

УДК (542.46.42+542.921.6):546.742'175

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов, А.Г. Бяков

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА НИКЕЛЯ (II) НА ВОЗДУХЕ

Нитраты переходных металлов широко используются в различных областях науки и производства, в частности, при приготовлении катализаторов, а также в качестве микродобавок к удобрениям. Ранее [1-3] нами была установлена высокая активность катализаторов на основе $\text{NiO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ -композиций в реакциях превращения различных углеводородов. Поскольку при синтезе данных каталитических систем в качестве исходной соли никеля используется гексагидрат нитрата никеля (II) $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}]$, для понимания процессов формирования структуры этих катализаторов большой интерес представляет выяснение состава промежуточных и конечных продуктов термического разложения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$. Сведения о термических превращениях азотокислых солей никеля (II), приводимые в литературе [4-11], довольно противоречивы. По данным [5-7], на первых стадиях разложения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ происходит ступенчатое удаление молекул кристаллизационной воды вплоть до образования безводной соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, а затем наблюдается ее распад до оксида никеля (II). В то же время в [8-11] безводный нитрат никеля не был обнаружен. Согласно результатам работ [8,9], дегидратация протекает только до тригидрата $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot3\text{H}_2\text{O}]$ [8] или дигидрата $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot2\text{H}_2\text{O}]$ [9], которые при дальнейшем нагреве превращаются в различные формы основных нитратов никеля (II): $x\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($x = 24-8$, $y = 1$ и $z = 64-17$) и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot1,16\text{Ni}(\text{OH})_2$ [8] или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot2\text{Ni}(\text{OH})_2$ [9]. По данным Маневой и др. [10], дегидратация завершается уже на стадии образования тетрагидрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$, который затем распадается до $\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Следует также отметить, что, по мнению Саibовой [11], на воздухе разложение гидратированных солей никеля может протекать только через промежуточное образование основных солей. Основные нитраты, в свою очередь, далее разлагаются до NiO [8-11]. Было также установлено [9], что состав промежуточных продуктов в значительной степени зависит от скорости нагрева исходного образца (изотермический, ступенчатый или температурно-программированный), от среды, в которой протекает его термообработка (окислительная, инертная и т.д.), а также от условий хранения образующихся интермедиатов. Таким образом, на

основании только литературных данных заранее предсказать, какие продукты образуются на разных стадиях термообработки никельсодержащего прекурсора, полученного на основе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$, не представляется возможным. Целью настоящей работы было изучение фазового состава и структуры продуктов, образующихся при термическом разложении на воздухе гексагидрата нитрата никеля (II) в ходе его температурно-программированного нагрева и в процессе его прокаливания при фиксированных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного реагента в работе использовался никель (II) нитрат шестиводный марки “ч.д.а.” (“Реахим”, ГОСТ 4055-78). Его дериватограмма была получена на дериватографе “Q-1500D” (MOM, Венгрия) в интервале температур 20-700°C; среда – воздух; скорость нагрева – 10°C/мин; навеска образца – 275-300 мг; в качестве эталона сравнения применялся прокаленный при 1200°C $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исследование продуктов термопрограммированного разложения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$, образующихся после нагрева данной соли в дериватографе до 90, 190, 270 и 500°C со скоростью 10°C/мин¹, проводили методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Рентгенофазовый анализ образцов катализаторов проводился на дифрактометрах ДРОН-2,0 и HZG-4,0. Рентгенограммы были получены порошковым методом с использованием отфильтрованного CuK_{α} -излучения (Ni-фильтр); ускоряющее напряжение составляло 30-35 кВ; ток на трубке – 10-20 мА. При проведении фазового анализа полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний (d) и интенсивностей рентгеновских рефлексов (I/I_o) сопоставлялись с известными табличными данными (американская картотека ASTM [12]).

¹ После достижения конечной температуры нагрева печь отключали и поднимали, а образцы немедленно охлаждались вентилятором до комнатной температуры и затем извлекались из платинового тигля для дальнейшего исследования.

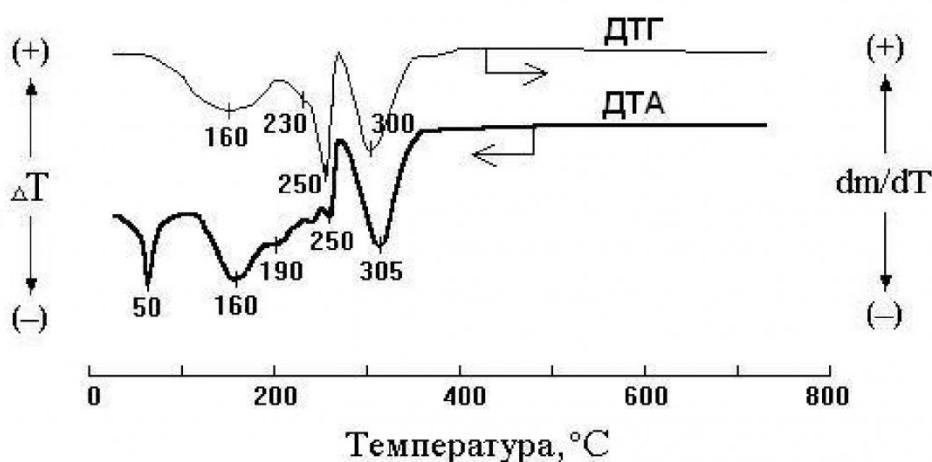


Рис. 1. Дериватограмма $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе.

Таблица 1. Данные термического и рентгенофазового анализов процесса термического разложения гексагидрата нитрата никеля (II) на воздухе в условиях температурно-программированного нагрева

Температурный интервал (°C)	Максимум на кривой ДТА (°C)		Максимум на кривой ДТГ (°C)	Потеря массы ^b (%)		Предполагаемый химический состав продукта ^c	Фазовый состав продукта по данным РФА ^d
	эндо	экзо		теор.	экспер.		
20-90	50-55 ^a	–	–	0,0	1,6	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
90-190	160	–	150	24,78	26,18	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
190-270	250	–	250	52,65	52,95	$\text{Ni}(\text{OH})\text{NO}_3$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
270-500	305	–	300	74,31	74,35	NiO	NiO

^a Эндоэффект плавления $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сопровождающийся частичной дегидратацией соли.

^b Потеря массы при температурно-программированном нагреве исходного образца до конечной температуры указанного интервала (теоретическая потеря массы рассчитана для предполагаемого химического состава).

^c Приблизительный предполагаемый химический состав продукта, полученный на основании расчетов потерь массы и литературных данных [5-10].

^d Фазовый состав продукта после температурно-программированного нагрева исходного образца до конечной температуры указанного интервала (преобладающая фаза выделена жирным шрифтом).

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения катализаторов записывались на ИК-спектрометре Specord 75 IR (Германия, Carl Zeiß Jena) в диапазоне 400-4000 cm^{-1} . Исследуемые образцы готовились в виде таблеток с КBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дериватограмма исходного реагента (рис. 1) практически ничем не отличалась от дериватограммы продукта, полученного растворением исходной соли в воде с последующим выпариванием раствора и сушкой образовавшегося осадка на воздухе при 120°C (4 ч).

Рентгенограмма и ИК-спектр исходной соли (рис. 2,3) полностью совпадали с известными литературными данными для соединения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6,10,12] и также практически не изменились после растворения этой соли в воде, выпаривания раствора и сушки образовавшегося осадка при 120°C в течение 4 ч (т.е. после обычных процедур, применяемых на начальных стадиях приготовления импрегнированных никельсодержащих катализаторов); на рентгенограммах и ИК-спектрах после стадии сушки при 120°C добавлялись лишь слабые сигналы от тетрагидрата нитрата никеля (II), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кривые температурно-программированного разложения

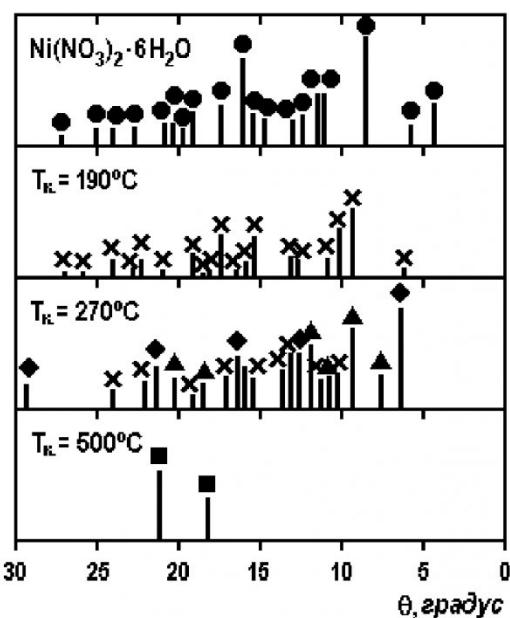


Рис. 2. Шттрих-рентгенограммы гексагидрата никрата никеля (II), подвергнутого температурно-программированному нагреву на воздухе ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) до фиксированных конечных температур ($190, 270$ и 500°C): ● - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ✕ - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ▲ - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ◆ - $\text{Ni}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$; ■ - NiO .

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе приведены на рис. 1 (образец $\text{NiO}:V_2\text{O}_5=100:0$), а основные термиче-

Таблица 2. Максимумы полос поглощения (cm^{-1}) в ИК-спектрах гексагидрата никрата никеля и продуктов его термического разложения на воздухе при температурно-программированном нагреве на воздухе до заданных конечных температур ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$)^a [10,13,15]

Исходный $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Конечная температура нагрева ($^{\circ}\text{C}$)			Тип колебаний
	190	270	500	
3600 (сл.пл.)	3600 (сл.пл.)	3600 (с.ш.)		$\nu_{\text{O}-\text{H}} (\text{H}_2\text{O})_{\text{изол.}}$
3545 (пл.)	3485 (пл.)			
		3465 (с.ш.)		
3370 (о.с.ш.)	3350 (о.с.ш.)	3400 (с.ш.)	3420 (сл.ш.)	$\nu_{\text{O}-\text{H}} (\text{H}_2\text{O})_{\text{cb.}}$
	3290 (о.с.ш.)	3200 (пл.)		
1620 (ср.)	1610 (ср.)	1620 (пл.)	1610 (сл.)	$\delta_{\text{H}-\text{O}-\text{H}} (\text{H}_2\text{O})$
	1550 (пл.)	1510 (ср.ш.)		
	1450 (ср. пл.)	1450 (ср. пл.)		
1380 (о.с.)	1380 (о.с.)	1380 (с.)		$\nu_{\text{as}} (\text{NO}_3^-)$
	1310 (ср. пл.)	1310 (с.)		
		1175 (сл.)		
	1060 (сл.)	1060 (сл.)		
1020 (сл.)	1020 (сл.)	1030 (сл.)		$\nu_s (\text{NO}_3^-)$
		970 (ср.)		$\delta (\text{Ni-OH})$
800 (пл.)	800 (пл.)	825 (ср.пл.)		$\delta_{\text{as}} (\text{NO}_3^-)$
	710 (ср.ш.)			
670 (ср.ш.)	660 (ср.ш.)	690 (с.ш.)		$\delta_s (\text{NO}_3^-)$
500 (ср.ш.)	495 (ср.ш.)	470 (сл.пл.)		$\rho (\text{H}_2\text{O}) ?$
		~ 400 (ср.)	410 (о.с.)	$\nu_{\text{Ni}-\text{O}} (\text{NiO})$

^a Обозначения для оценки интенсивности полос поглощения: с. – сильная;ср. – средняя; сл. – слабая; о.с. – очень сильная; с.ш. – сильная широкая; ср.ш. – средняя широкая; о.с.ш. – очень сильная широкая; сл.ш. – слабая широкая; пл. – плечо; ср. пл. – среднее плечо; сл. пл. – слабое плечо.

ские характеристики процесса разложения и фазовый состав образующихся продуктов представлены в табл. 1. Как видно из этих данных, разложение гексагидрата никрата никеля (II) сопровождается 4-мя эндоэффектами, природы которых, согласно результатам ИК-спектроскопии и рентгенографии (рис. 2,3 и табл. 2,3), а также литературным данным [5-10], интерпретируется следующим образом:

1) Эндотерм при ~ 50 - 55°C с незначительной потерей массы ($\sim 1,6\%$) – плавление гидратированной соли, сопровождающееся частичной дегидратацией исходного кристаллогидрата. С такой интерпретацией данного эффекта согласно большинству других авторов [7-10]. На рентгенограммах продукта, выделенного после термопрограммированного прогрева исходной соли до 90°C наблюдались рефлексы преимущественно от фазы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с небольшой примесью $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а ИК-спектр указанного продукта практически полностью совпадал со спектром исходной соли (на рис. 2 и 3 эти результаты не представлены).

2) Эндотерм в области ~ 100 - 200°C (экстремум при 160°C) с потерей массы – дальнейшая дегидратация соли, сопровождающаяся аморфизацией образующегося продукта. Согласно литературным данным [7-10], чисто дегидратационные процессы в ходе термолиза исходной соли $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ происходят до температур 170-

178°C, причем Микули и сотр. [7] указывают даже на T = 227°C в качестве предельной температуры ее дегидратации.

На рис. 3 приведены ИК-спектры образцов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нагретых в печи дериватографа в температурно-программированном режиме до температур завершения термических эффектов, сопровождающих процесс разложения исходной соли (основные ИК-полосы поглощения в этих спектрах сведены в табл. 2).

В ИК-спектре $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наиболее характерными являются полосы поглощения в области 3200-3600 и $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$, обусловленные соответственно валентными ($\nu_{\text{O-H}}$) и деформационными

колебаниями ($\delta_{\text{H-O-H}}$) кристаллогидратной воды, а также полосы, связанные с антисимметричными и симметричными колебаниями нитратных групп в области $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (v_3) и $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ (v_1); поглощение в диапазонах 650-750 и 450-550 cm^{-1} , по-видимому, обусловлено деформационными колебаниями нитратных групп (v_2 и v_4), а также крутильными, веерными и маятниковыми (ρ_t , ρ_w и ρ_b) колебаниями молекул воды [6,10,13]. С увеличением температуры нагрева до 190°C происходит постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения кристаллизационной воды (3200-3600 cm^{-1} и $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$), а также отмечаются некоторые изменения в характере спектральных линий, отно-

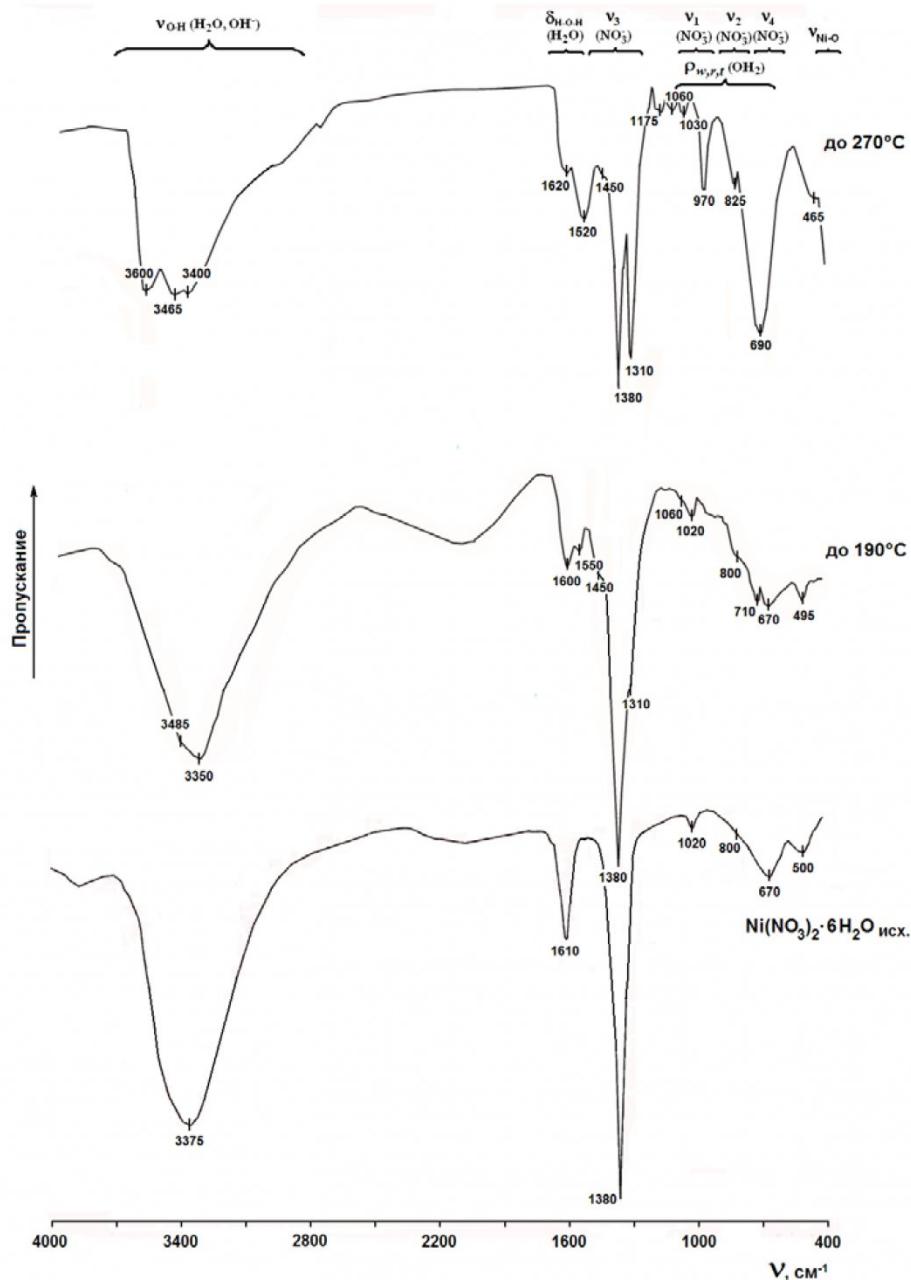


Рис. 3. ИК-спектры гексагидрата нитрата никеля, подвергнутого температурно-программированному нагреву (10 °C/мин) до различных фиксированных температур в печи дериватографа.

сящихся к поглощению нитратных групп ($1300\text{-}1500$ и $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$): наблюдается расщепление широкой полосы на ряд линий в области $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ и появление дополнительных полос поглощения при ~ 1550 , ~ 1450 и $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3 и табл. 2). Однако основные функциональные группы (т. е. полосы поглощения NO_3^- и H_2O) в структуре продукта, полученного после прогрева до 190°C , сохраняются, что указывает на то, что рассматриваемый продукт состоит из гидратированных форм нитрата никеля (II). Этот вывод, как было отмечено выше, подтверждается и данными рентгенофазового анализа: на рентгенограмме образца, нагретого до 190°C , наблюдались рефлексы фазы тетрагидрата нитрата никеля (II) (рис. 2). В пользу присутствия $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ в составе указанного продукта свидетельствует, кроме того, появление полос при ~ 1450 и 1310 cm^{-1} в ИК-спектре рассматриваемого образца, которые, согласно [6,10], связаны с поглощением нитратных групп в тетрагидрате нитрата никеля (II). Наличие асимметрии и расщепление полосы асимметричного валентного колебания NO_3^- -групп при $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ (v_3), сопровождающееся появлением дополнительных полос при ~ 1450 и 1310 cm^{-1} , связано с искажением тригональной структуры нитрат-иона, что является характерной особенностью кристаллической структуры тетрагидрата нитрата никеля (II) [10].

Если, с учетом литературных данных [7-10], допустить, что до 190°C протекают только чисто дегидратационные процессы, то по данным термogrавиметрии, состав продукта, образующегося при нагреве до указанной температуры (потеря массы $\sim 26,18\%$), наиболее соответствует дигидрату нитрата никеля, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). Методом РФА это соединение идентифицировать не удалось вследствие сравнительно высокой рентгеноаморфности полученного образца. Однако при существии ряда полос в ИК-спектре данного продукта при 1550 , 1310 и 1060 cm^{-1} (рис. 3 и табл. 2), характерных для дигидрата [5], позволяет сделать предположение о наличии в его составе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$; об относительном содержании дигидрата в рассматриваемом продукте на основе спектральных данных судить трудно, но, исходя из величины потери массы, рассчитанной по результатам термогравиметрических измерений, количество $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ может быть весьма значительным (табл. 1).

3) При температурах выше 200°C , как следует из литературных данных [8-10], начинаются процессы разложения нитратных групп с выделением оксидов азота, причем удаление NO/NO_2 идет ступенчато, с промежуточным образованием основного нитрата никеля. Это подтверждается и результатами наших экспериментов. В частности,

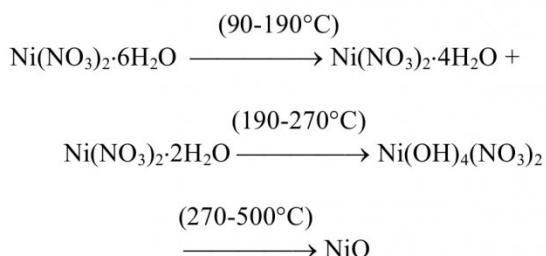
эндотерм в области $230\text{-}270^\circ\text{C}$ (экстремум при $\sim 250^\circ\text{C}$) с потерей массы обусловлен разложением гидратированных нитратов никеля (II) с частичной потерей NO/NO_2 и образованием основного нитрата никеля $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ [или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot2\text{Ni}(\text{OH})_2$]. Об образовании фазы $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ можно судить как на основании данных рентгенофазового анализа продукта, выделенного после прогрева до 270°C (рис. 2), так и исходя из особенностей его ИК-спектра (рис. 3). Так, в ИК-спектре рассматриваемого образца появление фазы основного нитрата никеля $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ сопровождается расщеплением полосы валентных колебаний NO_3^- -группы при $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ и возникновением дополнительных линий с максимумами в области $1310\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ и $1500\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$. Одновременно с этим заметно меняется спектральная картина в диапазоне $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$: падает общее поглощение ОН-групп и наблюдается резкая полоса в области $3560\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям О-Н в сравнительно «свободных» ОН-группах (не участвующих в формировании водородных связей) (рис. 3 и табл. 2). Такими группами могут быть гидроксили основного нитрата никеля, находящиеся в ближайшем окружении ионов никеля, т.е. образующие связи типа $\text{Ni}-\text{O}-\text{H}$; в пользу данного вывода свидетельствует одновременное появление в спектре полосы в области $\sim 970\text{ cm}^{-1}$, которую, согласно [10], следует отнести к деформационным колебаниям связей $\text{Ni}-\text{O}-\text{H}$. На образование $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ как одного из промежуточных продуктов термического разложения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ указывают также и различные литературные данные, суммированные в [9].

По данным термического анализа (табл. 1), потеря массы при нагреве исходной соли до 270°C составляет 52.95% . Примерно аналогичный результат (потеря массы $\sim 53,5\%$) был ранее получен в работе Калиниченко и Пуртова [8] при температурно-программированном нагреве гексагидрата нитрата никеля (II) до 257°C . Согласно данным химического анализа, состав продукта, выделенного авторами [8] при нагреве до 257°C , условно может быть выражен формулой $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot1,16\text{Ni}(\text{OH})_2$, что довольно близко к составу «классического» основного нитрата никеля с эмпирической формулой $\text{Ni}(\text{OH})\text{NO}_3$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{Ni}(\text{OH})_2$. Интересно, что теоретическая потеря массы, ожидаемая при образовании «классического» основного нитрата никеля (52.65%), практически полностью совпадает с полученной нами экспериментальной величиной потери массы при нагреве исходной соли до 270°C (52.95%) (табл. 1). Однако фазовый состав продукта, выделенного после нагрева $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ до 270°C , представлял собой смесь фаз, состоящую из

$\text{Ni}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, дигидрата и тетрагидрата нитрата никеля (рис. 2 и табл. 1); причем присутствие гидратированных нитратов никеля (II) в этом продукте подтверждалось также и данными ИК-спектроскопии (см. полосы поглощения при $\sim 1550, 1450, 1310, 1060$ и 1030 cm^{-1} на рис. 3 и в табл. 2).

4) Эндотерм в области $\sim 270\text{-}390^\circ\text{C}$ (экстремум при $\sim 300^\circ\text{C}$) с потерей массы обусловлен полным удалением всех оставшихся нитратных групп, OH -групп и H_2O с образованием NiO . Указанный вывод однозначно следует из расчетов потери массы при термическом анализе образца исходной соли никеля (II), прогретого до температур до 500°C (табл. 1), а также из данных рентгенографии (рис. 2) и ИК-спектроскопии (рис. 3 и табл. 2) для образца $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$, нагретого до 500°C .

На основании анализа полученных результатов (рис. 1-3 и табл. 1-2) можно предложить следующую последовательность термических превращений $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ при его температурно-программированном нагреве на воздухе:



Аналогичного рода превращения происходят и при термообработке $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в воде, а затем высущенного и подвергнутого прокаливанию на воздухе в течение 4 ч при фиксированных температурах (см. рис. 4,5 и табл. 3). Но вследствие большей продолжительности термообработки при заданных температурах (что способствует более полному протеканию термических процессов), образование промежуточных ди- и тетрагидратов нитрата никеля (II) здесь зафиксировать не удалось, тогда как образование основного нитрата никеля [$\text{Ni}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot2\text{Ni}(\text{OH})_2$], по данным РФА, наблюдалось уже после прокаливания при 180°C , а формирование фазы NiO – уже после прокаливания при 300°C (рис. 4). Наличие фазы NiO в образце, прокаленном при 300°C , подтверждается также и данными ИК-спектроскопии: в ИК-спектре указанного продукта имеется сильная полоса поглощения при 425 cm^{-1} (см. табл. 3 и рис. 5), соответствующая валентным колебаниям связей $\text{Ni}\text{-O}$ в структуре оксида никеля (II) [15]. Однако одновременное присутствие в этом же ИК-спектре ряда полос поглощений от H_2O (3390 и 1620 cm^{-1}) и нитратных групп (1380 и 810 cm^{-1}) указывает на то, что рассматриваемый образец содержит также

некоторое количество неразложившейся основной соли нитрата никеля (рис. 5 и табл. 3). Следует отметить, что рефлексы основного нитрата никеля ($d/n = 3,48; 2,71; 2,50; 1,56$ и $1,53 \text{ \AA}$ [JCPDS 22-752]) на рентгенограмме образца, полученного после прогрева при 180°C , были довольно слабыми (рис. 4); это указывает на значительную аморфизацию продукта разложения перед образованием фазы оксида никеля (II).

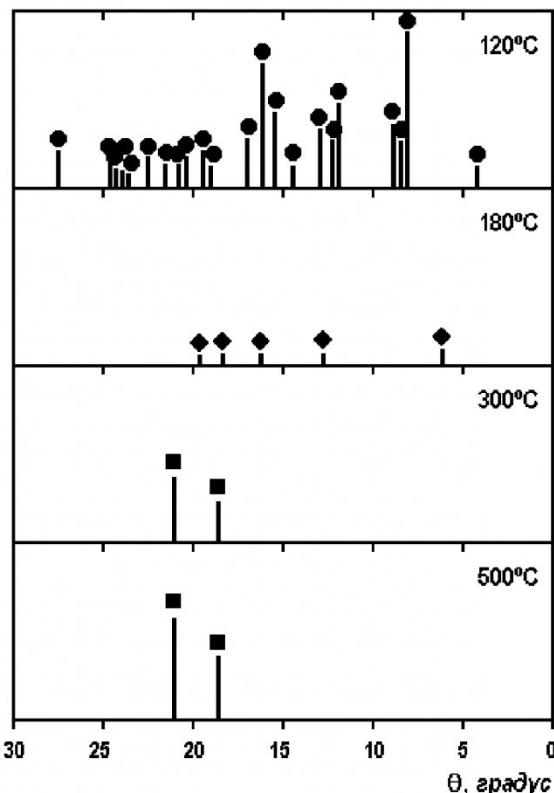


Рис. 4. Штрих-рентгенограммы образца гексагидрата нитрата никеля после растворения в воде, сушики при 120°C (4 ч) и последующего прокаливания на воздухе при 180 (4 ч), 300 (4 ч) и 500°C (4 ч):

● - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$; ◆ - $\text{Ni}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$; ■ - NiO .

образец $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$, прокаленный при 500°C в течение 4 ч, согласно данным рентгенофазового анализа ($d/n = 2,41$ и $2,09 \text{ \AA}$ [JCPDS 47-1049]), представлял собой практически чистый оксид никеля (II), кристаллическая решетка которого имеет кубическую структуру, аналогичную структуре NaCl [14].

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что температурно-программированное разложение гексагидрата нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}]$ на воздухе завершается при температурах выше 400°C формированием структуры кубической фазы NiO , а основными промежуточными продуктами, предшествующими его образованию, являются менее гид-

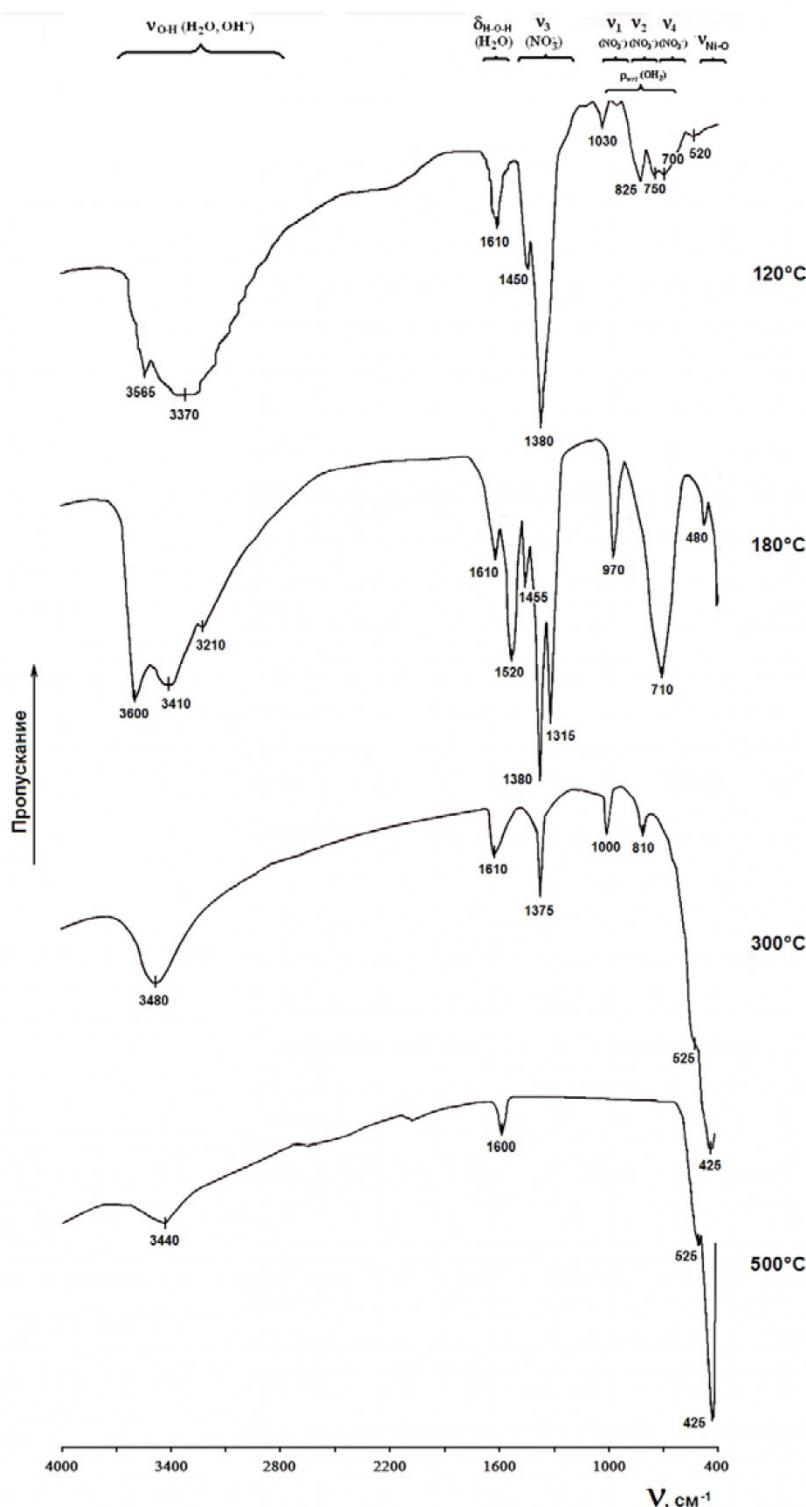


Рис. 5. ИК-спектры гексагидрата нитрата никеля после растворения в воде, сушки при 120°C (4 ч) и последующего прокаливания на воздухе при 180°C , 300°C и 500°C (4 ч).

ратированные формы нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2-4$) ($100-270^{\circ}\text{C}$) и основной нитрат никеля (II) состава $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($270-500^{\circ}\text{C}$).

Аналогичные превращения происходят и в ходе прокаливания $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при фиксированных температурах. Однако, вследствие

большей продолжительности термообработки (4 ч) при заданных температурах (180 , 300 и 500°C) и более полного протекания термических процессов, образование основного нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$] наблюдается уже после термообработки при 180°C , а формирование фазы NiO – уже после прогрева при

300°C; в то же время промежуточные ди- и тетрагидраты нитрата никеля (II) при выбранных усло-

виях термообработки практически не обнаруживаются.

Таблица 3. Максимумы полос поглощения (cm^{-1}) в ИК-спектрах гексагидрата нитрата никеля и продуктов его термического разложения на воздухе, полученных после прокаливания исходной соли при различных температурах в течение 4 ч^a [6,10,13]

Температура прокаливания (°C)				Тип колебаний
120	180	300	500	
3565 (ср.пл.)	3600 (с.)			$\nu_{\text{O-H}} (\text{H}_2\text{O})_{\text{изол.}}$
3370 (о.с.ш.)	3410 (о.с.ш.)	3480 (ср.ш.)	3440 (сл.ш.)	$\nu_{\text{O-H}} (\text{H}_2\text{O})_{\text{св.}}$
1610 (с.)	1615 (с.)	1620 (ср.)	1600 (сл.)	$\delta_{\text{H-O-H}} (\text{H}_2\text{O})$
	1525 (с.)			
1445 (ср.пл.)	1450 (ср.)			$\nu_{\text{as}} (\text{NO}_3^-)$
1380 (о.с.)	1380 (о.с.)	1380 (ср.)		$\nu_{\text{as}} (\text{NO}_3^-)$
	1315 (о.с.)			$\nu_{\text{as}} (\text{NO}_3^-)$
1020 (сл.)	1005 (сл.)	1005 (сл.)		$\nu_s (\text{NO}_3^-)$
	975 (ср.)			$\delta (\text{Ni-OH})$
850 (ср.)				
825 (ср.)		810 (сл.)		$\delta_{\text{as}} (\text{NO}_3^-)$
750 (ср.)				$\delta_{\text{as}} (\text{NO}_3^-)$
700 (ср.ш.)	710 (с.ш.)			$\delta_s (\text{NO}_3^-)$
650 (ср.пл.)		630 (сл.пл.)		$\delta_s (\text{NO}_3^-)$
520 (сл.)				
	480 (сл.)			
	400 (ср.)	425 (о.с.)	430 (о.с.)	$\nu_{\text{Ni-O}} (\text{NiO})$

^a Обозначения для оценки интенсивности полос поглощения – те же, что и в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотарев О.В., Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Эльберт Э.И. Получение мезитилена и псевдокумола из ароматических С₉-фракций различного происхождения // Кокс и химия. 1987. № 8. С. 33-35.
2. Бяков А.Г., Зубицкий Б.Д., Трясунов Б.Г., Петров И.Я. Полифункциональный катализатор для переработки фракций бензола // Кокс и химия. 2009. № 5. С. 27-30.
3. Petrov I.Y., Byakov A.G., Tryasunov B.G. A Novel NiO-V2O5-MoO3-Based Catalyst for Hydrotreatment of BTX Fractions // APAC 2005: Int. Symp. on Air Pollution Abatement Catalysis: Book of Ext. Abstr. (Ed. by G. Djéga-Mariadassou, A. Krzton, M. Najbar and J. Pielaszek). 21-24 Sept. 2005. Cracow (Poland). 2005. P. 153-155.
4. Mu J., Perlmutter D.D. Thermal Decomposition of Metal Nitrates and Their Hydrates // Thermochim. Acta. 1982. V. 56. N 3. P. 253-260.
5. Dollimore D., Gamlen G.A., Taylor T.J. The Mass Spectrometric and Thermogravimetric Determination of Rising Temperature Kinetic Parameters for the Solid State Decomposition of Nickel Nitrate Hexahydrate // Thermochim. Acta. 1981. V. 51. NN 2-3. P. 269-276.
6. Taylor T.J., Dollimore D., Gamlen G.A., Barnes A.J., Stuckey M.A. Degradation Studies on Nickel Nitrate Hexahydrate. Part 3. Raman and Infrared Analysis // Thermochim. Acta. 1986. V. 101. P. 291-304.
7. Mikuli E., Migdal-Mikuli A., Chyzy R., Grad B., Dziembaj R. Melting and Thermal Decomposition of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ // Thermochim. Acta. 2001. V. 370. N . P. 65-71.
8. Калиниченко И.И., Пуртов А.И. Термическое разложение гексагидрата нитрата никеля // Ж. неорг. химии. 1966. Т. 11. № 7. С. 1669-1672.
9. Louis C., Zheng X.C., Che M. Characterization of Ni/SiO₂ Catalysts during Impregnation and Further Thermal Activation Treatment Leading to Metal Particles // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 21. P. 5703-5712.
10. Maneva M., Petroff N., Pankova M. On the Thermal Decomposition of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ and Its Deuterated Analogue // J. Therm. Anal. 1990. V. 36. N 2. P. 577-587.
11. Сайбова М.Т. Термическое разложение нитратов // Узб. хим. ж. 1979. № 6. С. 24-27.

12. ICDD PDF-2 Database, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Philadelphia. PA (USA), 1997.
13. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
14. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир. 1972. 872 с.
15. *Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С.* Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука. 1981. 143 с.

Авторы статьи:

Петров
Иван Яковлевич,
канд.хим.наук, научный сотр. лабор.
nanostructured углеродных
материалов Института углехимии и
химического материаловедения
СО РАН.
Тел.: 8-903-07-00-338;
e-mail: ipetrov@kemcity.ru

Трясунов
Борис Григорьевич,
докт. хим.наук, проф. каф.химиче-
ской технологии твердого топлива и
экологии КузГТУ .
Тел.. 8-903=047-00-16

Бяков
Алексей Геннадьевич,
канд. хим. наук, старший препод.
каф. химической технологии твердо-
го топлива и экологии КузГТУ.
Тел. 8-906-98-09-43