

# Nikkelsulfat

## - Nogle supplerende oplysninger

Af Kaj Thomsen og Peter Rasmussen, IVC-SEP, Inst. for Kemiteknik, DTU

Ole Bostrup beskrev i Dansk Kemi 2, 1999<sup>1</sup> fremstillingen af  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , samt omtalte nikkelsulfats opløselighed i vand ved forskellige temperaturer. Et fase-diagram ville have været en glimrende illustration til artiklen. Vi har tidligere i Dansk Kemi<sup>2</sup> vist anvendelse af sådanne diagrammer ved beskrivelse af krystallisationsprocesser. Fasediagrammet for nikkelsulfat-vand systemet er angivet i figur 1.

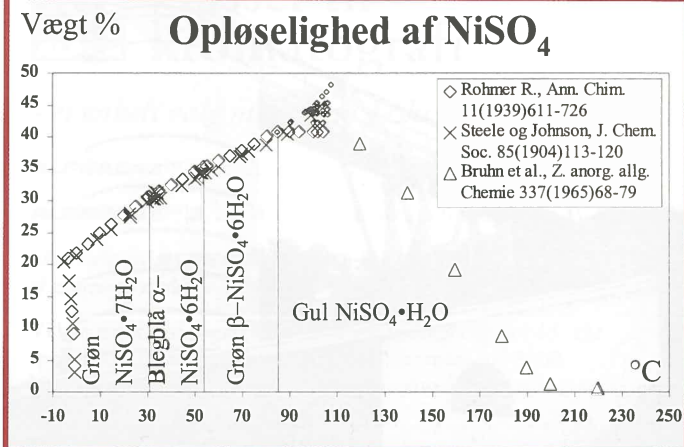
Ole Bostrup foreslog, at man fremstillede  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ved stuetemperatur. Et blik på fasediagrammet bekræfter, at det grønne heptahydrat er den stabile form af nikkelsulfat op til 30,7°C. Fremstillingen af  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  blev foreslået startet ved 75°C, under langsom afkøling. Et blik på fasediagrammet bekræfter, at hvis krystallen er dannet før temperaturen når ned til 30,7°C vil den bestå af en blanding af  $\alpha$ - og  $\beta$ -hexahydrat, som henholdsvis er blå og grøn.

Anderledes ser det ud, hvis man vil fremstille vandfrit nikkelsulfat,  $\text{NiSO}_4$ . Her blev det foreslået i artiklen, at man opvarmer hexa- eller hepta-hydratet til 103°C og disse to salte ville forvandles til anhydret. Fasediagrammet i figur 1 viser, hvilke former af nikkelsulfat, der er i ligevægt med en mættet vandig opløsning. Hvad der sker ved opvarmning af de krystallinske salte fremgår ikke direkte af dette fasediagram. Det fremgår dog, at  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  er den stabile fase i ligevægt med en vandig opløsning helt op til 220°C, hvor nikkelsulfat bliver praktisk talt uopløseligt i vand. Ifølge Gmelin<sup>3</sup> skal heptahydratet opvarmes til 130°C før de første 6 mol vand fraspaltes, derefter skal der opvarmes til 330°C før de sidste spor af vand er væk, og man får nikkelsulfat som et svovlgult pulver.

På fasediagrammet figur 1 og på forstørrelsen af en del af dette diagram i figur 2, er desuden markeret en række metastabile faser, der kan dannes i nikkelsulfat-vand systemet mellem 84,8 og 107,8°C. De metastabile faser er  $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ved temperaturer over 84,8°C er monohydratet,  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  den stabile fase. I temperaturintervallet mellem 84,8 og 107,8°C vil man dog kunne få dannet faste faser af både di-, tri-, tetra-, penta- og hexahydrat af nikkelsulfat, som ved længere tids henstand vil omdannes til monohydrat.

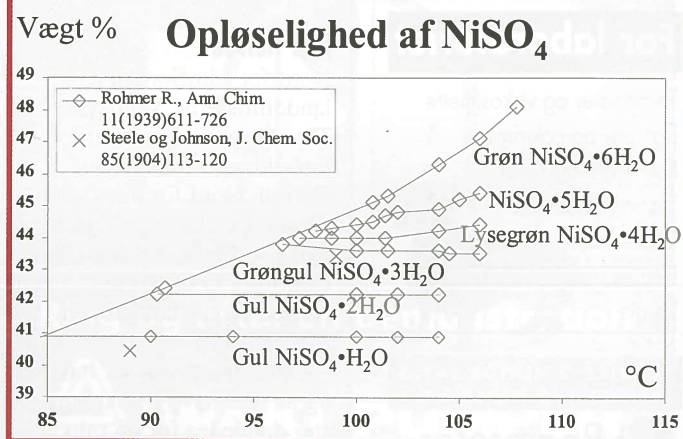
Figur 2 er udelukkende baseret på data af R. Rohmer<sup>4</sup>. De enkelte punkter af Steele og Johnson<sup>5</sup>, der er afmærket på figur 2, blev af disse opfattet som hexahydratopløseligheder. Rohmer omtaler i øvrigt påstanden om en overgangstemperatur ved 103°C: »Cette température déterminée par extrapolation est très grossièrement erronée«!

To store opslagsværker, Landolt-Börnstein<sup>6</sup> og Seidell-Linke<sup>7</sup> angiver en langt større opløselighed af nikkelsulfat ved høje temperaturer, end vi har angivet i figur 1. Vi har ved temperaturer over 120°C benyttet data fra Bruhn et al.<sup>8</sup>. De to ovennævnte opslagsværker citerer A. Benrath<sup>9</sup> for opløseligheden af nikkelsulfat ved høje temperaturer. Benraths data er imidlertid ikke ligevægtsdata, men ifølge Benrath sammenhørende temperaturer af koncentration og temperatur, hvor der sker en spontan udfældning af nikkelsulfat.



Figur 1. Fasediagram for nikkelsulfat-vand systemet.

- 1 Bostrup O., »Vitrioler – et forsøg fra krystallernes verden«, Dansk kemi 80,2(1999)30-31
- 2 Thomsen K., Rasmussen P. og Gani R., »Simulering af krystallisationsprocesser med elektrolytblendinger« Dansk Kemi 76,10(1995)23-27
- 3 Gmelin Handbuch der anorganische Chemie
- 4 Rohmer R., »Contribution a l'etude du sulfate de nickel et du sulfate de cobalt«, Annales de Chimie 11(1939)611-725
- 5 Steele B.D., and Johnson F.M.G., »The Solubility Curves of the Hydrates of Nickel Sulphate«, J. Chem. Soc. 85(1904)113-120
- 6 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. Bd. II, 2. Teil, Bandteil b, Berlin 1962
- 7 Seidell-Linke, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th ed., Vol. 1, New York 1958
- 8 Bruhn G., Gerlach J. und Pawlek F., »Untersuchungen über die Löslichkeiten von Salzen und Gasen in Wasser und wässrigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb 100°C«. Z. anorg. allg. Chemie 337(1965)68-79
- 9 Benrath A., »Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°. III«. Z. anorg. allg. Chemie 247(1941)147-160



Figur 2. Opløselighed af nikkelsulfat, samt metastabile ligevægte omkring 100°C.