

Einleitung

Nickelhydroxid $Ni(OH)_2$ und Nickeloxidhydroxid $NiOOH$ erlangen zunehmende technische Bedeutung als Elektrodenmaterialien z. B. für Ni/Cd, Ni/MH oder Ni/ H_2 Batterien. Dabei handelt es sich jedoch nicht um die genannten ternären Verbindungen, sondern um komplizierte Gitterstrukturen, die durch Einlagerung von Wassermolekülen und/oder Alkali-Ionen stabilisiert werden [1-3].

$Ni(OH)_2$ kristallisiert in einer hexagonalen Schichtstruktur und bildet zwei Modifikationen aus: Eine zum Hydrotalkit isostrukturelle α -Modifikation sowie eine β -Modifikation im Brucittyp $Mg(OH)_2$. Die Oxidhydroxide des Nickels lassen sich nach entsprechenden Bauprinzipien ordnen und werden als β - und γ - $NiOOH$ bezeichnet. β - $NiOOH$ ist isotyp zu β - $Ni(OH)_2$ mit einer Änderung der Gitterparameter a von 312 pm auf 281 pm und c von 460 pm auf 476 pm [4]. Die γ -Modifikation leitet sich von der $CdCl_2$ -Struktur ab; allerdings ist die γ - $NiOOH$ -Zelle im Vergleich mit der von $CdCl_2$ in [001]-Richtung aufgeweitet [5]. Die strukturellen Unterschiede aller Modifikationen ergeben sich aus der Stapelung der NiO_2 -Schichten, wobei im Falle des γ - $NiOOH$ Wassermoleküle und Alkali-Kationen Zwischengitterplätze einnehmen können.

Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

Die Oxidation von alkalischen Nickelsalzlösungen mit Ozon führt je nach Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Nickeloxidhydroxiden. Weiterhin gelingt die Darstellung von kristallinem γ - $NiOOH$ in topotaktischen Reaktionen durch Oxidation mit alkalischer Hypobromit-Lösung und gleichzeitiger Hydrolyse von $NaNiO_2$ oder durch die Oxidation von α - und β - $Ni(OH)_2$ mit alkalischer Hypobromit-Lösung [3]. Zur Darstellung von kristallinem $NaNiO_2$ als Ausgangsmaterial für die Herstellung verschiedener Nickeloxide wurden Alkalischmelzen verwendet. Dazu wurden in einem Nickeltiegel etwa 20 g Nickelgranulat zusammen mit 15 g Na_2O_2 und 5 g NaOH eingebracht und für 100 Stunden auf 700°C erhitzt. Im Anschluss an die Reaktion wurden die gebildeten $NaNiO_2$ -Kristalle aus der Alkalischmelze ausgewaschen. Die Oxidation mit alkalischer Hypobromit-Lösung eignet sich ferner zur Einlagerung von Alkali-Ionen (Na, K, Rb, Cs) in das γ - $NiOOH$ -Kristallgitter (Abb. 3-5). Ferner eignet sich die Oxidation mit alkalischer Hypobromit-Lösung zum gegenseitigen Austausch der im γ - $NiOOH$ -Kristallgitter eingebauten Alkali-Ionen (Na, K, Rb, Cs) [6].

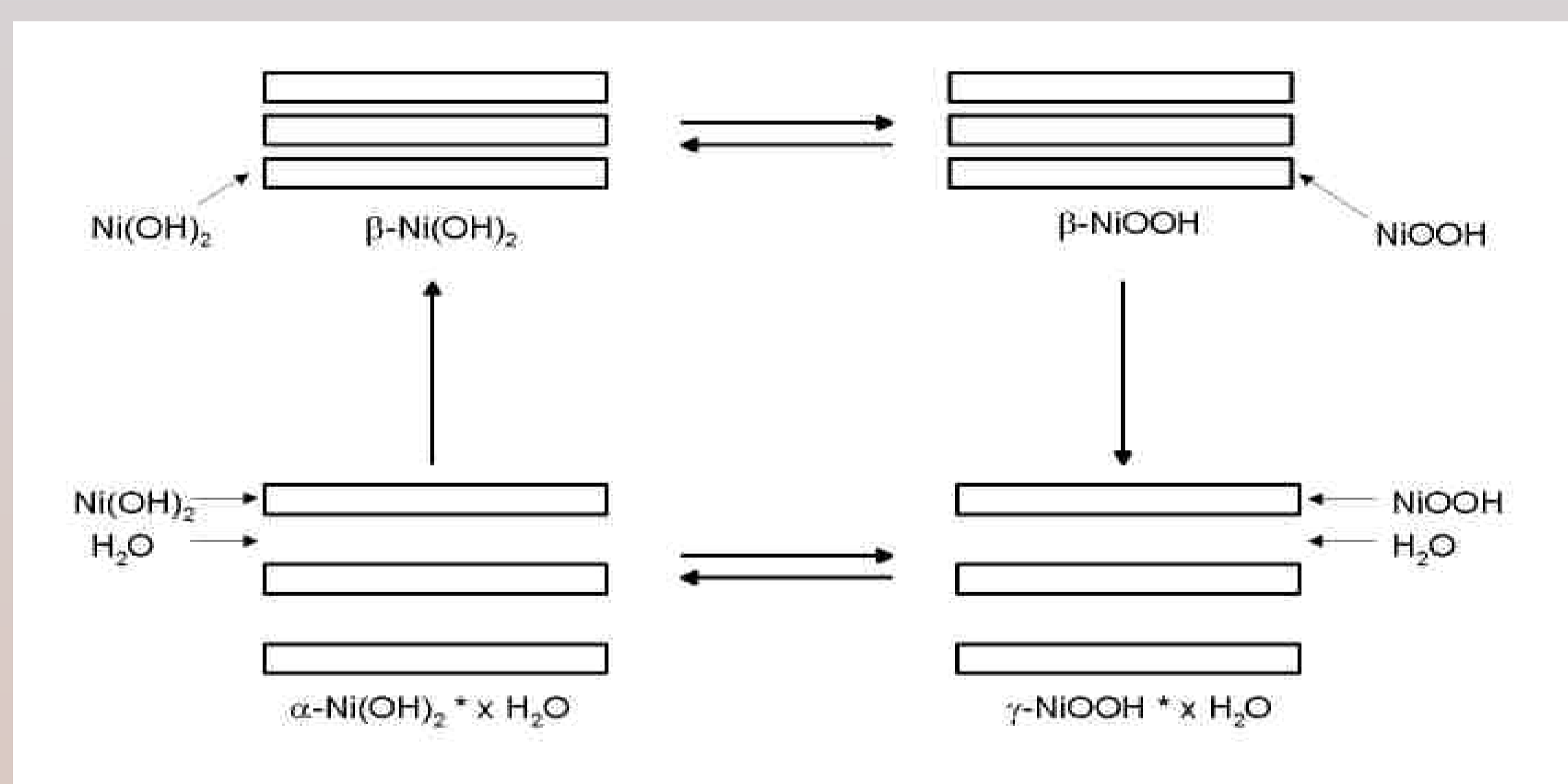


Abb. 1: Nickel(oxid)hydroxid-Phasen, die am Elektrodenprozess beteiligt sind; die Blöcke stellen Schichten aus $Ni(OH)_2$ bzw. $NiOOH$ dar.

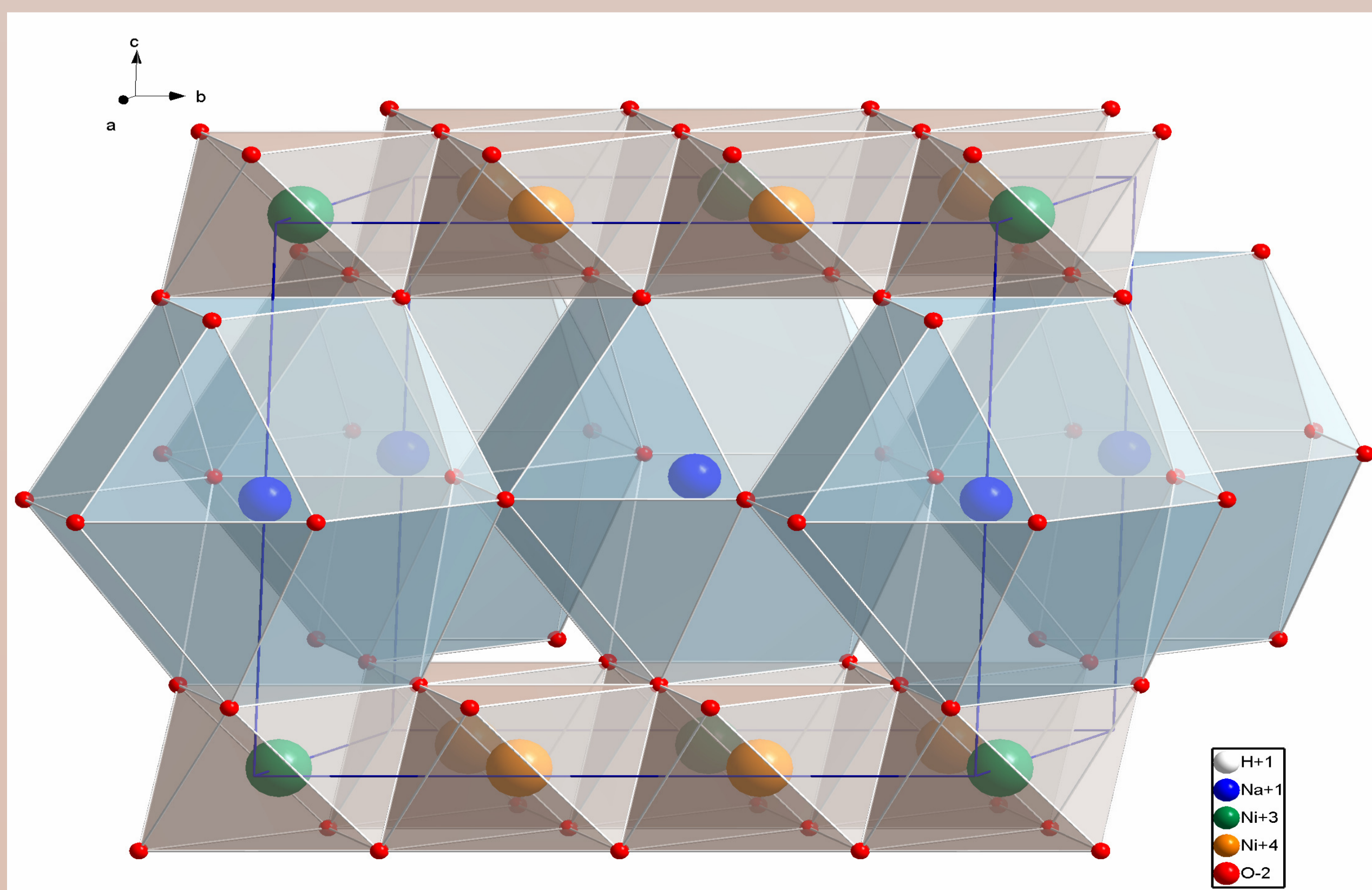


Abb. 5: Kristallstruktur von $NaNi_3O_6 \cdot 2H_2O$

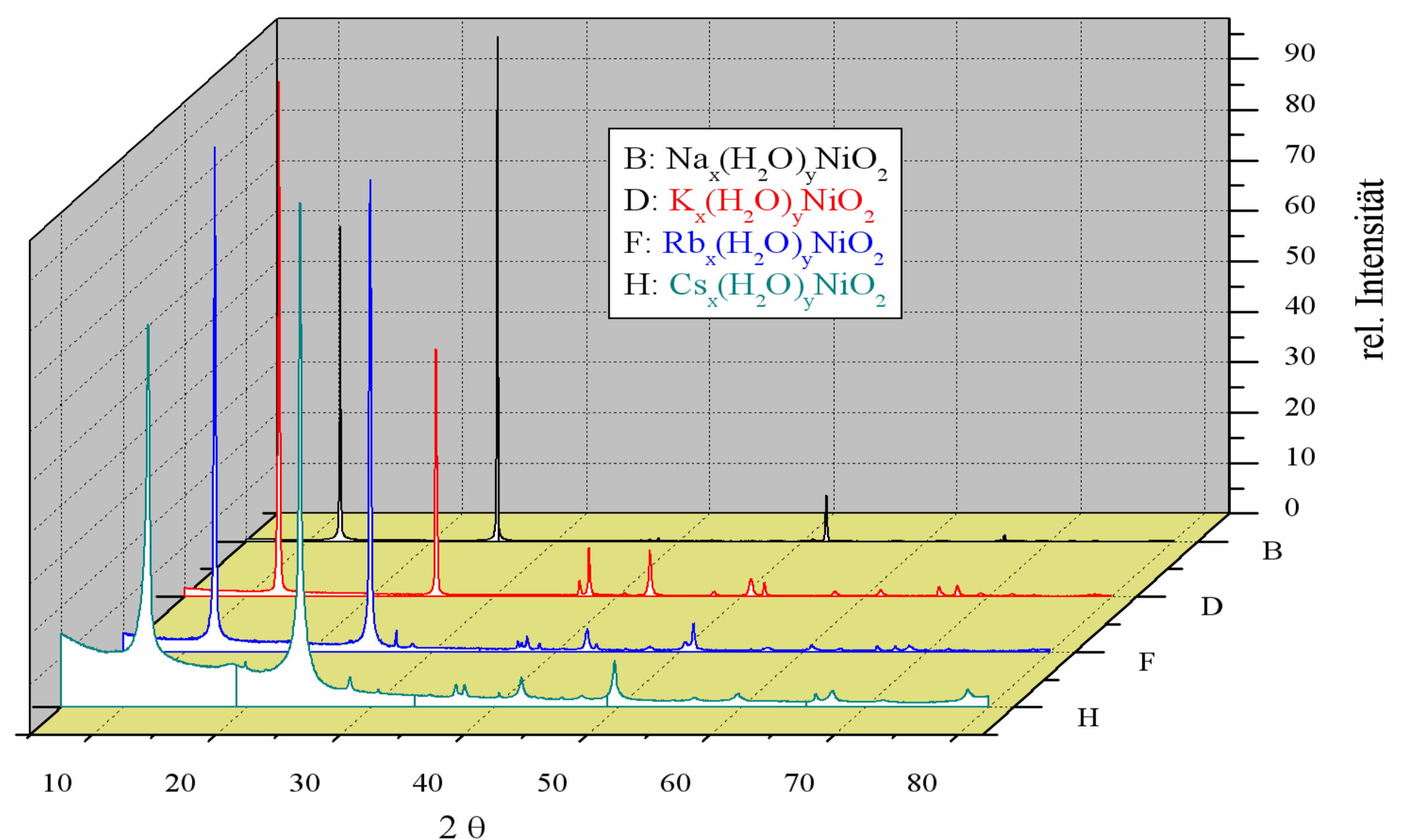


Abb. 3: Röntgenbeugungsdiagramme der dargestellten $\gamma^{Ox}-A_x(H_2O)_yNiO_2$ -Proben (A = Na, K, Rb, Cs).

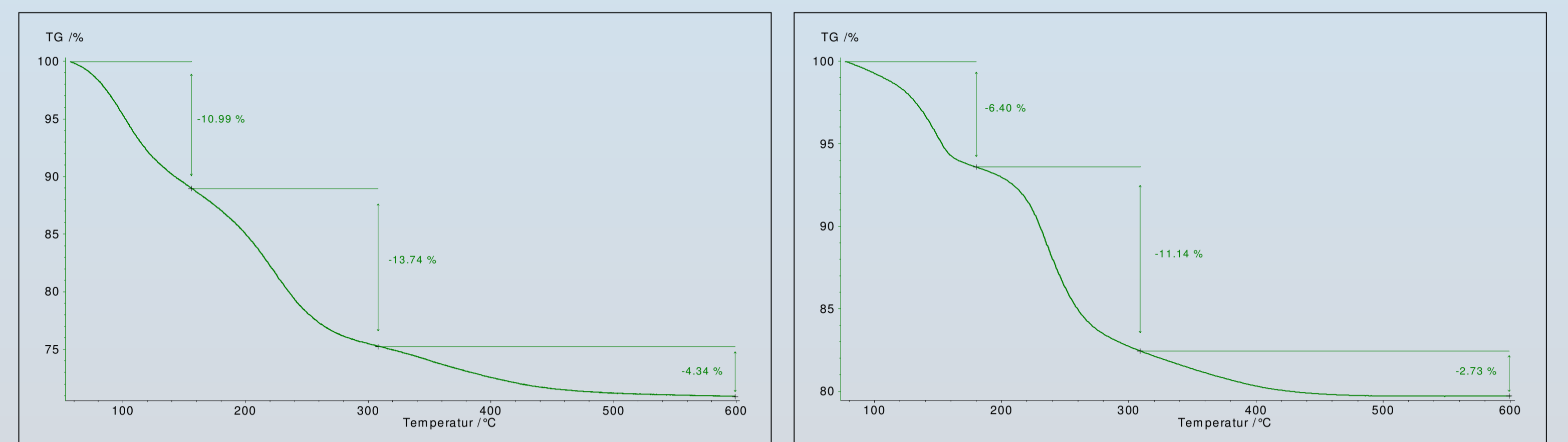


Abb. 4: TG von β - $NiOOH$ (links) und $\gamma^{Ox}-Na_x(H_2O)_yNiO_2$ (rechts).

Die Verbindungen β - $NiOOH$ und $\gamma^{Ox}-Na_x(H_2O)_yNiO_2$ zeigen in der Thermischen Analyse zwei endotherme Umwandlungen (Abgabe von Wasser) bei $\sim 107^\circ C$ und $\sim 224^\circ C$ bzw. $152^\circ C$ und $238^\circ C$ (Abb.4). $\gamma^{Ox}-K_x(H_2O)_yNiO_2$ und $\gamma^{Ox}-Cs_x(H_2O)_yNiO_2$ entwässern bei $\sim 190^\circ C$ und in einem Bereich von $\sim 220^\circ C$ bis $\sim 360^\circ C$ bzw. bei $\sim 206^\circ C$, $\sim 224^\circ C$ und $\sim 356^\circ C$ (Abb.5).

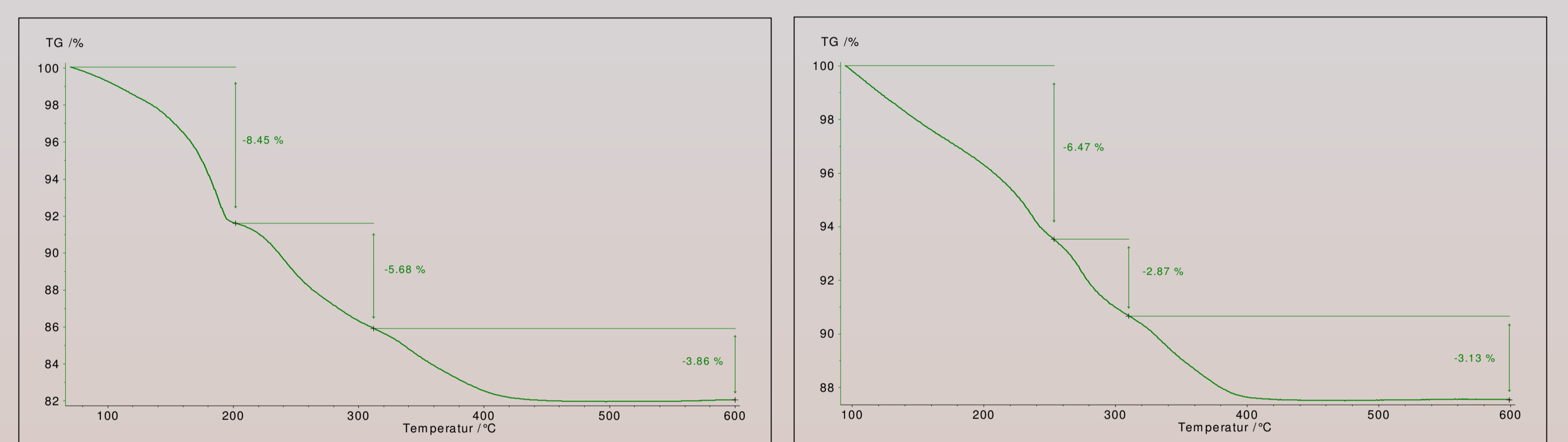


Abb. 5: TG von dargestellten $\gamma^{Ox}-K_x(H_2O)_yNiO_2$ (links) und von $\gamma^{Ox}-Cs_x(H_2O)_yNiO_2$ (rechts).

Zusammenfassung

Die Oxidation von Ni(II)-Salzen in alkalischer wässriger Lösung durch Ozon ergibt schwarze, wasserhaltige Reaktionsprodukte. Dabei wird ausgehend vom $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ die orthorhombische Verbindung $Ni_2O_2(OH)_4$ mit den Gitterparametern $a = 479,51$ pm, $b = 300,11$ pm, $c = 465,73$ pm und einem Zellvolumen von $67,022 \cdot 10^6$ pm³ erhalten. Nickelchlorid $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ reagiert mit O_3 zu einer hexagonalen Verbindung der Zusammensetzung $Ni_3O_2(OH)_4$ (Gitterparameter: $a = 308,91$ pm, $c = 1419,28$ pm und $V = 117,3 \cdot 10^6$ pm³). $NaNiO_2$ kristallisiert monoklin mit den Gitterparametern $a = 498,9(2)$ pm, $b = 285,46(8)$ pm, $c = 649,2(1)$ pm, $\beta = 121,67(2)^\circ$ und $V = 78,68(6) \cdot 10^6$ pm³.

Die Verbindungen vom Typ $\gamma-A_x(H_2O)_yNiO_2$ kristallisieren entsprechend dem $\gamma-Na_x(H_2O)_yNiO_2$ monoklin in der Raumgruppe Cm . Innerhalb der homologen Reihe $\gamma-A_x(H_2O)_yNiO_2$ nimmt der Gitterparameter c von 723,53(3) pm (Kalium), 732,34(9) pm (Rubidium) auf 752,58(1) pm (Cäsium) zu, während die Gitterparameter a und b nahezu unverändert bleiben.

Literatur

- [1] O. Glemser, J. Einerhand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 261, 26
- [2] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, *Electrochim. Acta* **1966**, 11, 1079
- [3] C. Delmas, J.-J. Braconnier, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Miner.* **1982**, 19, 343
- [4] A. Szytula, M. Balanda, *Phys. Stat. Sol.* **1971**, B 43, 125
- [5] R. S. McEwan, *J. phys. Chem.* **1971**, 75, 1782
- [6] S. Nakhal, D. Walter, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, 25, 153