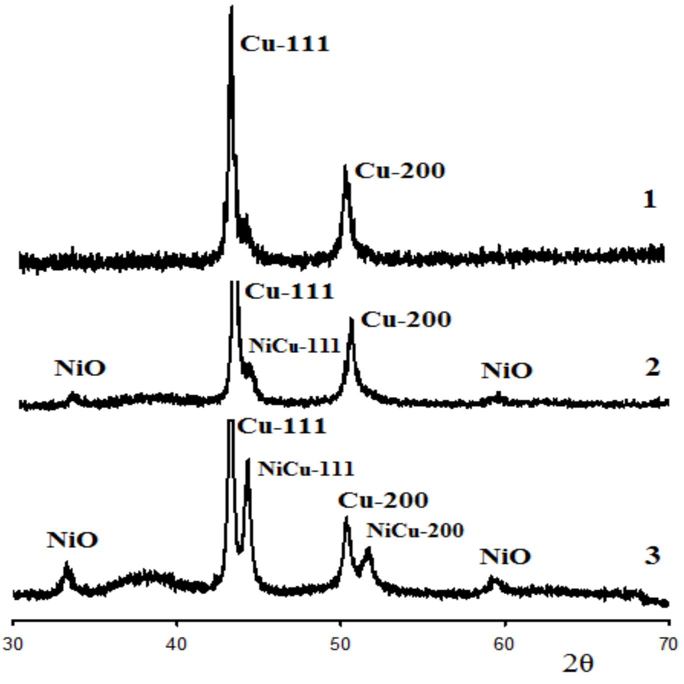

**1-сүрөт.** Металлдардын катышы Cu:Ni = 2:1 (1), 1:1 (2) и 1:2 (3) болгон эритмеден жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын дифрактограммалары.

Дифрактограммалардын анализи көрсөткөндөй жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын фазалык курамы эритмедеги металлдардын катышына карабастан үч фазадан турат (1-сүрөт). Бардык продуктылардын негизги фазасы торчосунун параметри a=3,618 A$^{o}$ден a=3,623 A$^{o}$ге чейин болгон торчосу NaCl тибиндеги грандык борборлошкон кубдук (ГБК) торчо болгон металлдык фаза негизги фаза болот (1-сүрөт, табл.). Продуктылардын экинчи фазасы торчосунун параметри a=3,536 A$^{o}$ден a=3,546 A$^{o}$ге чейин болгон ГБК-торчосуна ээ металлдык фаза болот (1-сүрөт, табл.). Эритмедеги металлдардын катышына жараша үчүнчү фаза же жез оксиди $Cu_2O$, же никель оксиди NiO болот (1-сүрөт, табл.).




**2-сүрөт.** НДДСнын катышуусунда металлдардын катышы Cu:Ni = 2:1 (1), 1:1 (2) и 1:2 (3) болгон эритмеден жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын дифрактограммалары.

НДДСнын катышуусунда жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтиргенде жогоруда көрсөтүлгөндөй эле фазалар пайда болот (2-сүрөт, табл.). Фазалар торчолорунун параметринин маанилери боюнча айырманалат. Негизги фаза болгон металлдык фазанын торчосунун параметри а=3,613 А°ден а=3,621 А°ге чейин, ал эми экинчи фазанын торчосунун параметри а=3,535 А°ден а=3,541 А°ге чейин эритмедеги металлдардын катышына жараша өзгөрөт (табл.).




**3-сүрөт.** ГДПБнын катышуусунда металлдардын катышы Cu:Ni = 2:1 (1), 1:1 (2) и 1:2 (3) болгон эритмеден жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын дифрактограммалары.

ГДПБнын катышуусунда металлдардын катышы 2:1 болгон эритмеден ГБК-торчосунун параметри a=3,629 A° болгон бир металлдык фаза пайда болот (3-сүрөт, табл.). ГДПБнын катышуусунда металлдардын катышы 1:1 жана 1:2 болгон эритмелерден НДДСнын катышуусунда алынган продуктылардын курамында болгон фазалардан турган үч фазалуу продуктылар пайда болот (3-сүрөт, табл.). Биринчи металлдык фазанын торчосунун параметри a=3,620 A° (1:1) жана a=3,622 A° (1:2), ал эми экинчи металлдык фазанын торчосунун параметри a=3,552 A° (1:1) жана a=3,537 A° (1:2) барабар болот (табл.).

*Таблица*

**Жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын фазалык курамы жана металлдык фазалардын кристаллдык торчолорунун параметрлери**

| № | Cu:Ni катышы, моль | Фазалык курамы | | | Торчонун параметри, A° | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | - | ДДСН | БГДП | - | ДДСН | БГДП |
| 1. | 2:1 | Cu | Cu | Cu | 3,623 | 3,613 | 3,629 |
| | | Ni(Cu) | Ni(Cu) | - | 3,546 | 3,535 | - |
| | | $Cu_2O$ | $Cu_2O$ | - | - | - | - |
| 2. | 1:1 | Cu | Cu | Cu | 3,620 | 3,621 | 3,620 |
| | | Ni(Cu) | Ni(Cu) | Ni(Cu) | 3,537 | 3,541 | 3,552 |
| | | $Cu_2O$ | NiO | NiO | - | - | - |
| 3. | 1:2 | Cu | Cu | Cu | 3,618 | 3,618 | 3,622 |
| | | Ni(Cu) | Ni(Cu) | Ni(Cu) | 3,536 | 3,540 | 3,537 |
| | | NiO | NiO | NiO | - | - | - |

Жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын курамындагы биринчи металлдык фазанын торчосунун параметринин маанисинин металлдардын катышы, БАЗдын катышуусу жана жаратылышы боюнча өзгөрүшүнүн негизинде бул фаза никелдин жездеги катуу эритмеси Cu(Ni) болушу мүмкүн деген божомолго келүүгө болот. Бул катуу эритме орун алмашуу катуу эритмеси боло албайт, анткени бул фазанын торчосунун параметринин мааниси жездин (a=3,615 A°) жана никелдин (a=3,524 A°) торчосунун параметринин маанисинен чоң. Бир эле учурда, НДДСнын катышуусу менен металлдардын катышы 2:1 болгон эритмеден алынган фазанын торчосунун параметри жездикинен бир аз кичине (a=3,613 A°). Мүмкүн бул катуу эритме жездин кристаллдык торчосуна никелдин атомдору киргизилген катуу эритме болушу мүмкүн. Ошондуктан жездин торчосунун параметри чоңоюшу мүмкүн. Бул фазанын жаратылышы так болбогондуктан аны жездин белгиси Cu менен белгиледик.

Экинчи металлдык фазанын торчосунун параметринин мааниси металлдык никелдин торчосунун параметринин маанисинен (a=3,524 A°) чоң, ал эми жездин торчосунун параметринин маанисинен (a=3,615 A°) бир топ кичине. Ошондуктан бул катуу эритме жездин никелдеги орун алмашуу катуу эритмеси Ni(Cu) болот. Эритмедеги никелдин саны көбөйгөндө продуктылардын курамындагы бул фазанын саны да жогорулайт. Ni(Cu) катуу эритмесинин торчосунун параметринин мааниси катуу эритмедеги жездин саны менен түз байланышта болот.

Cu-Ni системасынын абалдык диаграммасы боюнча жез менен никель өз ара чексиз катардагы орун алмашуу катуу эритмелерин пайда кылат, анткени ал металлдардын кристаллдык торчолору изоморфту жана алардын параметрлеринин мааниси жакын болот [5]. Жез менен никелди бирге гидразин менен химиялык калыбына келтирүү шартында никелдин негизиндеги чектүү орун алмашуу катуу эритмеси пайда болот.

Ошентип, жез менен никелди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктыларынын фазалык курамы эритмедеги металлдардын катышынан, беттик активдүү заттын жаратылышынан көз каранды.

**Литература:**

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1977. - 376 с.
2. Явуз Жощкун, Сатывалдиев А.С. Фазовый состав продуктов совместного восстановления меди и никеля // Наука, новые технологии инновации Кыргызстана, 2016, №9. - С.75-78.
3. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. - Минск: Издание Университетское, 1987. - 270 с.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000. - 672 с.
5. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1997. - Т.2. - 1024 с.

**Рецензент: к.хим.н., профессор Сагындыков Ж.**