

Получение гидроксо солей никеля

© Д.А. Сулегин, И.И. Юрасова

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Представлены результаты химического синтеза гидроксо солей никеля в концентрированных растворах сульфата никеля. Получены гидроксо сульфаты состава $Ni(OH)_x(SO_4^{2-})_{(2-x)/2} \cdot yH_2O$, где $0,9 \leq x \leq 1,5$. Оценено количество адсорбированной и хемосорбированной воды. Предложен механизм образования гидроксо солей в концентрированном растворе исходной соли.

Ключевые слова: гидроксо сульфат никеля, гидроксид никеля, условия осаждения.

Введение. Никель широко применяется в различных областях промышленности. Его использование (например, производство сплавов, катализ, нанесение покрытий, разработка щелочных аккумуляторов) связано с исследованием свойств как отдельного элемента, так и полученных при совместном синтезе с другими элементами неорганических соединений. Процессы никелирования и синтеза никелевых электродов многостадийные. Одной из стадий является, по-видимому, образование гидроксо солей никеля. И если методы получения, свойства и характеристики гидроксида никеля изучены достаточно хорошо [1], то для гидроксо солей данных мало. Термодинамика образования последних была бы очень полезна для предсказания ряда параллельных процессов, протекающих при никелировании [2] или синтезе никелевых электродов.

К факторам, влияющим на состав осадка, можно отнести следующие: вид синтеза; кислотность среды; концентрация исходной соли; объем раствора и скорость его перемешивания; концентрация, сила и скорость добавления основания; присутствие третьих компонентов, содержащих анионы, одноименные анионам исходного раствора; температура.

Можно получить осадки электрохимическим и химическим путем [1]. Мы использовали второй способ.

В литературе отмечено существенное влияние кислотности среды, при которой ведут синтез, на состав гидроксида [3]. В щелочной среде, при $pH > 13$, образуется бруситоподобная β -фаза $Ni(OH)_2$ — плотная, слоистая структура с параметрами гексагональной ячейки $a = 0,31$ нм и $c = 0,46$ нм. До $pH = 10$ твердая фаза осаждается в виде более рыхлой, неустойчивой, мелкодисперсной структуры, которую называют α -фазой $Ni(OH)_2$ (рис. 1). Количество гидроксо групп, приходящихся на один

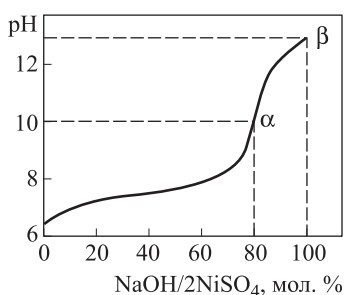


Рис. 1. Влияние значения pH на молярное соотношение NaOH/NiSO₄ в осадках

атом никеля (гидроксильное число), в этой фазе меньше двух. Общая формула катиона этой фазы — $(\text{Ni}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O})^{x+}$. Пределы изменения состава фазы x при этом не определены [4]. Недостаток гидроксогрупп компенсирован анионами кислоты или молекулами воды в межуровневом пространстве слоистой структуры [3].

Гидроксильное число полученных осадков зависит от концентрации растворов. В качестве примера можно привести синтез гидроксолей меди. Так, из 0,01 М

раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ равновероятно образование соединений как $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$, так и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При более высоких концентрациях соли образуется преимущественно $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$, при более низких — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [5–7].

При большем количестве раствора исходной соли получают осадки с меньшим гидроксильным числом [6]. Мы полагаем, что скорость перемешивания влияет на равномерность распределения гидроксильных групп, следовательно, на однородность состава осадка. При высокой концентрации гидроксогрупп образуются осадки с большим гидроксильным числом, поэтому снижению последнего способствует использование слабых оснований, например NH_4OH , и низкая концентрация щелочи [4]. Присутствие третьих компонентов (солей с одноименным анионом) стабилизирует гидроксоли [8]. При низких температурах преимущественно образуется фаза с низким гидроксильным числом, при высоких температурах гидроксильное число образующейся фазы растет [9].

Одни авторы [5] считают состав α -фазы (гидроксолей) переменным, другие [6] описывают образование солей строго определенного состава, который скачком меняется до максимального значения гидроксильного числа. Так, для нитратов меди в широкой области концентраций исходной соли характерно образование основной соли постоянного состава $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$ [7]. Однако отмечают и образование соединения промежуточного состава $\text{Cu}(\text{OH})_{1,75}(\text{NO}_3)_{0,25}$.

В более ранних работах имеются сведения, что основные соли никеля метастабильны, их состав определяется формулой $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0,05 \dots 0,4$, $m = 0,6 \dots 1,0$, А — сульфат-, нитрат- или хлорид-анион [10]. В ряде работ отмечается более конкретный состав гидроксоли никеля — $\text{Ni}(\text{OH})_{1,45}(\text{NO}_3^-)_{0,55}$ [11]. Однако есть мнение, что состав гидроксолей может меняться в более широком диапазоне: $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$ ($0,288 \leq s \leq 0,452$) [12]. Тот же

автор отмечает возможность поглощения осадком значительного количества воды, в результате чего параметры образующихся гидроксосолей могут существенно отличаться друг от друга.

Еще более широкий диапазон существования промежуточных гидроксосолей упоминается в работе [13]. При синтезе из 0,2 М сульфата никеля и 0,4 М NaOH при $\text{pH} = 10$ после просушки при 65°C отмечен осадок состава $\text{Ni}(\text{OH})_{1,82}(\text{SO}_4^{2-})_{0,09} \cdot 0,44\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, при таких концентрациях возможен осадок с гидроксильным числом 1,0...1,5, но условия его образования не указаны.

Для гидроксосолей переходных металлов мало данных по произведениям растворимости, и они часто относятся к нитратам и хлоридам гидроксосолей Cu, Zn, Co. Для сульфатов, а именно сульфатов никеля, этих данных найти не удалось.

Целью нашей работы был синтез гидроксосолей сульфата никеля и исследование их характеристик.

Эксперимент. Мы проводили осаждение никеля химическим путем в виде основных солей из сульфатов, так как именно сульфатные растворы используются в качестве электролитов в процессах электрохимического никелирования. К растворам сульфата никеля добавляли щелочь в количестве, необходимом для получения стехиометрического гидрокосульфата никеля с гидроксильным числом, равным 1.

Исходный раствор семиводного сульфата никеля степени очистки «ч» концентрацией 1 М имел аномально низкое значение pH , равное 3,5. Данный факт, вероятно, связан с условием синтеза сульфата при избытке серной кислоты. Анализ избыточной концентрации серной кислоты дал результат порядка 10^{-5} моль/л, что несущественно для растворов соли высокой концентрации. Кроме того, используемая нами дистиллированная вода имела $\text{pH} < 7$, что свидетельствует о содержании в ней растворенного углекислого газа на уровне 10^{-4} моль/л. Предварительной перекристаллизации соль не подвергались, так как при $\text{pH} = 3,5$ возможно проведение никелирования [2].

Для осаждения использовали 0,9 М NaOH. Эксперимент проводили при температуре 20°C , скорости перемешивания 400 об./мин магнитной мешалкой и скорости добавления щелочи 0,1 мл/мин. Полученные осадки отфильтровывали на 10-кратном фильтре марки «Синяя лента». Промывали 3–4 раза дистиллированной водой. Высушивали при комнатной температуре в течение недели. Фильтрат центрифугировали в течение 1 ч, декантировали, после чего установили в нем остаточное содержание никель- и сульфат-ионов.

Определение сульфат-ионов в растворе проводили с помощью осаждения хлоридом бария, недоосажденный никель определяли на колориметре и титрованием. До и после добавления всей порции щелочи контролировали кислотность pH -метром марки Checker 1 (HI 98103). Весовым методом определяли поглощенную осадками воду. Образ-

цы твердой фазы представляли собой рыхлые мелкодисперсные порошки, полученные соскобом с бумажных фильтров. Порошки не прогревали дополнительно. Инфракрасные (ИК) спектры записывали на таблетках ZnSe на спектрометре марки Nicolet IS10 в интервале частот $700 \dots 3700 \text{ см}^{-1}$. Дифференциальный термический анализ был проведен на приборе DSC 2F04F1 Phoenix в температурном интервале $20 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе TG 209 F1 Perseus.

По данным табл. 1 можно однозначно сказать, что разбавление исходной соли приводит к формированию осадков с большим гидроксильным числом. Количество удерживаемой образцами воды также связано с концентрацией исходной соли.

Таблица 1

Исходные концентрации, объемы и рассчитанные составы осадков

| Образец | с, моль/л | | V, см ³ | | Химический осадок |
|---------|-------------------|------|--------------------|------|--|
| | NiSO ₄ | NaOH | NiSO ₄ | NaOH | |
| 1.1 | 0,1 | 0,9 | 50 | 5 | Ni(OH) _{1,4} (SO ₄ ²⁻) _{0,3} · 10H ₂ O |
| 1.2 | 0,5 | 0,9 | 10 | 5 | Ni(OH) _{1,0} (SO ₄ ²⁻) _{0,5} · 4H ₂ O |
| 1.3 | 1,0 | 0,9 | 5 | 5 | Ni(OH) _{0,9} (SO ₄ ²⁻) _{0,55} · 4H ₂ O |

ИК-спектры. Спектральные исследования синтезированных образцов показаны на рис. 2–4. Распределение полос поглощения по видам колебаний представлено в табл. 2. Широкие и интенсивные полосы поглощения в области волновых чисел $\nu = 3300 \dots 3400 \text{ см}^{-1}$ можно приписать валентным колебаниям ОН-группы воды. Полосы в области $1600 \dots 1650 \text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным коле-

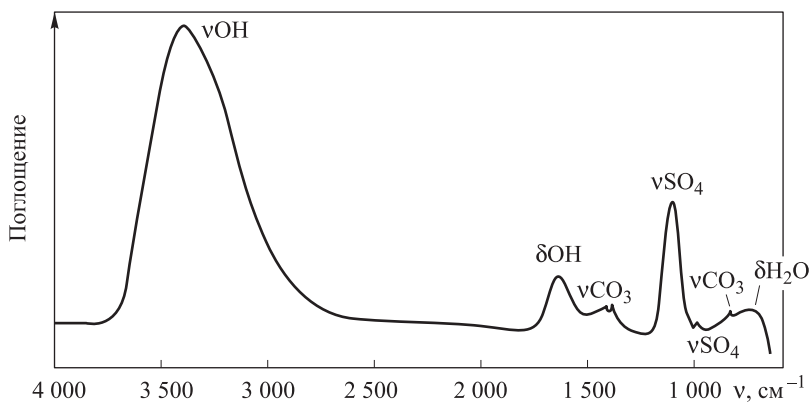


Рис. 2. ИК-спектр образца 1.1

баниям гидроксогрупп молекул воды. Широкий пик в области $1\,100\text{ см}^{-1}$ соответствует сульфат-аниону, входящему в состав осадков. Хорошо заметны следы углекислоты на всех трех образцах. Кроме того, в образце 1.3, имеющем максимальную исходную концентрацию соли, вероятно, произошло небольшое удержание ионов натрия, о чем может свидетельствовать появление едва заметного пика в области $2\,100\text{ см}^{-1}$. ИК-спектр этого образца также содержит характерный дублет в области частот $2\,300\text{ см}^{-1}$, который отмечается во многих работах [14–16], но не отнесен к определенной группе атомов ввиду своей незначительности.

Интенсивности пиков всех трех образцов очень похожи, однако незначительное смещение частот колебаний указывает на различие в параметрах решетки. Колебания атомов Ni, появляющиеся в области 400 см^{-1} , и изгибающие колебания OH-групп в области 520 см^{-1} , к сожалению, снять не удалось.

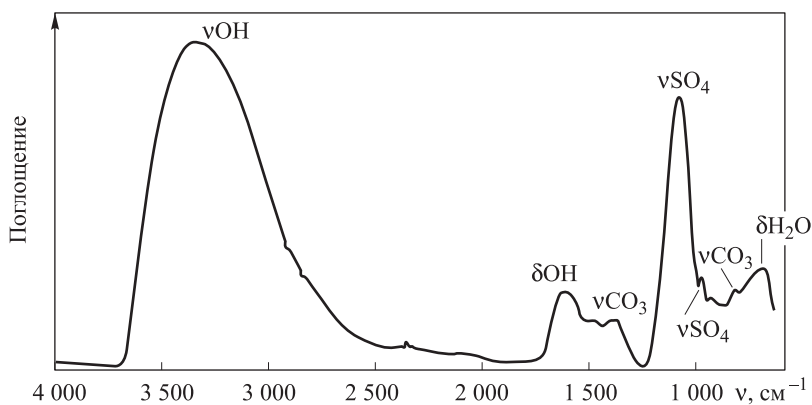


Рис. 3. ИК-спектр образца 1.2

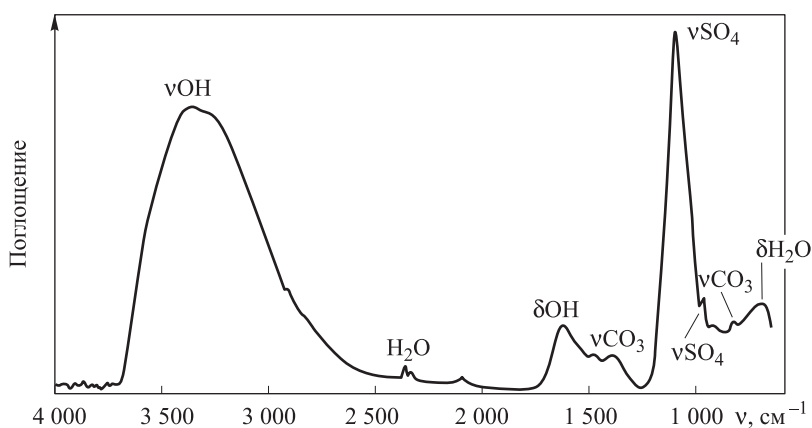


Рис. 4. ИК-спектр образца 1.3

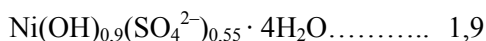
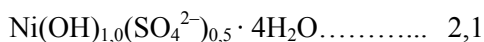
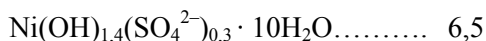
Распределение полос поглощения в ИК-спектре

| Вид колебания | Волновое число ν , см^{-1} , образцов | | |
|-----------------------------------|--|-------|-------|
| | 1.1 | 1.2 | 1.3 |
| νOH | 3 386 | 3 360 | 3 344 |
| $\text{H}_2\text{O}(?)$ | – | – | 2 100 |
| $\text{NaO}(?)$ | – | – | 2 300 |
| $\delta\text{H}_2\text{O}$ | 1 643 | 1 622 | 1 634 |
| νCO_3 | 1 420 | 1 480 | 1 420 |
| νCO_3 | 1 380 | 1 400 | 1 380 |
| $\nu\text{SO}_4 + \nu\text{CO}_3$ | 1 103 | 1 099 | 1 105 |
| N_4SO_4 | 980 | 980 | 980 |
| νCO_3 | 840 | 820 | 820 |
| $\delta\text{H}_2\text{O}$ | 700 | 709 | 700 |

Все спектры характерны для α -фазы гидроксида никеля, что подтверждает сравнение полученных спектров с данными для α - и β -фаз гидроксидов никеля, имеющимися в литературе [11].

Интересно отметить факт существенного роста пика, соответствующего колебаниям сульфат-иона, от образца 1.1 к образцу 1.3. Это, как мы полагаем, подтверждает рост концентрации аниона кислоты в составе осадков.

Исследования дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 5 представлены данные дифференциальной сканирующей калориметрии. Все кривые отражают эндоэффекты в диапазоне температур 70...170 °С. До 200 °С отщепляется кристаллизационная (адсорбированная) вода [17]. Ниже приведено количество адсорбированной воды n для образцов 1.1, 1.2, 1.3 различного химического состава, моль:



Из этих данных следует, что часть воды в формульной единице осадков относится к адсорбированной и легко удаляется при нагревании; оставшаяся вода удаляется при более жестких условиях, ее можно отнести к хемосорбированной. Количество адсорбированной и хемосорбированной воды существенно изменяется при переходе процесса синтеза от разбавленного к концентрированным растворам соли, что еще раз подчеркивает влияние концентрации исходной соли на состав осадков.

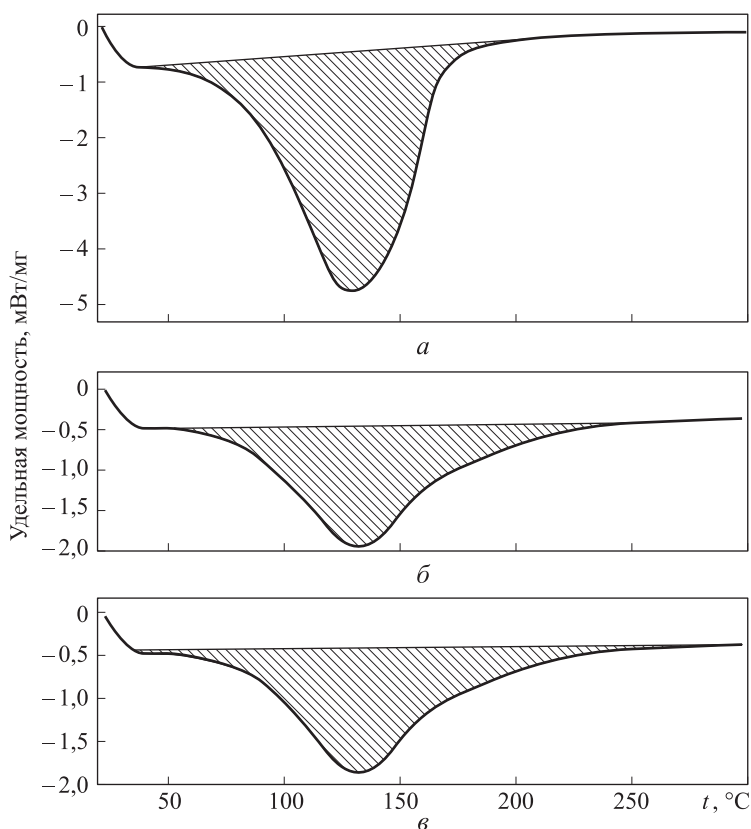


Рис. 5. Дериватограммы образцов:
а — 1.1; *б* — 1.2; *в* — 1.3

Вторая серия опытов была проведена с использованием трех растворов сульфата никеля и NaOH, аналогичных растворам первой серии, с той лишь разницей, что весь объем щелочи добавлялся в течение 1 с. Химический состав полученных при этом образцов, рассчитанный по остаточным концентрациям, оказался одинаковым и соответствовал химической формуле $\text{Ni}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4^{2-})_{0,25} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. ИК-спектры этой серии образцов показаны на рис. 6. Как видно, эти спектры подобны, что указывает на получение гидросоли никеля с большим гидроксильным числом. Этот же состав подтверждается данными термogrавиметрического и калориметрического анализа, приведенными на рис. 7 и 8, из которых видно, что кривая потери массы имеет три четко выраженных пика, соответствующих испарению адсорбированной воды при температуре 70...200 °С, хемосорбированной воды при температуре (350 ± 10) °С и хемосорбированной воды при температуре 430 °С. Серный ангидрид SO_3 десорбируется при температурах более 700 °С [18]. Химическая формула осадков при этом выглядит следующим образом: $\text{Ni}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4^{2-})_{0,5} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$.

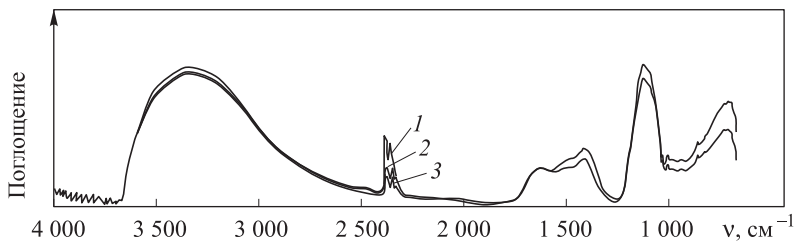


Рис. 6. ИК-спектры образцов 2.1 (1), 2.2 (2), 2.3 (3)

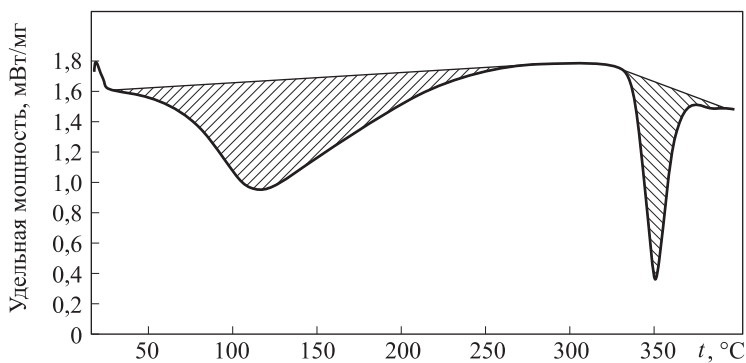


Рис. 7. Дериватограмма образца 2.3

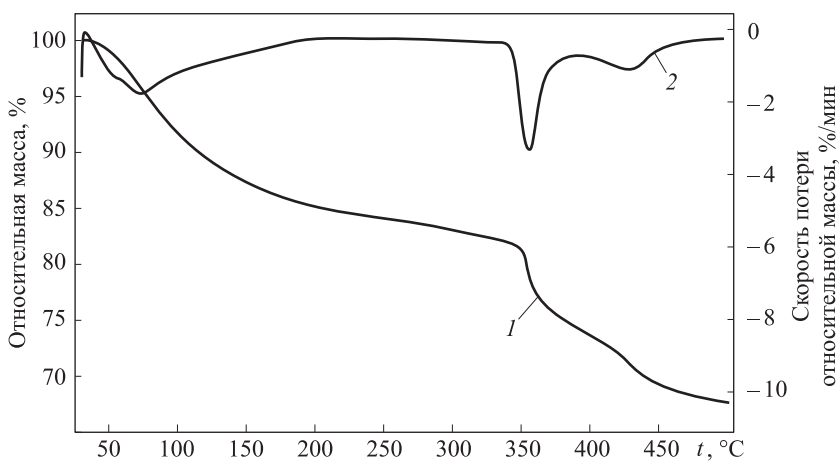


Рис. 8. Данные термогравиметрического анализа образца 2.3

Рентгенофазовый анализ. Для образцов 2.1, 2.2, 2.3 данные рентгенограмм идентичны и подтверждают наличие мелкодисперсной структуры с параметрами гексагональной решетки $a = 0,31$ нм и $c = 2,34$ нм (рис. 9). Большой межуровневый размер говорит о том, что в образцах значительное содержание адсорбированных молекул воды.

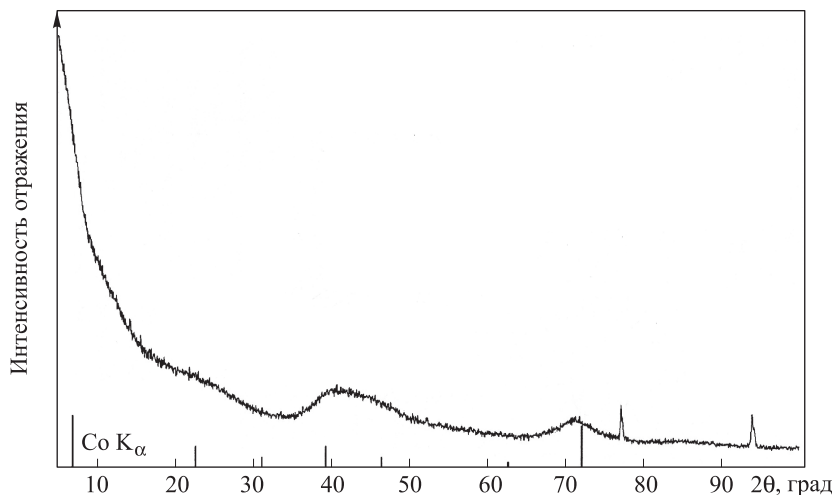


Рис. 9. Дифракционный спектр рентгеновского излучения от образца 2.3

Для сравнения на рис. 10 приведены результаты рентгенофазового анализа α -гидроксидов никеля, синтезированных и выделенных различными способами: *a* — аморфный гидроксид никеля, осажден-

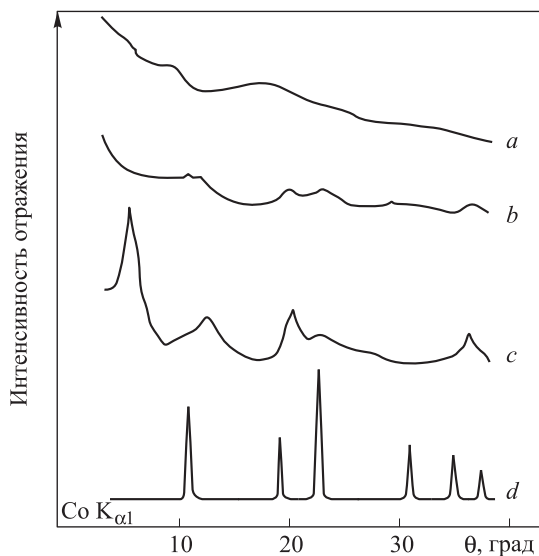


Рис. 10. Дифракционный спектр рентгеновского излучения на гидроксидах никеля

ный аммиаком и выделенный декантацией; *b* — микрокристаллический гидроксид никеля, осажденный NaOH; *c* — турбоструктурный гидроксид никеля, осажденный аммиаком и отделенный центрифугированием; *d* — чистый β -Ni(OH)₂, полученный гидротермальным выращиванием из водной суспензии слоистого гидроксида [3].

Анализируя рис. 9 и 10, можно отметить качественное сходство рентгенограмм образца 2.3 и кривой *b*. Это подтверждает получение нами мелкокристаллической фазы, которую можно принять за промежуточную структуру при образовании устойчивой β -фазы гидроксида никеля. Таким образом, скорость введения щелочи оказывает сильное влияние на состав получаемых гидроксосолей никеля.

Обсуждение. Возможен следующий механизм образования гидроксосолей никеля. В разбавленных растворах солей ионы металла окружены шестью молекулами воды, представляя собой октаэдрический гексааквакомплекс. Сульфат-ионы также окружены молекулами воды и могут диффундировать в растворе на значительном удалении от ионов никеля, составляя противоположно заряженную атмосферу этого иона.

При добавлении щелочи возможна атака гексааквакомплекса никеля гидроксогруппами со всех сторон. Сульфат-ион не может конкурировать с OH-ионом по скорости перемещения в растворе, так как последний обладает эстафетным механизмом передачи заряда и, соответственно, является более подвижным [19]. Возникает гидроксо-соль с гидроксильным числом не менее 1,5.

При медленном введении щелочи гидроксогруппы равномерно перераспределяются по аквакомплексам никеля и возможно появление гидроксосолей с гидроксильным числом менее 1,5.

В концентрированных растворах аквакомплексы могут иметь во внешней сфере сульфат-ионы, соединенные водородными связями с внутренней сферой комплекса никеля (рис. 11). Эти комплексы могут полимеризоваться. Полученный при этом полимер имеет состав $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4\}_n$ и схематично изображен на рис. 12. Число звеньев полимера зависит от концентрации соли, скорости перемешивания и температуры раствора.



Рис. 11. Гексааквакомплекс никеля в концентрированных растворах NiSO₄

Образовавшийся полимер нейтрален, знак плотности заряда по цепочке чередуется. В результате противоположно заряженные участки находятся на максимальном удалении друг от друга. Такая структура полимера позволяет понять, почему полученные осадки имеют слоистую консистенцию и переменный состав.

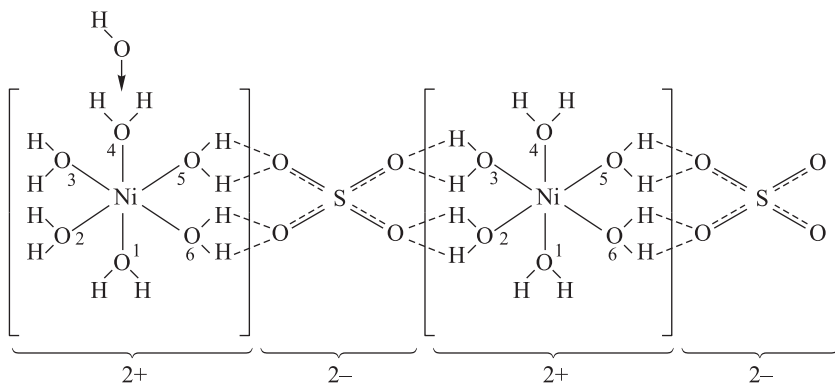


Рис. 12. Полимер гексаакваникеля в концентрированных растворах NiSO_4

Рассмотрим механизм образования гидроксосолей и разобьем его на ряд стадий.

1. Гидроксил атакует либо 1-й, либо 4-й атом кислорода внутренней сферы гексааквакомплекса никеля. Гидроксогруппа забирает протон, например, у 4-го атома кислорода, превращается в молекулу воды, которая имеет водородные связи с образованным 4-м атомом кислорода гидроксидом. Эту молекулу воды скорее можно отнести к адсорбированной, так как она не включена во внутреннюю сферу гексааквакомплекса никеля и может мигрировать в межуровневом пространстве.

2. Перемещение электронной плотности с 4-го атома кислорода на 2, 3, 5 и 6-й атомы кислорода внутри комплекса.

3. Выход отрицательно заряженного сульфат-иона из внешней сферы комплекса и переход его в межуровневое пространство (рис. 13). При этом нарушаются водородные связи между молекулами воды, включающими 5-й и 6-й атомы кислорода. Атом водорода, связанный с 5-м атомом кислорода, становится особенно подвижным и легко может перейти к 4-му атому, при котором он становится еще более подвижным (рис. 14).

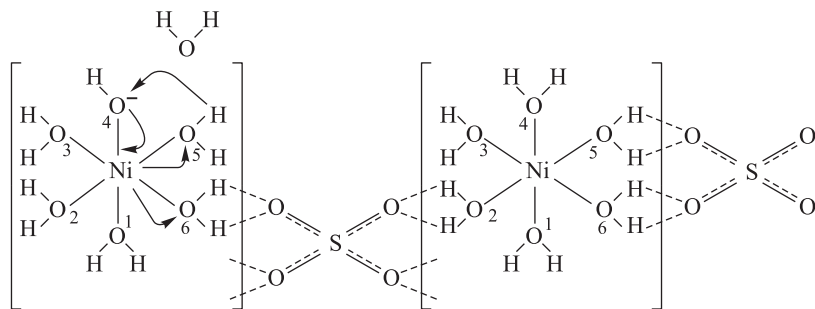


Рис. 13. Схема перераспределения электронной плотности внутри гексааквакомплекса никеля

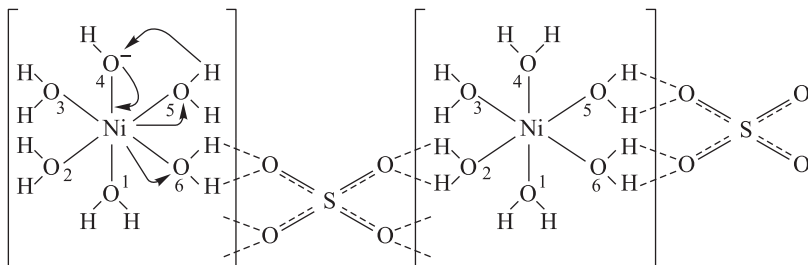


Рис. 14. Перегруппировка протона

4. Переход протона от 5-го к 4-му атому кислорода (перегруппировка протона) и выход протона при атаке следующей гидроксогруппой в межслоевое пространство. Это может объяснить падение значения рН на кривых титрования при введении первых порций щелочи [6].

5. Окончательное вытеснение сульфат-иона в межслоевое пространство приводит к возможности образования кислородных мостиков — прочно соединенных с двумя соседними ионами никеля атомов кислорода, обеспечивая теперь уже кислородную связку в полимерной цепи с меньшим расстоянием между ионами никеля. Полимер как бы усыхает, выталкивая сульфат-ион и две молекулы воды в межслоевое пространство.

6. Последней стадией этого процесса может быть выход трех «лишних» протонов, связанных с 5-м и 6-м атомами кислорода из внутренней сферы поликомплекса, что в свою очередь снижает уровень рН (рис. 15).

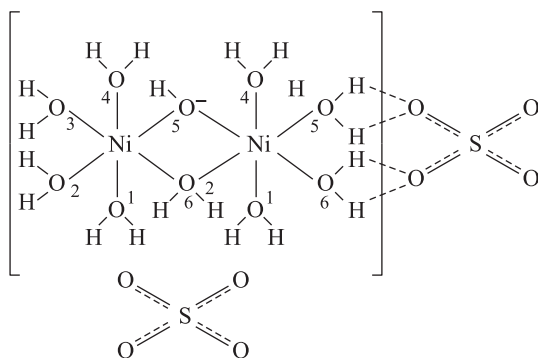


Рис. 15. Образование кислородной связки внутри полигексаакваникеля

По данным романовских спектров [4] отмечается, что в случае химически приготовленных α -гидроксидов присутствует большое количество анионов как в межслоевом пространстве (адсорбированных), так и внутри слоев (хемосорбированных). Это подтверждает

наличие третьей и пятой стадий механизма — выход части анионов из плоскости слоя полимера в межслоевую область. Такой механизм образования гидроксосолей позволяет объяснить широкий диапазон их состава.

Расчет произведения растворимости полученных осадков. На основании химического анализа мы оценили произведение растворимости (ПР) полученных осадков. По результатам, представленным в табл. 3, можно заключить, что чем выше гидроксильное число, тем устойчивее гидроксосоль.

Таблица 3

Произведения растворимости синтезированных гидроксосолей

| Образец | Химический состав | ПР | Скорость синтеза, м ³ /с |
|---------------|---|------------|-------------------------------------|
| 1.1 | $\text{Ni}(\text{OH})_{1,4}(\text{SO}_4^{2-})_{0,3} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 10^{-15} | $1,7 \cdot 10^{-9}$ |
| 1.2 | $\text{Ni}(\text{OH})_{1,0}(\text{SO}_4^{2-})_{0,5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 10^{-14} | $1,7 \cdot 10^{-9}$ |
| 1.3 | $\text{Ni}(\text{OH})_{0,9}(\text{SO}_4^{2-})_{0,55} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 10^{-14} | $1,7 \cdot 10^{-9}$ |
| 2.1, 2.2, 2.3 | $\text{Ni}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4^{2-})_{0,25} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 10^{-15} | $5,0 \cdot 10^{-6}$ |

Результаты и выводы.

1. Условия синтеза гидроксосолей существенно влияют на разнообразии составов полученных осадков. В концентрированных растворах при медленном добавлении щелочи образуются осадки с переменным гидроксильным числом, тогда как в разбавленных растворах гидроксильное число осадков выше, независимо от скорости добавления щелочи.

2. Предложен механизм образования гидроксосолей в широкой области изменения гидроксильного числа.

3. Устойчивость гидроксосолей возрастает с увеличением гидроксильного числа.

4. Гидроксосоли могут быть получены в кислотной среде при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Portemer F., Delahaye-Vidal A., Figlarz M. Characterization of active material deposited at the nickel hydroxide electrode by electrochemical impregnation. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, no. 3, pp. 671–678.

[2] Сулегин Д.А., Юрасова И.И. Исследование процесса никелирования с использованием диаграммы Пурбе. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 6. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/chem/791.html>

[3] Faure C., Delmas C. Characterization of a turbostratic α -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO_4 solution. *J. Power Sources*, 1991, vol. 35, pp. 279–290.

[4] Oliva P., Leonardi J., Laurent J.F., Delmas C., Braconnier J.J., Figlarz M., Fievet F., de Guibert A. Review of the structure and the electrochemistry of

- nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *J. Power Sources*, 1982, vol. 8, pp. 229–255.
- [5] Näsänen R., Tamminen V., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 1997, vol. 71, pp. 1994–1997.
- [6] Мартыненко Л.А. Об основных солях двухвалентной меди. *Журнал неорганической химии*, 1970, т. 15, № 6, с. 1533–1537.
- [7] Тихонов А.С., Витченко Н.К., Талалаева О.Д., Яшкова П.И. Изучение реакции образования гидроокисей некоторых металлов. *Журнал неорганической химии*, 1957, т. 2, № 9, с. 2196–2201.
- [8] Маковская Г.В., Спиваковский В.Б. Изучение условий осаждения основных нитратов и гидроокисей кобальта, никеля, меди, цинка. *Журнал неорганической химии*, 1974, т. XIX, вып. 12, с. 3207–3212.
- [9] Ramesh T.N., Kamath P.V. Temperature-induced control over phase selection among hydroxides of nickel. *Bull. Mater. Sci.*, 2008, vol. 31, pp. 169–172.
- [10] Wilbur J., Singley J., Carriel I.T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, 778–784.
- [11] Therese G.H. A., Kamath P.V., Gopalakrishnan J. *J. Solid State Chem.*, 1997, vol. 128, pp. 38–42.
- [12] Louär D. Analyse des Profils de Diffraction des Rayons X d'un Hydroxynitrate de Nickel Non Stoechiometrique. *J. Solid State Chem.*, 1975, vol. 13, pp. 319–325.
- [13] Rajamathi M., Subbanna G.N., Kamath P.V. On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither α nor β . *J. Mater. Chem.*, 1997, vol. 7(11), pp. 2293–2296.
- [14] Delahaye-Vidal A., Beaudoin B., Sac-Epee N., Tekaiia-Elhsissen K., Audemer A., Figlarz M. Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode. *Solid State Ionic* 1996, vol. 84, pp. 239–248.
- [15] Ramesh T.N., Kamath P.V. Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder. *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, pp. 655–661.
- [16] Шамина И.С., Кучкаева И.К., Раховская С.М. Изучение процесса термической дегидратации гидрата закиси никеля методом инфракрасной спектроскопии. *Журнал физ. химии*, 1971, т. XLV, № 3, с. 527–530.
- [17] Марков Л., Добреев Х., Йончева Р. ИК спектроскопические и термические исследования гидроксульфатов меди. *Журнал неорганической химии*, 1987, т. 32, вып. 3, с. 688–693.
- [18] Лидин Р.А., ред. Константы неорганических веществ. Справочник. Москва, Дрофа, 2008, 685 с.
- [19] Краснов К.С. *Физическая химия*. В 2 кн., 3-е изд., Москва, Высшая школа, 2001, кн. 2, 319 с.

Статья поступила в редакцию 09.10.2014

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Сулегин Д.А., Юрасова И.И. Получение гидроксосолей никеля. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2014, вып. 8.

URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/chem/1336.html>

Сулегин Дмитрий Андреевич родился в 1993 г. Студент МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов — химия переходных металлов.

Юрасова Ирина Игоревна окончила МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1989 г. Канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 12 научных работ в области химии изотопов и химии переходных металлов. e-mail: glotovaii@mail.ru

Formation of nickel hydroxosalts

© D.A. Sulegin, I.I. Yurasova

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

The article presents the results of chemical synthesis of nickel hydroxosulfate in the concentrated solutions of nickel sulfate. We obtained hydroxisulfates of the following composition: $Ni(OH)_x(SO_4^{2-})_{(2-x)/2} \cdot yH_2O$, where $0,9 \leq x \leq 1,5$. The quantity of adsorbed and chemical adsorbed waters was estimated. The formation mechanism of hydroxisulfate in the concentrated solution of initial salt is offered.

Keywords: hydroxisulfate nickel, nickel hydroxide, precipitation conditions.

REFERENCES

- [1] Portemer F., Delahaye-Vidal A., Figlarz M. Characterization of active material deposited at the nickel hydroxide electrode by electrochemical impregnation. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, no. 3, pp. 671–678.
- [2] Sulegin D.A., Yurasova I.I. *Inzhenernyzhurnal: nauka innovatsii – Engineering Journal: Science and Innovation*, 2013, iss. 6. Available at: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/chem/791.html>
- [3] Faure C., Delmas C. Characterization of a turbostratic α -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO₄ solution. *J. Power Sources*, 1991, vol. 35, pp. 279–290.
- [4] Oliva P., Leonardi J., Laurent J.F., Delmas C., Braconnier J.J., Figlarz M., Fievet F., de Guibert A. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *J. Power Sources*, 1982, vol. 8, pp. 229–255.
- [5] Näsänen R., Tamminen V. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 1997, vol. 71, pp. 1994–1997.
- [6] Martynenko L.A. *Zhurnal neorganicheskoi khimii — Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1970, vol. 15, no. 6, pp. 1533–1537.
- [7] Tikhonov A.A., Vitchenko N.K., Talalaeva O.D., Yashkova P.I. *Zhurnal neorganicheskoi khimii — Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1957, vol. 2, no. 9, pp. 2196–2201.
- [8] Makovskaya G.V., Spivakovskiy V.B. *Zhurnal neorganicheskoi khimii — Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1974, т. XIX, вып. 12, pp. 3207–3212.
- [9] Ramesh T.N., Kamath P.V. Temperature-induced control over phase selection among hydroxides of nickel. *Bull. Mater. Sci.*, 2008, vol. 31, pp. 169–172.
- [10] Wilbur J., Singley J., Carriel I.T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, pp. 778–784.
- [11] Therese G.H.A., Kamath P.V., Gopalakrishnan J. *J. Solid State Chem.*, 1997, vol. 128, pp. 38–42.
- [12] Louär D. Analyse des Profils de Diffraction des Rayons X d'un Hydroxynitrate de Nickel Non Stoechiometrique. *J. Solid State Chem.*, 1975, vol. 13, pp. 319–325.
- [13] Rajamathi M., Subbanna G.N., Kamath P.V. On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither α nor β . *J. Mater. Chem.*, 1997, vol. 7(11), pp. 2293–2296.
- [14] Delahaye-Vidal A., Beaudoin B., Sac-Epee N., Tekaia-Elhsissen K., Audemer A., Figlarz M. Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode. *Solid State Ionic*, 1996, vol. 84, pp. 239–248.

- [15] Ramesh T.N., Kamath P.V. Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder. *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, pp. 655–661.
- [16] Shamina I.S., Kuchkaeva I.K., Rakhovskaya S.M. *Zhurnal fizicheskoi khimii* — *Journal of physical chemistry*, 1971, vol. XLV, no. 3, pp. 527–530.
- [17] Markov L., Dobreev H., Ioncheva R. Марков Л., Добреев Х., Йончева Р. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* — *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1987, vol. 32, iss. 3, pp. 688–693.
- [18] Lidin R.A., ed. *The constants of inorganic compounds. Dictionary*. Moscow, Drofa Publ., 2008, 685 p.
- [19] Krasnov K.S. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. In two books. Book 2. 3rd ed. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2001, 319 p.

Sulegin D.A. (b. 1993) is a student of the Bauman Moscow State Technical University. Research interests — chemistry of transition metals.

Yurasova I.I. graduated from the Mendeleev Moscow Institute of Chemical Technology in 1989. Ph. D., assoc. professor of the Department of Chemistry at Bauman Moscow State Technical University. Author of 12 publications in the field of chemistry of isotopes. e-mail: glotovaii@mail.ru