

ÓXIDO Y DEL HIDRÓXIDO DEL NÍQUEL EN LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

Autor: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

En este artículo analizo las ventajas y las dificultades de emplear el níquel, en particular el hidróxido de níquel (II) y el óxido de níquel (II) para el aprendizaje de la química en las enseñanzas medias. Adicionalmente estudio las diferentes alternativas que ofrece la literatura especializada para el níquel con valencias superiores, consciente de las dificultades al respecto por la confusión entre las diferentes opciones de compuestos de Ni⁺³. Al margen de ello, trataré también el interesante cambio de color que se produce al sustituir cuatro moléculas de agua por amoníaco en el acuocomplejo del Ni⁺². Como aplicación práctica construyo una pila de níquel-hierro, modelo de las pilas reversibles.

Palabras clave: Óxido de níquel (II); Hidróxido de níquel (II); pila de Edison; pila níquel-hierro; Peróxido de níquel.

ABSTRACT

In this paper I study the advantages and difficulties of using nickel, particularly nickel (II) hydroxide and nickel (II) oxide for pedagogic objectives in Chemistry subjects in Middle School. Also I consider the different alternatives of higher oxidation states in nickel element, existing in specialized literature, keeping in mind the problem regarding the confusion of these alternatives. By the way, I show the interesting change of color that is produced by the substitution of four molecules of water for ammonia in the Ni⁺² aqua complex. Just as a practical application I make an Edison battery, a nickel-iron battery that is the basic model of reversible batteries.

Key words: Nickel (II) oxide; nickel (II) hydroxide; Edison battery; Nickel-iron battery; Peroxonickel; Fulminating gold.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El níquel es otro de esos metales con los que nuestro alumnado está más o menos familiarizado, relacionándolo sobre todo con la aleación que se emplea para fabricar las monedas y como material con el que se hacen los estropajos de metal para la limpieza de ollas y utensilios de acero inoxidable. En cambio, es un metal que se utiliza poco en la Química de las enseñanzas medias, aunque en realidad tiene bastante que ofrecer. Como viene siendo habitual en mis artículos, me ceñiré al estudio de los óxidos e hidróxidos del metal, continuando con la serie de trabajos dedicados a los elementos de la primera serie de transición, por lo que dejaré de lado muchas de las reacciones en las que participa el metal y podrían ser de gran utilidad pedagógica.

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

El principal interés del níquel respecto a las prácticas de laboratorio de nuestro nivel, al menos desde mi punto de vista, es la belleza del color verde que ofrecen las disoluciones de Ni^{+2} . Otros aspectos de interés son la facilidad con la que se pueden seguir los cambios químicos a través del cambio de tono y textura, por ejemplo con la formación del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ de color, la rapidez con la que se producen y la posibilidad de partir de monedas o estropajos de níquel para experiencias de identificación del metal entre otros metales como el cobre que suelen acompañar al níquel en las aleaciones. Por otra parte, a causa del uso de los paneles solares, se están volviendo a poner de moda los acumuladores basados en la pila de níquel-hierro, que puede cargarse y descargarse, por lo que construir la pila en el laboratorio supone acercarse a una tecnología que tiene hoy bastante interés práctico.

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

La química del Ni está dominada por la estabilidad en agua del catión Ni^{+2} , cuyo acuocomplejo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ presenta un color verde aguamarina que se intensifica hasta alcanzar una tonalidad esmeralda en las disoluciones más concentradas. Para obtenerlo, parto del níquel en estado metálico, disolviendo en ácido nítrico diluido unas bolitas del metal. Para obtener el hidróxido de níquel (II) basta con añadir una base a la disolución ácida de partida hasta que aparezca el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ insoluble, con una textura densa que permite apreciar la aparición del precipitado a pesar de que el color sea igualmente verde, diferente no obstante al de las aguas madres. Después de retirar el agua, se calienta hasta que se obtiene el NiO que también es de color verde.

Aprovechando que tenemos el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ de color verde se pueden añadir unas gotas de la dilución de partida sobre una disolución de amoníaco, de manera que cuatro de las moléculas de agua sean sustituidas por las correspondientes moléculas de amoníaco. Esto permitiría acercar al alumnado de la asignatura de Química que se imparte en 2ª de Bachillerato el efecto de los ligandos sobre el color de los compuestos de coordinación.

Para continuar con las actividades de este artículo, se explora la compleja química del níquel cuando tiene estados de oxidación superiores a +2, donde aparecen alternativas como el $\text{Ni}(\text{OH})\text{O}$, el NiO_2 y el Ni_2O_3 , compuestos que en la literatura especializada se presentan a veces como los resultados de las mismas reacciones, y que al ser todos de color negro, se confunden hasta el punto de crear serias dudas respecto a si existen o no diferencias entre ellos, si son compuestos distintos o en realidad es el mismo.

Como última experiencia del artículo se propone la construcción de una pila de Edison o pila níquel-hierro, que resulta interesante tanto por ser un buen ejemplo de pila química como por estar de actualidad al emplearse para almacenar la carga en paneles solares y otra serie de sistemas.

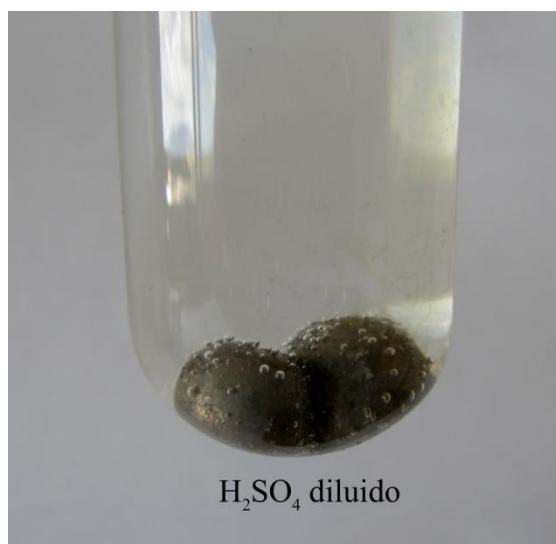
DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) DISOLUCIÓN DEL NÍQUEL EN ÁCIDO NÍTRICO DILUIDO

El níquel es un metal blanco, bastante duro y resistente al ataque de los ácidos, de hecho no es fácil disolver este metal cuando se encuentra en forma de masa pura, como la que yo he utilizado, que sólo puede ser atacada desde su superficie hacia dentro. De hecho, aunque en la bibliografía indica lo contrario, los ácidos minerales fuertes como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico no parecen reaccionar a una velocidad útil ya sea concentrados o diluidos, y sólo el ácido nítrico diluido y calentado a mechero disuelve al metal de forma rápida.



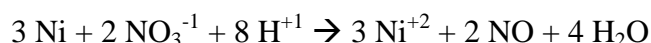
En particular, al someter las bolitas de níquel al ácido sulfúrico muy concentrado hay un cambio de color en la superficie de las mismas, que se tornan de color negro y hay paralelamente una emisión de gas sulfhídrico que muestra lo que está sucediendo. Parece que el azufre del sulfúrico se está reduciendo a la par que el Ni se oxida, pero la formación del NiS insoluble de color negro, que se adhiere a la superficie de la esfera de níquel, impide que la reacción progrese. Hay que tener en cuenta que, aunque he comprado níquel prácticamente puro según la etiqueta, no tengo certeza por su procedencia de que sea así y puede haber reaccionado algún otro metal.



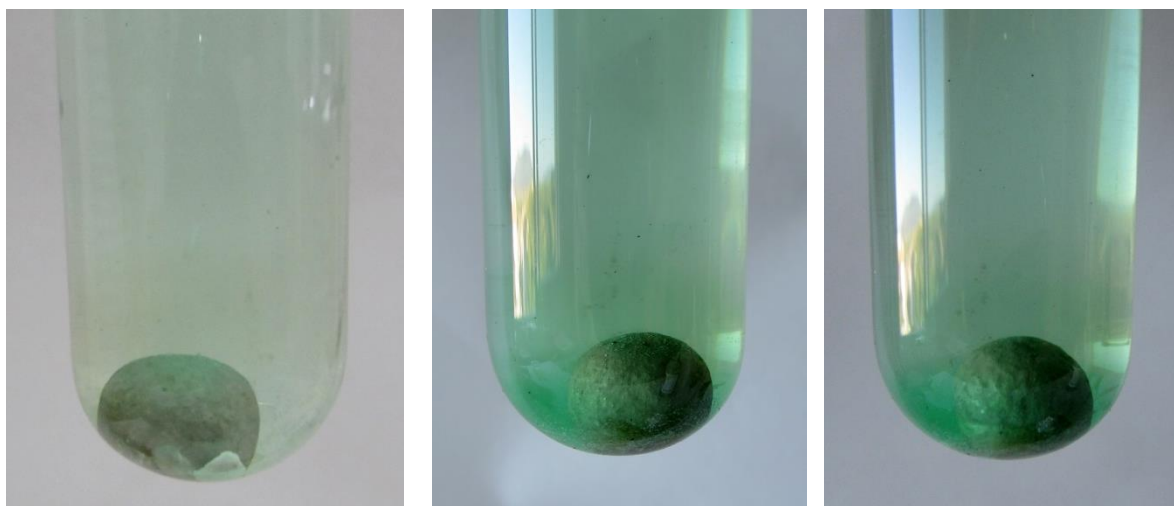
A la izquierda podemos ver la imagen de lo que ocurre al introducir dos bolitas de níquel puro en ácido sulfúrico al 98% de riqueza. Las superficies se ennegrecen, aparecen trazas de color verde en el ácido y hay un evidente olor a sulfhídrico. Mientras que a la derecha vemos qué sucede si las metemos en ácido sulfúrico diluido, se forman

unas burbujas alrededor, pero la reacción no parece progresar y tras dos o tres días el color de la disolución sigue sin cambiar, en el sentido de que no aparece por ninguna parte el color verde del Ni^{+2} , cosa que empieza a suceder a lo largo de la semana.

Al emplear ácido nítrico diluido la reacción no es evidente y tarda en arrancar, hasta el punto de que no es evidente ningún color verde en el ácido. Sin embargo, cuando se calienta la disolución, la efusión de gas es evidente y el color verde del Ni^{+2} se hace cada vez más conspicuo. En el caso de emplear ácido nítrico concentrado, la superficie del metal se pasiva y la disolución no se produce. Es importante a la hora de calentar introducir un poco de plato poroso en el tubo de ensayo para regular el burbujeo y cuidar de que no haya proyecciones por sobrecalentamiento. La reacción que se produce es la siguiente²:



Muestro unas imágenes del proceso:



El reflejo parduzco que parece suciedad y que se aprecia en el vidrio es a causa del calentamiento a la llama del mechero de alcohol. Las fotos están tomadas en intervalos de unos cuatro minutos y el vidrio estaba caliente como para limpiarlo por completo. La piedrecita blanca que se ve al lado de la masa de níquel es un trocito de plato poroso. En la segunda imagen se ve muy bien la emisión de NO (g) en la superficie de contacto entre la disolución y la piedra, por lo que la vuelvo a incluir a continuación para que se aprecie bien el proceso de disolución. Además de ello durante las primeras horas se aprecia cierta turbidez en la disolución, que desaparece a medida que pasa el tiempo. Es probable que se trate de una impureza, porque la superficie de las bolitas de níquel tenían en algunas partes un recubrimiento blancuzco que hubiera debido limpiar antes de hacer el experimento. En el fondo del tubo, en la misma imagen de abajo, se aprecia en parte los restos de ese contaminante.

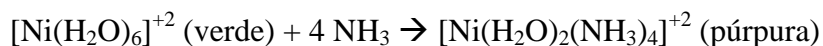
² Burriel Martí, F. et al. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo, p. 664.



Una vez filtrada la disolución y pasada a otro tubo de ensayo, nos queda un color verde brillante que se debe al acuocomplejo octaédrico³ formado por el Ni^{+2} y seis moléculas de agua, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. Es difícil captar bien el color a través de la cámara, sobre todo para alguien totalmente amateur en el uso de la misma, pero es de un hermoso color verde esmeralda.

B) REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN DE LIGANDOS

Siempre que se usa el Ni^{+2} en el aula, merece la pena llevar a cabo un breve ensayo que consiste en añadir a la disolución de partida que contiene al complejo verde con seis ligandos aquo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, un poco de disolución amoniacal. Con unas gotas de amoniaco basta para ver el cambio de color que se produce en el líquido, que pasa de verde brillante a púrpura o azul violáceo, según las descripciones de los libros⁴. El amoniaco hay que añadirlo con precaución, porque aunque la disolución sea de ácido nítrico, la reacción con una base puede ser vigorosa. La reacción de intercambio es muy simple y supone la salida de cuatro moléculas de agua y la inclusión en su lugar de cuatro moléculas de amoniaco.

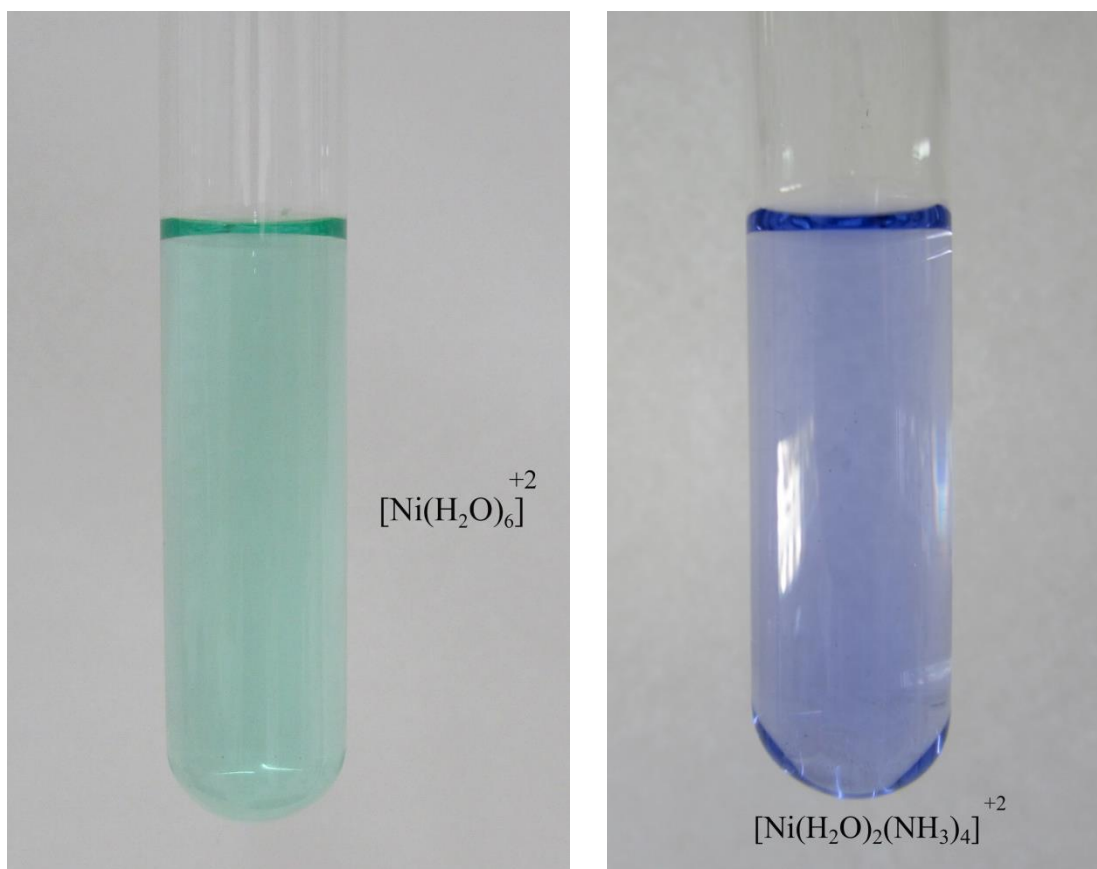


El cambio de color del complejo se produce por el mero cambio de ligandos. Un ligando como el agua que está más o menos a mitad de la serie espectroquímica, se sustituye por otro que se encuentra más a la derecha, por lo que sus orbitales de enlace dativo aumentan el campo, separan aún más los orbitales d del campo octaédrico y las absorciones por tanto se desplazarán a longitudes de onda más cortas (de mayor energía), lo que supondría un color más rojizo, dado que la radiación que no se absorbe es la responsable del color que vemos. Sin embargo hay que tener en cuenta que, aunque las bandas de absorción hacia valores de mayor energía con los ligandos de campo fuerte, suele haber varios picos de absorción por lo que a veces no es fácil prever

³ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Inorgánica Avanzada. Méjico, Méjico: Limusa, p. 949.

⁴ Ibídem, p. 949.

cual será la diferencia si no disponemos de los espectros completos⁵. La reacción es tan rápida y bonita que permite explicar sin necesidad de entrar en muchos detalles cómo el color de las disoluciones y de los complejos depende de varios factores químicos.



C) OBTENCIÓN DEL HIDRÓXIDO DE NÍQUEL (II)

Este compuesto es muy agradecido de formar, porque basta con añadir un poco de base para que comience a aparecer una nebulosa que se hace cada vez más densa hasta formar un precipitado denso, gelatinoso, de un color verde brillante muy bonito y que se hace más notorio a medida que el color verde de la disolución desaparece al ir pasando el Ni^{+2} al precipitado.

La precipitación se produce en torno a pH 7 y a veces se acompaña con coprecipitación⁶ de sales del tipo NaNiOH , por ejemplo cuando para alcalinizar la disolución se usa NaOH . La reacción de precipitación es:

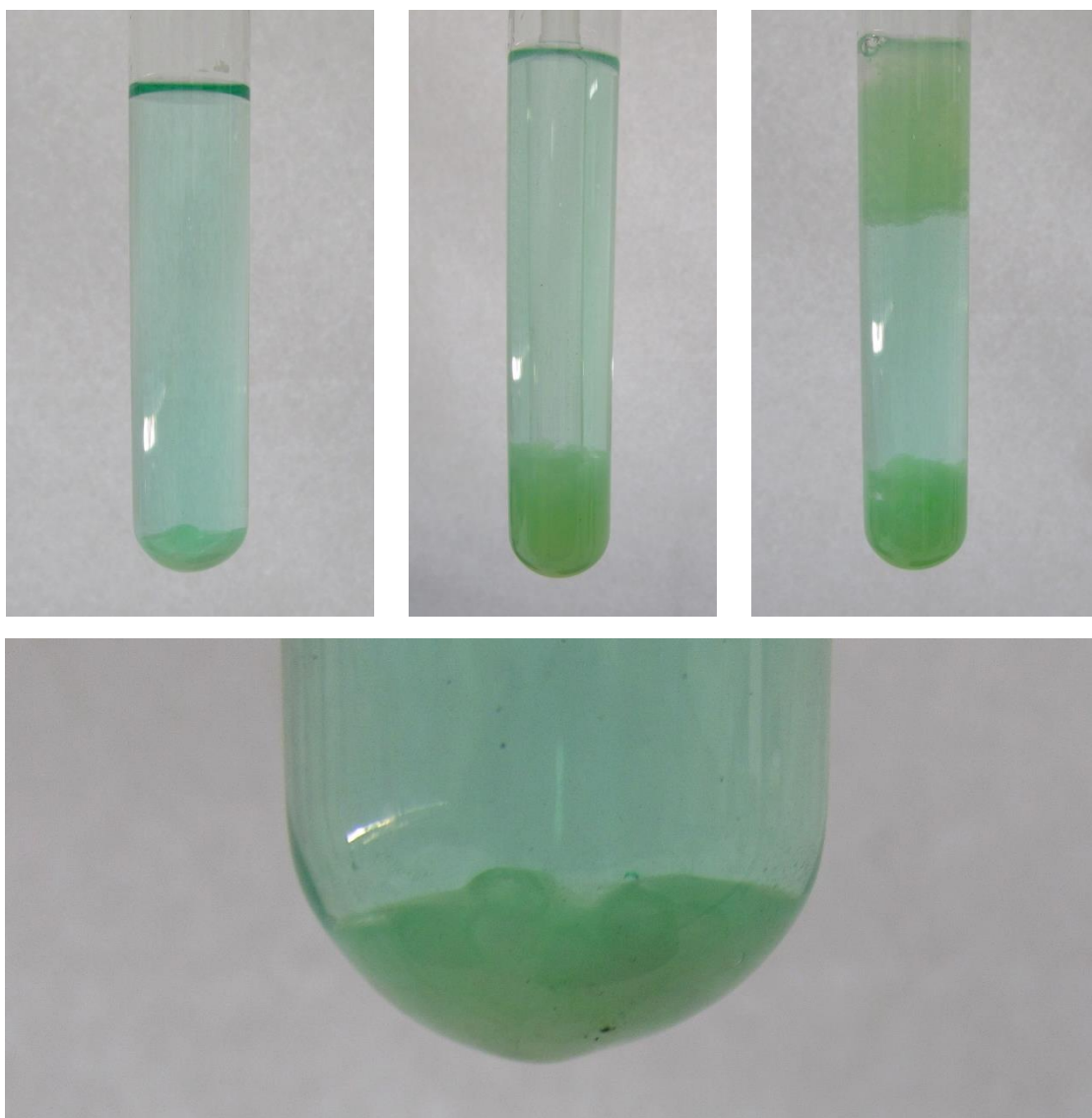


⁵ En Cotton, F.A. op. cit. p. 949 se explica perfectamente lo que estoy diciendo, incluyendo los espectros del $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ y del $\text{Ni}(\text{en})_3^{+2}$, donde la etilendiamina es un ligando que está un poco más a la derecha en la serie espectroquímica que el amoníaco, y por tanto distorsiona el campo un poco más que el amoníaco.

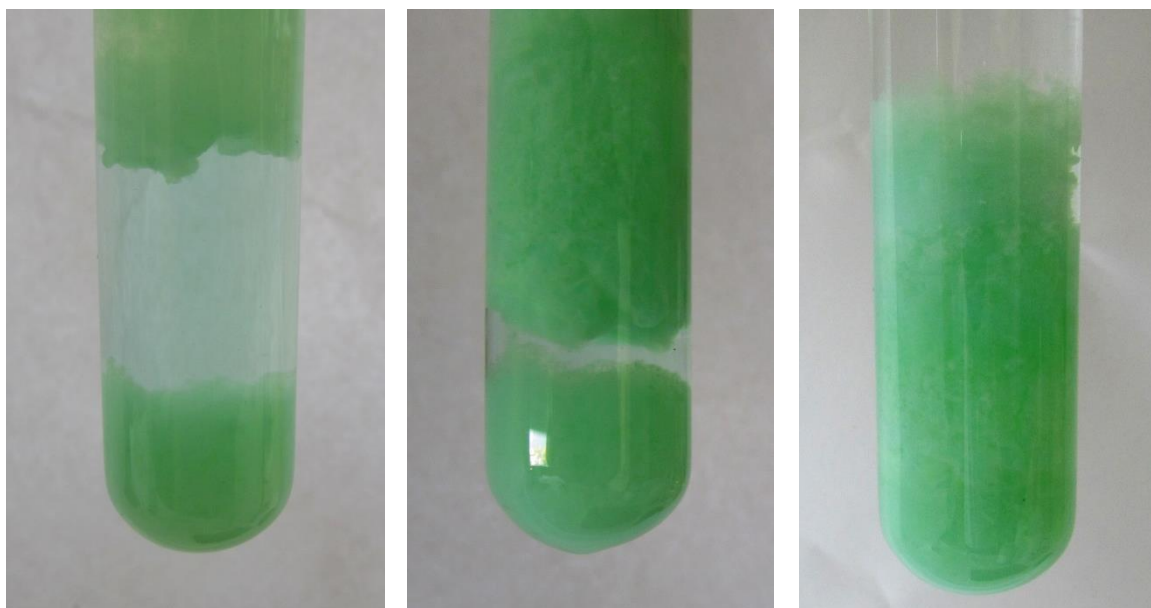
⁶ Burriel, F. op.cit. p. 665.

Como tantas otras veces he empleado tanto una disolución de NaOH como bolitas de sosa administradas directamente sobre la disolución de Ni^{+2} para ver cómo se va formando el precipitado. Las formas, colores y texturas del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ son muy llamativas y de gran belleza, por lo que esta reacción es todo un aliciente en sí misma. Al principio la textura es la de un coloide, pero con el paso del tiempo el precipitado madura⁷ y aumenta su cristalinidad al dejarlo reposar en el seno de las aguas madres.

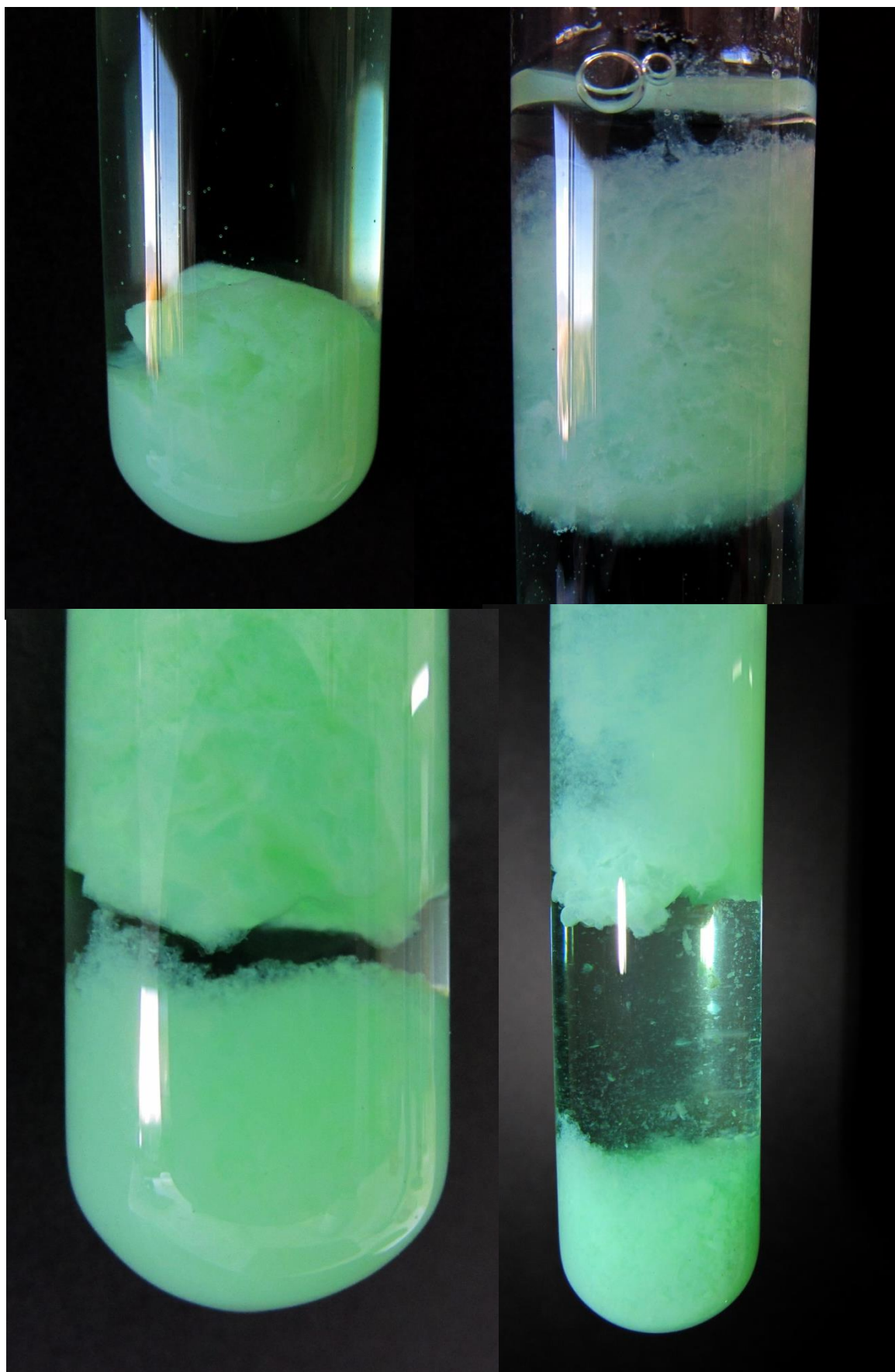
En esta primera experiencia lo que he hecho ha sido echar unas bolitas de sosa al fondo del tubo, que primero forman un precipitado gelatinoso que va tomando cuerpo lentamente y después he añadido unas gotas de una disolución concentrada de sosa en agua destilada. Esas gotas son las responsables de la formación del hidróxido sobrenadante, que va cayendo por gravedad a medida que pasan las horas. He utilizado la varilla de vidrio sólo para agitar suavemente las bolitas de NaOH en el fondo del tubo. Vemos el resultado en unas cuantas imágenes en las que se puede apreciar la varilla de vidrio dentro del tubo en la fotografía del medio. En la imagen inferior se pueden ver las bolitas de NaOH en el fondo del tubo.



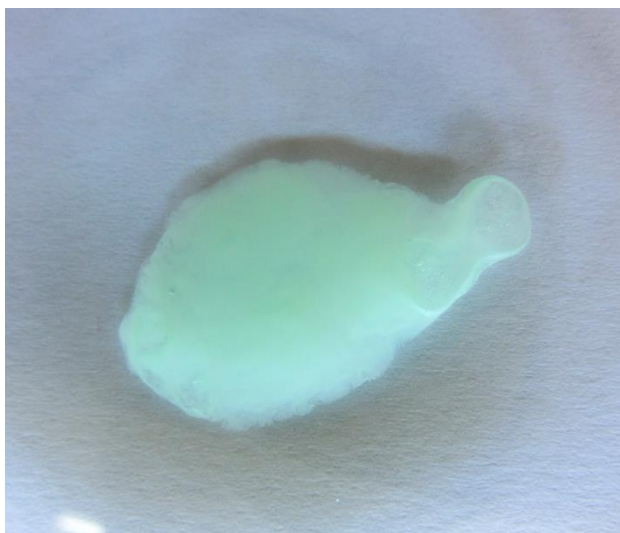
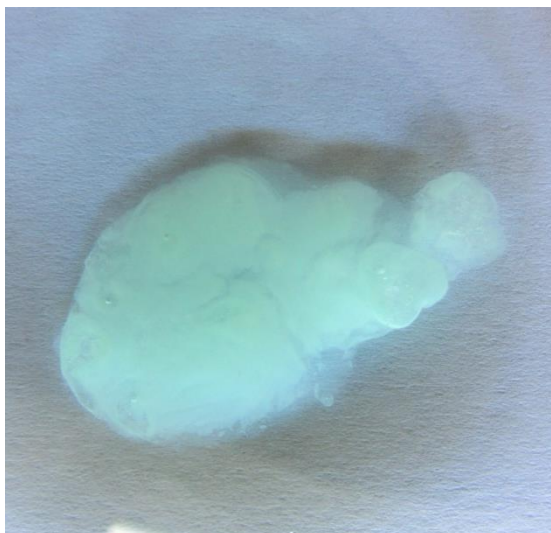
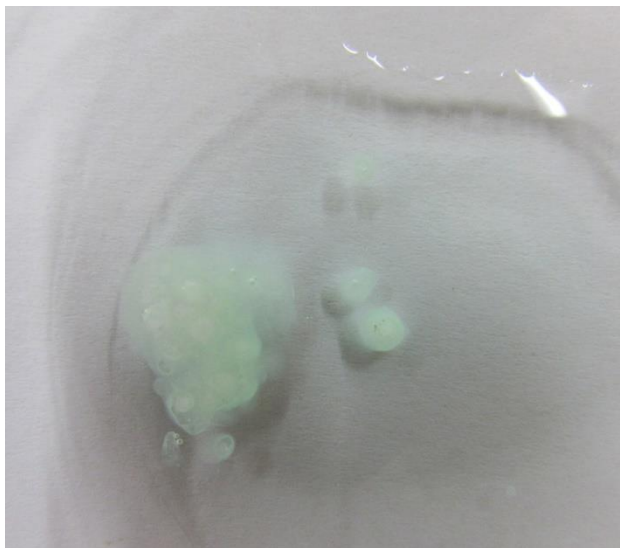
Para captar mejor el color real y la textura he fotografiado el resultado con una iluminación diferente aprovechando la luz de la ventana. El color del precipitado es muy semejante al que se muestra en la imagen que se encuentra a la derecha. A medida que pasan las horas el aspecto del precipitado cambia y pierde esa transparencia que recuerda a la de una gelatina, volviéndose de un color verde más intenso y aumentando su grado de cristalinidad. Como ya he comentado anteriormente es importante ver cómo a medida que se forma el hidróxido de Ni (II) el color de las aguas madres va aclarándose hasta que, en la última de las tres fotografías de más abajo, queda incoloro. Lo más adecuado es añadir base hasta que el color verde de las aguas madres haya desaparecido por completo, indicativo de que todo el níquel está formando parte del precipitado. El $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que se forma puede filtrarse sin problemas cuando ha madurado un poco y el precipitado es más denso⁸. El color del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ seco no varía sustancialmente respecto al que vemos en estas imágenes. En la página siguiente añado unas imágenes adicionales, hechas sobre fondo negro para resaltar mejor el color de este precipitado. Aunque parezca que son muchas fotografías, su presencia es la característica distintiva de nuestra revista.



⁸ Hall, D.S., Lockwood, D.J., Bock, C., MacDougall, R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. Proceedings of the Royal Society A, 471, 2174.

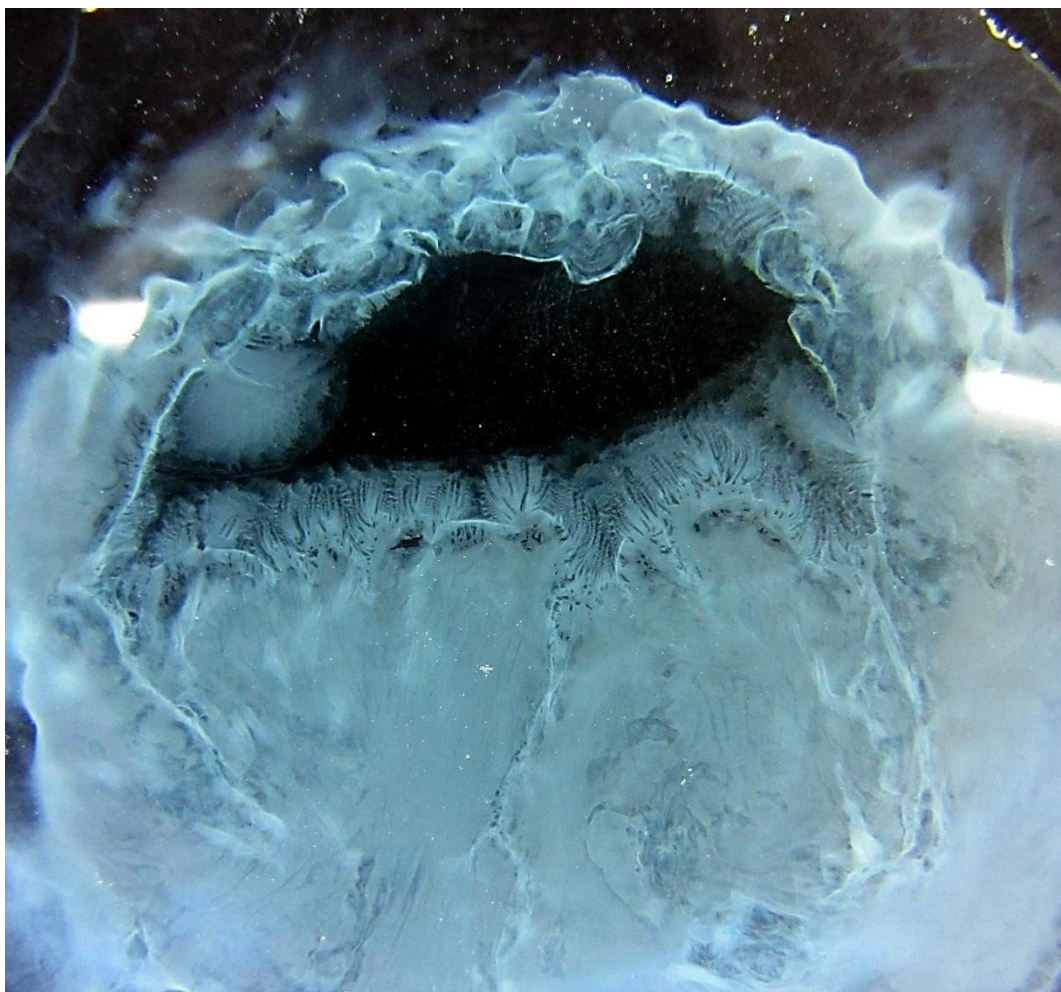


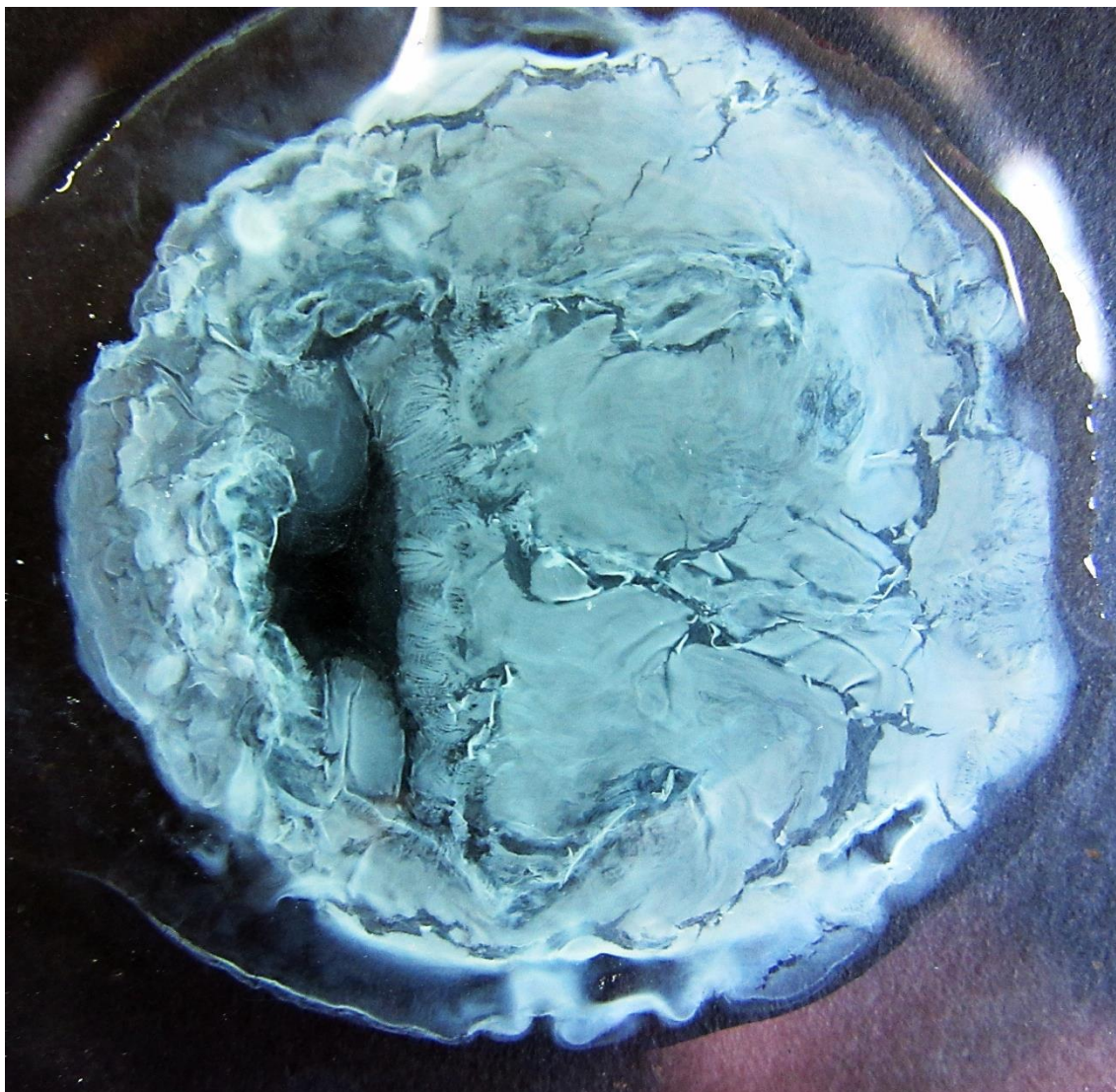
Sin embargo mis imágenes favoritas aparecen normalmente cuando repito el experimento colocando la disolución de Ni^{+2} y echando unas bolitas en el seno de la misma. También se pueden añadir con un gotero unas gotitas de la disolución básica. Las formas que adopta entonces el precipitado son una maravilla.





Repitiendo la experiencia pero añadiendo unas gotas de disolución alcalina:





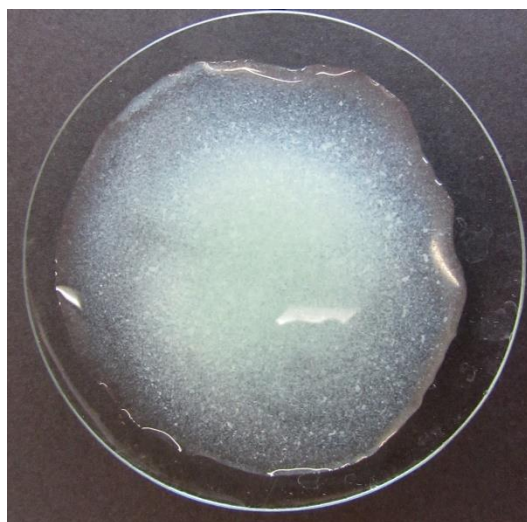
D) HIDRÓXIDO DE NÍQUEL (II) EN MEDIO MUY BÁSICO

Si sobre el precipitado anterior continuamos añadiendo base, parte del hidróxido se redisuelve formando $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{+4}$ que sería una estructura cúbica formada por tetraedros interpenetrados de Ni_4 y $(\text{OH})_4$ (según el libro de F. Cotton, p. 947). En cambio, para F. Burriel (p. 665) el resultado de exponer al $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a un pH bajo es la disolución de una pequeña parte del precipitado de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para formar estructuras aniónicas del tipo HNiO_2^{-1} . No obstante, este anión HNiO_2^{-1} aparece en pequeñas concentraciones para $\text{pH} > 6.5$ y compite con la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por lo que no es exclusivo de un pH muy alcalino. En este sentido la redisolución parcial del hidróxido de níquel (II) se producirá formando cationes $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{+4}$ sin que se pueda decir que el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sea anfótero, como ocurre con otros hidróxidos análogos⁹.

En las imágenes podemos ver cómo el precipitado se redisuelve parcialmente a medida que el pH se va acercando a 14. En el lugar donde caen las bolitas de NaOH que

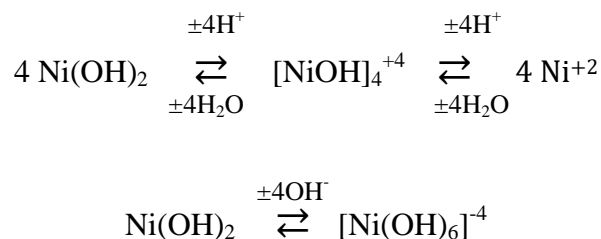
⁹ Cotton, F.op.cit. p. 947.

he añadido, van formándose claros, que no obstante también pueden ser causados por el gradiente de salida de los iones de la base al disolverse y al dispersarse por la disolución, por lo que arrastrarían a cualquier precipitado. Sin embargo, al comparar las dos imágenes inferiores, la primera antes de añadir el exceso de base y la segunda tras la disolución total de ella, podemos ver que hay menos precipitado, por lo que ha habido redisolución de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aunque no en gran cantidad.



En otros manuales incluyen equilibrios aún más complejos, donde el níquel en condiciones de basicidad extrema es capaz de captar seis hidroxilos en su esfera de coordinación, por lo que tendríamos las siguientes reacciones en competencia directa dependiendo de las condiciones concretas del sistema a pH cercano a 14¹⁰:

¹⁰ Wiberg, E., Holleman, A.F., Wiberg, N. (2001). Inorganic Chemistry. Nueva York, Estados Unidos: De Gruyter, p. 1505.

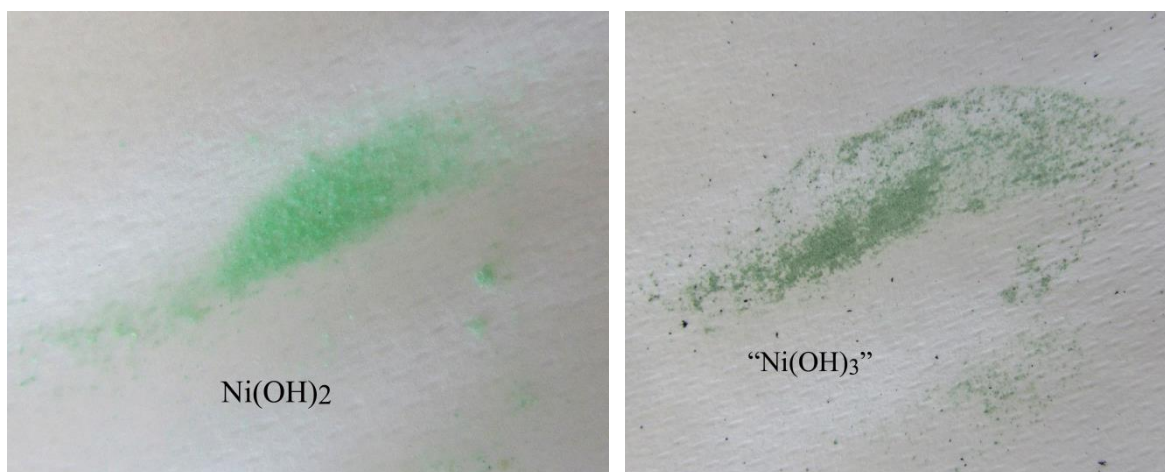


No obstante, aunque yo he incluido este segundo equilibrio, que al igual que los primeros aparece en el libro de E. Wiberg, me resulta muy dudoso que el hidróxido de níquel (II) esté actuando como si se tratara de un ácido, captando hidroxilos, y por tanto dotando de un carácter anfotérico al Ni(OH)_2 que la mayor parte de la bibliografía niega.

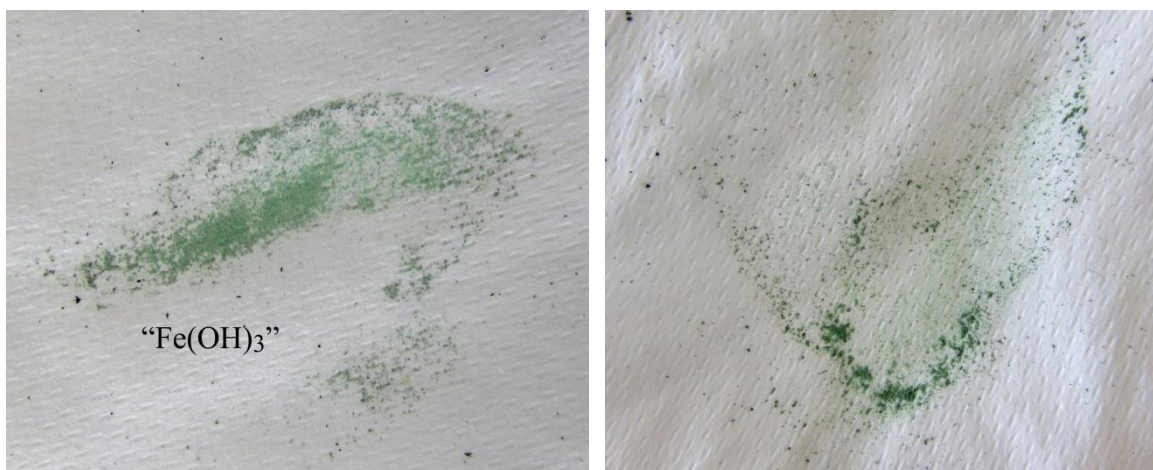
E) HIDRÓXIDO DE NIQUEL (III)

No hay realmente constancia de la existencia de un Ni(OH)_3 debido a que el Ni^{+3} tiene un poder oxidante tan alto que sus compuestos tienden a reducirse rápidamente, por lo que no es estable en contacto con el agua. De hecho, las especies de color negro que se han relacionado con un posible “ Ni(OH)_3 ” son probablemente compuestos mixtos del tipo NiO(OH) o bertólidos Ni_xO_y donde $y > x$ de manera que se pierde la relación 1:1 del óxido de níquel (II), que sabemos no es estequiométrico.

La propuesta que hace F. Burriel en su magnífico libro¹¹, donde nos indica que se puede obtener Ni(OH)_3 poniendo un poco de Ni(OH)_2 sobre un papel de filtro y echándole unas gotas de H_2O_2 para oxidar al metal, algo que subraya, no ocurre en medio líquido, podría más bien dirigir a la síntesis de algún NiO de color negruzco. No obstante la he llevado a cabo en el laboratorio añadiendo unas gotas de disolución de H_2O_2 al 50% en volumen. Se produzca o no reacción hay un cambio de coloración, evidente con el paso de las horas. El Ni(OH)_2 de color verde claro se oscurece a medida que pasa el tiempo hasta un tono verde oscuro que quizás se haya interpretado como un más que dudoso Ni(OH)_3 , de ahí que yo ponga comillas en las imágenes.



¹¹ Burriel, F. op.cit. p. 666.



En otro ensayo semejante vemos que ocurre el mismo cambio de color:



F) ÓXIDOS DE NÍQUEL

En la bibliografía general hay toda una serie de compuestos que se relacionan y en muchos casos se solapan, cuando no directamente se confunden, en los que el níquel se une con un oxígeno formando óxidos. De esta manera tenemos NiO, NiO(OH), Ni₂O₃, Ni₃O₄ y NiO₂ que, salvo una variante de NiO que es de color verde, son todos de una tonalidad más o menos negra. El hecho de que el NiO sea un compuesto no estequiométrico hace que presente un aspecto cambiante dependiendo de la relación x:y del Ni_xO_y donde $x < y$ ¹². A causa de tanta confusión y teniendo en cuenta que el nivel en el que me muevo es el de enseñanzas medias, voy a tratar de discernir entre estos compuestos basándome en textos en los que confío, comparando en lo posible con lo que se afirma en artículos de investigación.

a) Óxido de níquel (II)

El NiO es un óxido no estequiométrico, por lo que vamos a tener una fórmula base Ni_xO_y donde la relación x:y estará en torno a 1:1 sin que habitualmente llegue a ser esa¹³. El NiO se describe como un compuesto que tiene un color que se encuentra entre el verde oscuro y el negro¹⁴, que se vuelve amarillo en caliente, lo que recuerda al ZnO y nos hace pensar en la existencia de defectos estructurales por pérdida de átomos de níquel o de oxígeno, responsables de los cambios del color. No obstante, la asociación que se encuentra habitualmente en la literatura entre Ni₁O₁ de color verde y Ni_xO_y de color negro¹⁵ podría no ser correcta según el estudio llevado a cabo por Adèle Renaud que tras hacer un análisis de los cambios de color del compuesto con la temperatura, parece haber hallado restos de Ni⁰ en los de color negro¹⁶, aunque en mi artículo adopto la postura habitual de relacionar la pérdida de la proporción 1:1 con el origen del color oscuro del compuesto. Según su estudio el color negro es máximo cuando se calienta a la temperatura de 450°C (donde estarían los mayores picos de Ni⁰) y se va volviendo gris entre los 700 y 800°C hasta que a partir de los 900 °C se torna de color verde oscuro, como correspondería al NiO estequiométrico.

La mejor forma de obtener el NiO verde es descomponer térmicamente el Ni(OH)₂ en ausencia de O₂, porque en el caso de un calentamiento al aire se produce la oxidación incompleta del níquel, dando Ni_xO_y de color negro, pero con una relación x:y cercana a 1:1 por lo que muchas industrias químicas¹⁷ venden NiO negro como si fuera el NiO de estequiometría 1:1 lo que quiere decir que no difiere en exceso, siendo como es un bertólido. De hecho es precisamente el déficit de níquel lo que hace que el NiO

¹² Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición en pdf., p.619.

¹³ Wiberg, E. op.cit. p. 1505.

¹⁴ https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/nickel_oxide#section=Physical-Description

¹⁵ Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). Chemistry of the Elements. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon Press, p. 1336.

¹⁶ Renaud, A. et al. (2013). Origin of the Black Color of NiO used as Photocathode in p-Type Dye-sensitized solar cells. J. Phys. Chem. C., 117, 44, pp: 22478-22483.

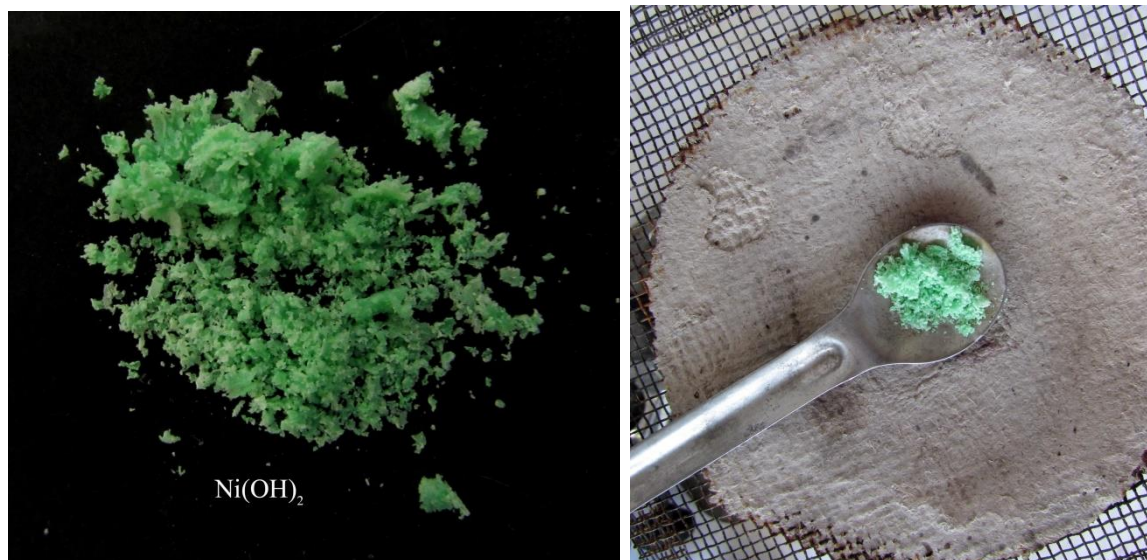
¹⁷ Por poner sólo un ejemplo entre muchos:

<https://ereztech.com/product/nickel-ii-oxide-black-1313-99-1/> (Visitado el 16/09/2023).

negro sea conductor, dado que el NiO verde no conduce, y lo que ha permitido que se desarrolle toda una floreciente industria en torno al NiO negro¹⁸. Por otra parte, al calentar al aire el NiO se produce una pérdida de níquel que se puede interpretar como una oxidación superficial y parcial por las que algunos cationes de Ni⁺² pasarían a Ni⁺³ formando compuestos de color negro. No obstante no se puede formar calentando al aire Ni₂O₃ porque revierte a NiO con la temperatura¹⁹, pero en cambio sí parece formarse una capa de NiO(OH) que podría ser responsable del color negro, con un déficit de Ni⁺², si no fuera porque su presencia es más ostensible a partir de los 900°C, precisamente cuando el NiO se vuelve de color verde²⁰, aunque yo no lo he conseguido.

Tras la lectura de numerosa bibliografía se ve que el color negro que aparece al calentar no tiene una explicación fácil dado que según el texto puede tratarse de: a) Un déficit de cationes Ni ocasionado por el aumento de temperatura; b) La formación de compuestos oxidados de Ni⁺³; c) La aparición de Ni⁰ a las temperaturas más bajas que es precisamente cuando el compuesto es negro. Probablemente la solución se deba al conjunto de las explicaciones anteriores y no es descabellado pensar que el defecto estructural que surge por la pérdida de Ni⁺² acabe dejando en la superficie del cristal un Ni⁺³ y al mismo tiempo, adherido a dicha superficie, un Ni⁰.

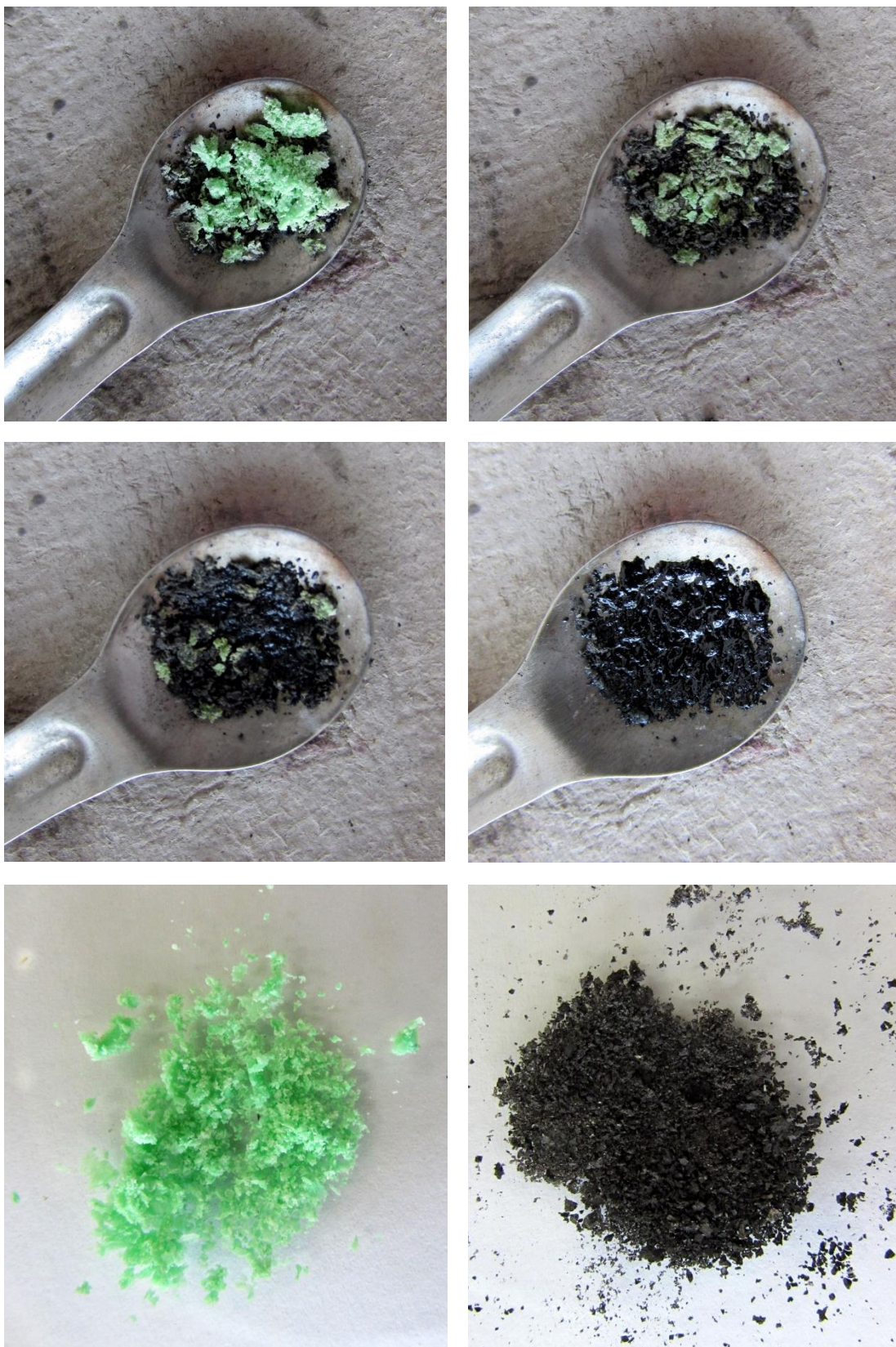
De cualquier forma en mi primer experimento voy a calentar el Ni(OH)₂ directamente a la llama del mechero de alcohol, para obtener NiO no estequiométrico de color negro. El proceso es muy rápido y llamativo desde el punto de vista estético por el fuerte contraste entre el color verde del Ni(OH)₂ y el NiO que se forma.



¹⁸ Duan, H. et al. (2021). Non-stoichiometric NiOx nanocrystals for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 885, 114966.

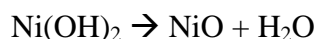
¹⁹ Lin, S., Fung, K., Hon, Y., Hon, M. (2002). Reaction Mechanism of LiNiO₂ Synthesized in Oxygen Atmosphere by Pechini Method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110, 12, pp: 1038-1043, p. 1040.

²⁰ Steimecke, M. et al. (2020). Higher-Valent Nickel Oxides with Improved Oxygen Evolution Activity and Stability in Alkaline Media Prepared by High-Temperature Treatment of Ni(OH)₂. *ACS Catal.* 10, 6, pp: 3595-3603.



El cambio de color es increíble y además hay que remarcar que en el proceso de calentamiento hay una fase en la que los reflejos son claramente metálicos, como se aprecia en las imágenes tercera y cuarta, en esta última particularmente.

El color verde brillante del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se convierte en un color negro metálico, que pasa a gris de una forma bastante rápida, para acabar dando un producto de color algo más claro. Estos cambios de color han hecho que se intente reconocer especies como el Ni_2O_3 con un color de gris a negro y el $\text{NiO}(\text{OH})$ con color negro intenso en la formación del NiO por descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ al aire, pero el compuesto que se acepta por lo general es el NiO no estequiométrico. La reacción de descomposición se da entre 250°C y 300°C a la presión atmosférica, aunque la bibliografía es diversa al respecto, y se puede escribir así²¹:



En el proceso de calentamiento del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ observo que además del NiO negro aparece una sustancia que se funde nuevamente y al inclinar la espátula desciende un líquido inesperado que solidifica en un hueco de la espátula en forma de cristal amarillento. Es probable que al no haber lavado el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precipitado, que sólo filtré por gravedad usando un simple embudo, hayan quedado sales o bases como NaOH y NaNO_3 como consecuencia de la presencia de estos iones de las aguas madres, formando compuestos que tienen una temperatura de fusión de unos 318°C para la sosa y de 308°C para el nitrato.

Es posible que el color amarillento se deba a una cantidad mínima de Ni^{+2} que haya podido quedar disuelta en el compuesto resultante, coloreándolo como veremos a continuación en la imagen. En la foto de más abajo vemos que el compuesto se ha solidificado formando en la muesca de la espátula un cristal de color amarillo bastante estable en lo que a la temperatura se refiere.



El compuesto que ha cristalizado podría tratarse de NaOH que tiene una temperatura de ebullición de unos 1388°C mientras que la del NaNO_3 es de apenas 380°C por lo que a la temperatura de la llama de butano, a la que sometí el compuesto después, hubiera debido evaporarse, y sin embargo permanece. Quizás el color se deba a la formación de $\text{Na}[\text{Ni}(\text{OH})_4]$ disuelto en NaOH .



²¹ Lieth, R.M.A. (1977). Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures. Volumen 1. Dordrecht, Países Bajos: Springer, p. 116.

He tomado las temperaturas de fusión y ebullición de los compuestos anteriores de Pubchem²². Al continuar con el experimento, calentando el NiO de color negro al fuego de la llama de butano, el residuo negro ha vuelto a bullir por la presencia de impurezas del tipo anterior, hasta alcanzar una temperatura en torno a los 1000°C cuando ya no observé cambio alguno en el compuesto de NiO, que se había aclarado levemente hasta alcanzar un color gris oscuro, pero por mucho que mantuve la espátula y el compuesto en contacto con la llama, no se tornó verde. Aquí incluyo dos imágenes realizadas bajo condiciones de iluminación diferentes. La de arriba está hecha a la luz de los fluorescentes del laboratorio y la de debajo a la luz de la ventana. En ningún caso el color es verde, aunque sí más o menos grisáceo, como indica la bibliografía.



²² Para el NaNO_3 : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24268#section=Boiling-Point>
Para el NaOH : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14798#section=Melting-Point>

b) Óxido de níquel (III)

No parece haber evidencia de la existencia del Ni_2O_3 de forma definida²³ salvo como estructura de superficie, donde sobre la base de un óxido de níquel (II) se produce una oxidación superficial que acaba produciendo Ni^{+3} que equilibra la carga de los cationes de Ni^{+2} que salen al someter al compuesto a alta temperatura, generando al mismo tiempo el desequilibrio de átomos de oxígeno respecto al de níquel, de manera que en la estructura base no estequiométrica del Ni_xO_y tenemos que $y > x$, lo que puede acercarse al Ni_3O_4 que tiene 1.33 átomos de oxígeno por cada átomo de níquel, o en un extremo al Ni_2O_3 que tiene 1.5 átomos de oxígeno por cada uno de níquel. Esto nos llevaría a pensar que son fenómenos de superficie más que estructuras cristalinas estables, que no han sido bien caracterizadas, aunque se sabe que el Ni_2O_3 cristaliza en el sistema hexagonal²⁴.

El Ni_2O_3 se define como un compuesto de color gris oscuro o negro²⁵ que se forma por oxidación en medio alcalino²⁶ de Ni^{+2} al igual que se indica para el Ni_3O_4 , una similitud de síntesis que complica que se les pueda considerar como formas estables más allá de estructuras superficiales derivadas de las no estequiometría del NiO no estequiométrico. El libro²⁷ de R. Rich indica que el Ni_2O_3 y el Ni_3O_4 son productos de la descomposición en agua del NiO_2 , que se produce con liberación de O_2 (g), algo que en parte es congruente con lo que F. Burriel escribe (pp. 669-670) cuando dice «los óxidos reaccionan lentamente en agua, desprendiendo oxígeno y reduciéndose a Ni^{+2} ».

Para obtener un supuesto Ni_2O_3 voy a seguir las indicaciones del libro de Wiberg donde se afirma lo siguiente²⁸: «*the black Ni_2O_3 is formed by thermolysis of nickel dinitrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ at 250°C* ». Por ello partiré de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ de color verde y lo calentaré hasta descomposición. El problema es que la forma de obtener el Ni_2O_3 es la misma que la de obtener el NiO negro que acabo de analizar en el apartado anterior, por lo que parece tratarse del mismo compuesto, que se obtiene por descomposición térmica de un compuesto de partida, ya sea el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, el $\text{Ni}(\text{OH})_2$, el $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ u otros semejantes, por lo que en general, los derivados de la descomposición térmica se suelen escribir como NiO_x ²⁹. De hecho el libro de Patnaik dice que la descomposición del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ produce NiO , textualmente «*decomposing to nickel oxide*»³⁰, siendo *nickel oxide* el óxido de níquel (II), hasta el punto de que es la única entrada que tiene su obra para óxidos del níquel. Al considerar en conjunto estas incongruencias, cada vez parece

²³ Cotton, F. op.cit. p. 959.

²⁴ Karimihaghighi, R. (2021). Non-Linear Effects of Solution Parameters and Gamma Radiation on Nickel Oxidation Dynamics on Nickel Oxidation. Trabajo de tesis. The University of Western Ontario. p. 38.

²⁵ Ibídem, p. 38.

²⁶ Burriel, F. op.cit. p. 669.

²⁷ Rich, R. (2007). Nickel through Darmstadtium. En: Inorganic Reactions in Water. Springer, Berlin, Heidelberg. p. 241.

²⁸ Wiberg, E. op.cit. p. 1505.

²⁹ Selvanathan, V. et al. (2021). Phytochemical-Assisted Green Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles for Application as Electrocatalysts in Oxygen Evolution Reaction. Catalysts, 11, 12, 1523.

³⁰ Patnaik, P. op.cit. p. 618. Cf. Kumar Ambasta, R. (2018). Study of thermal decomposition of Ni(III) and Fe(III) nitrates and their mixture. JETIR, 5, 2, pp:1389-1393.

más obvio que Ni_1O_1 , Ni_2O_3 y Ni_3O_4 no son más que formas del NiO no estequiométrico, las dos últimas particularmente, como fenómenos de superficie.

Veamos las imágenes de la descomposición térmica del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que supuestamente produce Ni_2O_3 de color negro, según parte de la bibliografía consultada, por descomposición a partir de 250°C .

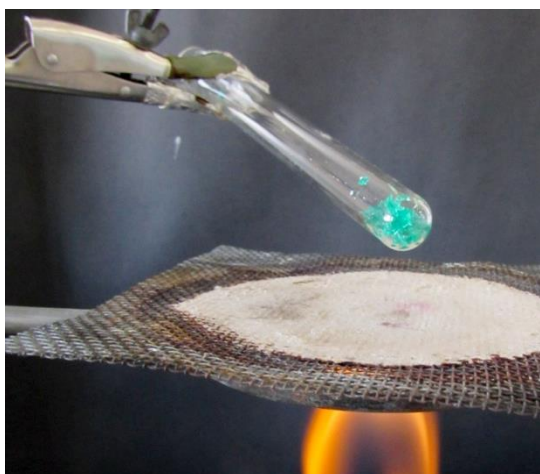


Los cristales de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ son de un hermoso color verde esmeralda que al dejarse expuestos al aire se humedecen haciendo que sea evidente su deliquesencia. Al calentar el tubo a la llama los cristales se funden a la temperatura de 56.7°C y considerando que la temperatura de ebullición es de 137°C , conviene aplicar la llama directamente para que el vapor no se escape del tubo y se descomponga el producto a alta temperatura³¹.

El calentamiento lo he hecho en la vitrina y las posibles reacciones son³²:



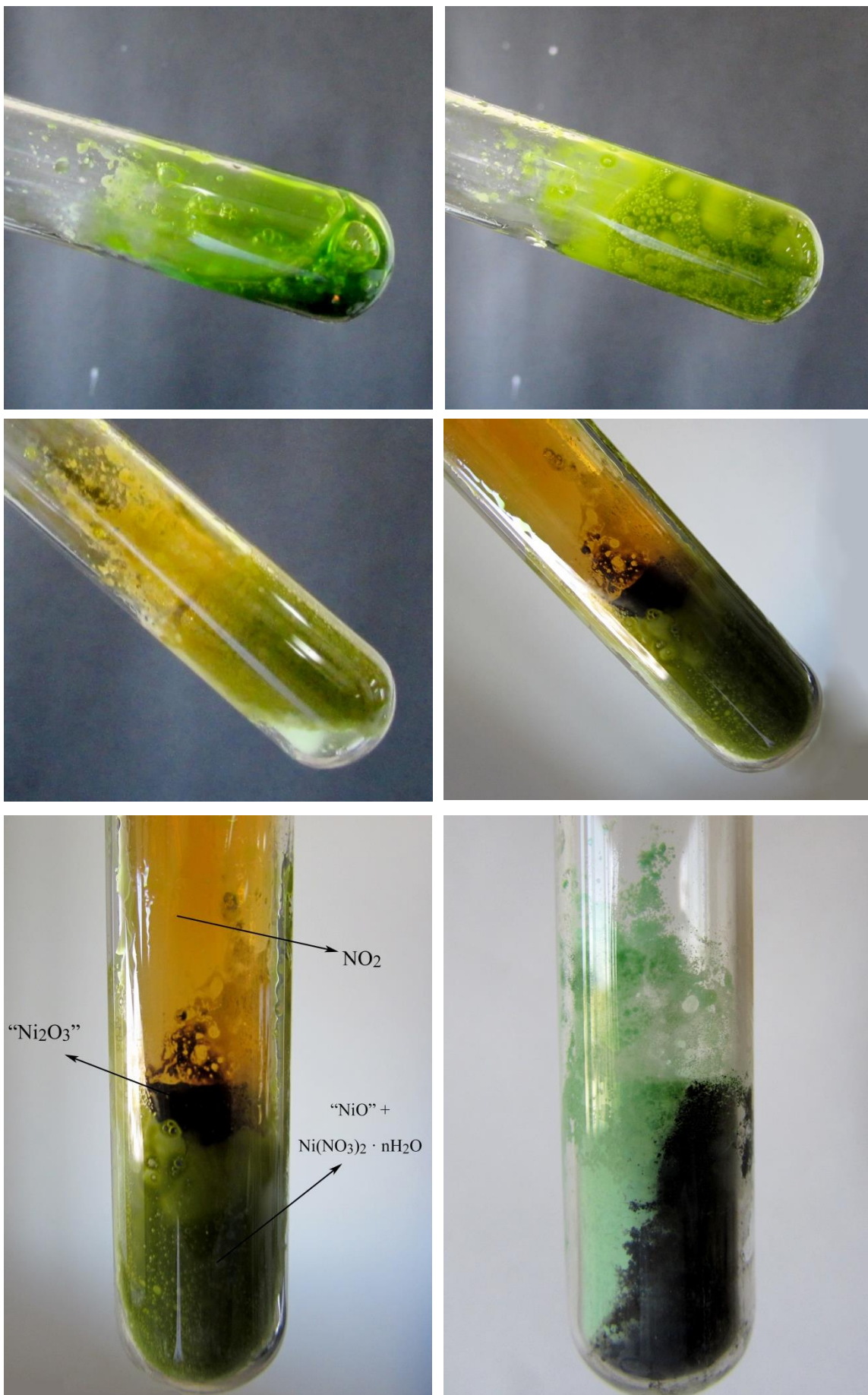
La emisión de NO_2 de color marrón anaranjado es evidente y la falta de un control exacto de la temperatura origina mezclas de NiO y “ NiO_2 ” que se pueden interpretar como el “ Ni_2O_3 ” negro de la literatura. No he completado la reacción para poder ver mejor el contraste entre los colores de los productos.



³¹ Para los puntos de fusión y de ebullición ver:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25736#section=Other-Experimental-Properties>

³² Lascelles, K., Morgan, L.G., Nicholls, D., Beyersmann, D. (2005). Nickel Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.



c) Peróxido de níquel (II)/Óxido de níquel (IV)

El NiO_2 es un compuesto inestable que se descompone a NiO con grandes proporciones de Ni_2O_3 y a Ni_3O_4 hasta el punto de que la firma Sigma-Aldrich vende con el nombre de peróxido de níquel (II) y la fórmula Ni_2O_3 el mismo compuesto³³. Según F. Cotton (p. 959) el NiO_2 es un «peróxido» (el texto original usa comillas para marcar la incertidumbre) hidratado de fórmula $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que se obtiene por tratamiento de disoluciones alcalinas de Ni^{+2} con una disolución de NaClO que oxida el compuesto a peróxido, pero tampoco queda muy claro si es el Ni^{+2} el que se oxida o es el oxígeno O^{-2} porque la expresión que se usa es ambigua. Hay estudios teóricos que buscan determinar la naturaleza del enlace en especies NiO_2 , tanto neutras como iónicas³⁴, que establecería una estructura O-Ni-O para el compuesto neutro con un alto grado de covalencia por lo que la carga Ni^{+4} sería formal. De la misma manera indican estudios espectroscópicos³⁵ donde se distingue la posibilidad de una especie O-Ni-O y la de un peróxido $\text{Ni}(\text{O}_2)$.

Sin embargo el libro de F. Burriel (p. 670) trata al NiO_2 como si fuera un óxido de níquel (IV), aunque el resultado de su rápida descomposición en agua sea una mezcla de Ni_2O_3 y Ni_3O_4 . Parece obvio que considerar aquí una valencia +4 para el níquel es excesivo y de hecho la mayor parte de textos y de páginas web de industrias que venden directamente el producto lo consideran un peróxido y no un óxido, sin que tampoco se profundice al respecto, de manera que nombrar al compuesto como «peróxido» es más un cliché establecido por la costumbre que una realidad química. En cierto modo se evita especificar su naturaleza y cuando se describe la síntesis del NiO_2 se recurre a formulaciones genéricas como en el interesante artículo de Mohammad Kooti y Mehdi Jorfi³⁶, donde se dice que «*Ni(II) can also form nickel peroxide (NiO_2). This peroxide is easily made by oxidation of Ni(II) salt by hypochlorite solution*». Queda por ver a qué se refiere cuando dice que se oxida la sal de Ni(II) , porque al pasar a un supuesto peróxido $\text{Ni}^{+2}(\text{O}_2)^{-2}$ el níquel sigue siendo +2. Parece bastante coherente que al aplicar una disolución de NaClO sobre el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en medio alcalino se oxide el níquel a algún estado de oxidación superior, lo que justifica que el resultado de la degradación del mismo $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que se forma sea una mezcla de Ni_2O_3 , Ni_3O_4 (como indica F. Burriel, p. 670), Ni_2O_3 ³⁷ o $\text{NiO}(\text{OH})$, como aseguran otros estudios³⁸. Este ir y venir de alternativas justifica que yo haya colocado a todos estos compuestos en un mismo epígrafe y evidencia que no hay una certeza ni de las cadenas de reacciones que llevan

³³ <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/72262> Acceso el 17/09/2023.

³⁴ Deng, K, Yang, J. Zhu, Q. (2003) A theoretical study of the NiO_2 species, 118, 15, pp: 6868-6873.

³⁵ Wu, H., Wang, L. (1997). A study of nickel monoxide (NiO), nickel dioxide (ONiO), and $\text{Ni}(\text{O}_2)$ complex by anion photoelectron spectroscopy. J.Chem.Phys.107, 1, 1.

³⁶ Kooti, M., Jorfi, M. (2009). Synthesis and characterization of nanosized NiO_2 and NiO using Triton® X-100. Central European Journal of Chemistry, 7, 1, pp: 155-158.

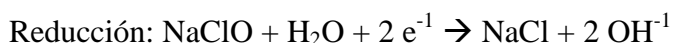
³⁷ Karimihaghighi, R. op.cit. p. 49.

³⁸ Xu, W., Gao, H. (2020). Preparation of bead-type $\text{NiOx}(\text{OH})_y$ catalyst for hypochlorite conversion and reactive brilliant red K-2BP degradation. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 2, 103522. Cf. Pan, J., Sun, Y., Wan, P., Wang, Z., Liu, X. (2005). Synthesis, characterization and electrochemical performance of battery grade NiOOH . Electrochemistry Communications, 7, 8, pp: 857-862.

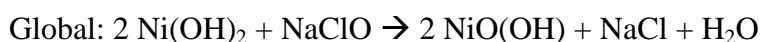
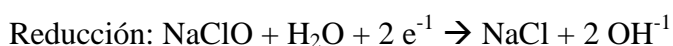
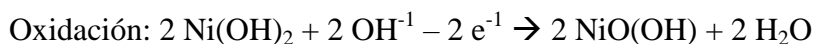
de unos a otros ni de la existencia real de los mismos compuestos, salvo la establecida realidad de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{NiO}(\text{OH})$ y NiO (estequiométrico o no).

De cualquier forma, a modo de ejemplo, seguiré el artículo de Kooti y haré reaccionar $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en medio alcalino con una disolución de NaClO (emplearé para ello una lejía doméstica) para obtener NiO_2 de color negro, compuesto al que dejaré madurar en las aguas madres, donde es insoluble, para que se descomponga emitiendo O_2 a especies como Ni_3O_4 y Ni_2O_3 (Burriel, p. 670).

La posible reacción que tendría lugar sería:



Es muy ilustrador ver las reacciones propuestas para la síntesis del $\text{NiO}(\text{OH})$ en el artículo de Junqing Pan³⁹, donde el Ni^{+2} pasa a Ni^{+3} en vez de a Ni^{+4} :

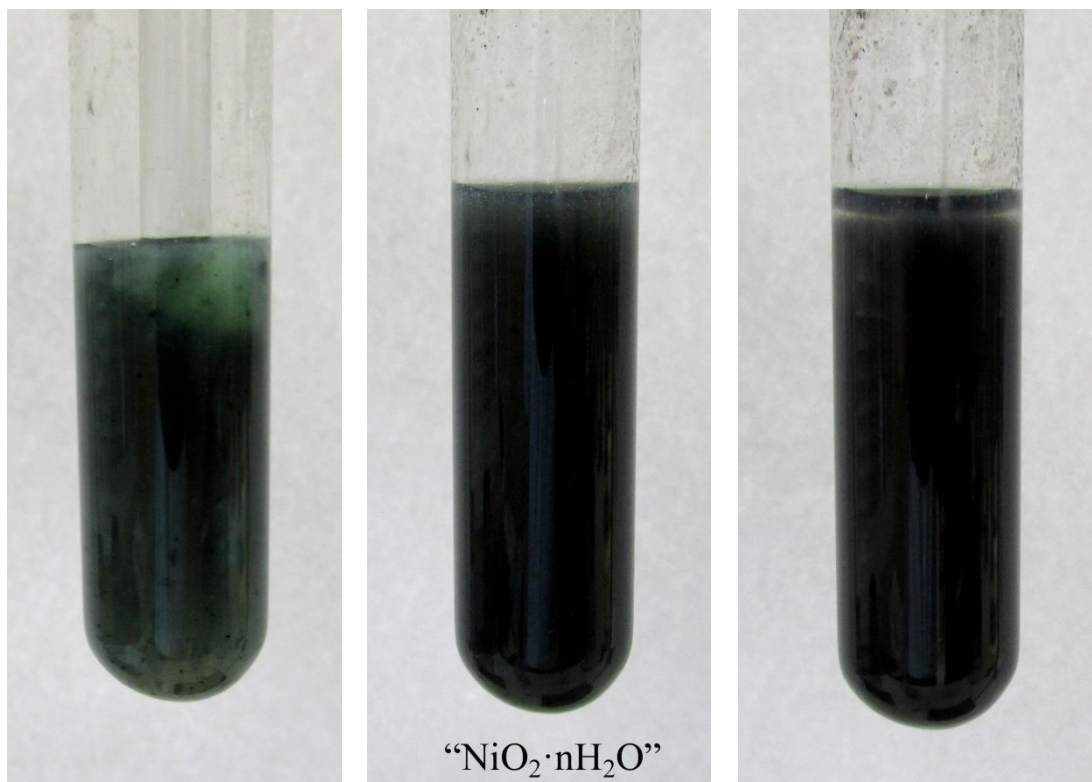
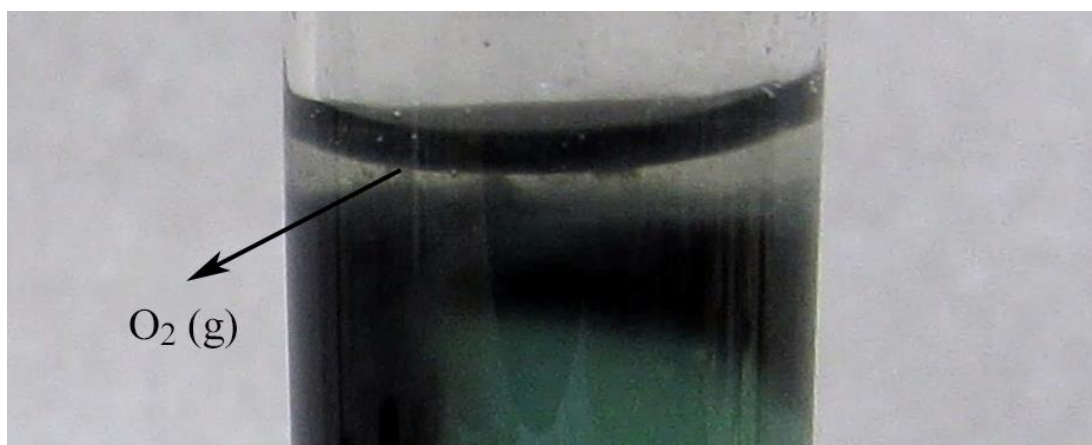
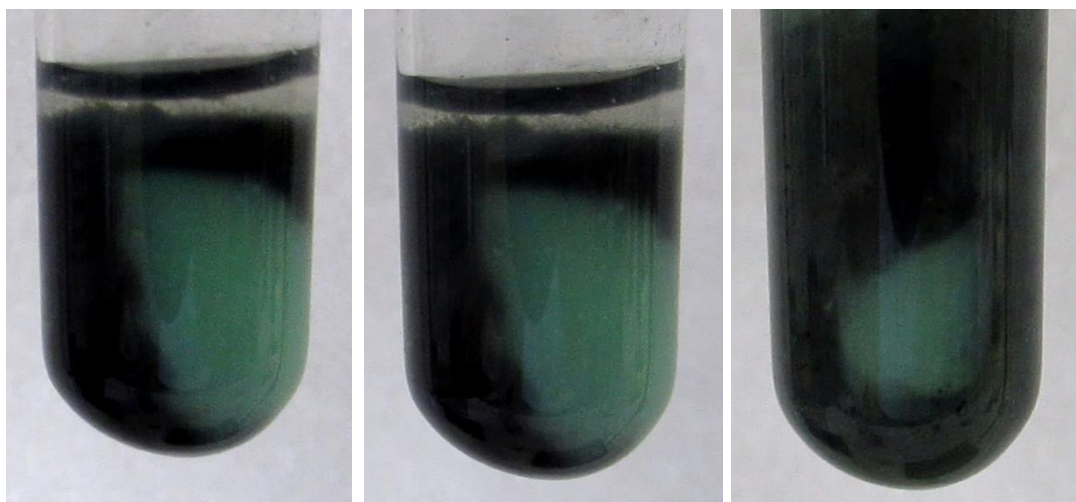


Parece razonable pensar que como indican algunos artículos, el NiO_2 hidratado se descompone en $\text{NiO}(\text{OH})$, y probablemente también en una mezcla de otros óxidos superficiales tipo Ni_2O_3 y Ni_3O_4 . Sin embargo, siguiendo la asunción previa asumiré que el resultado del experimento es NiO_2 que se descompone en Ni_3O_4 y parcialmente en Ni_2O_3 .

Vemos las imágenes correspondientes a la adición de una disolución de NaClO al precipitado de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que está en un medio alcalino:



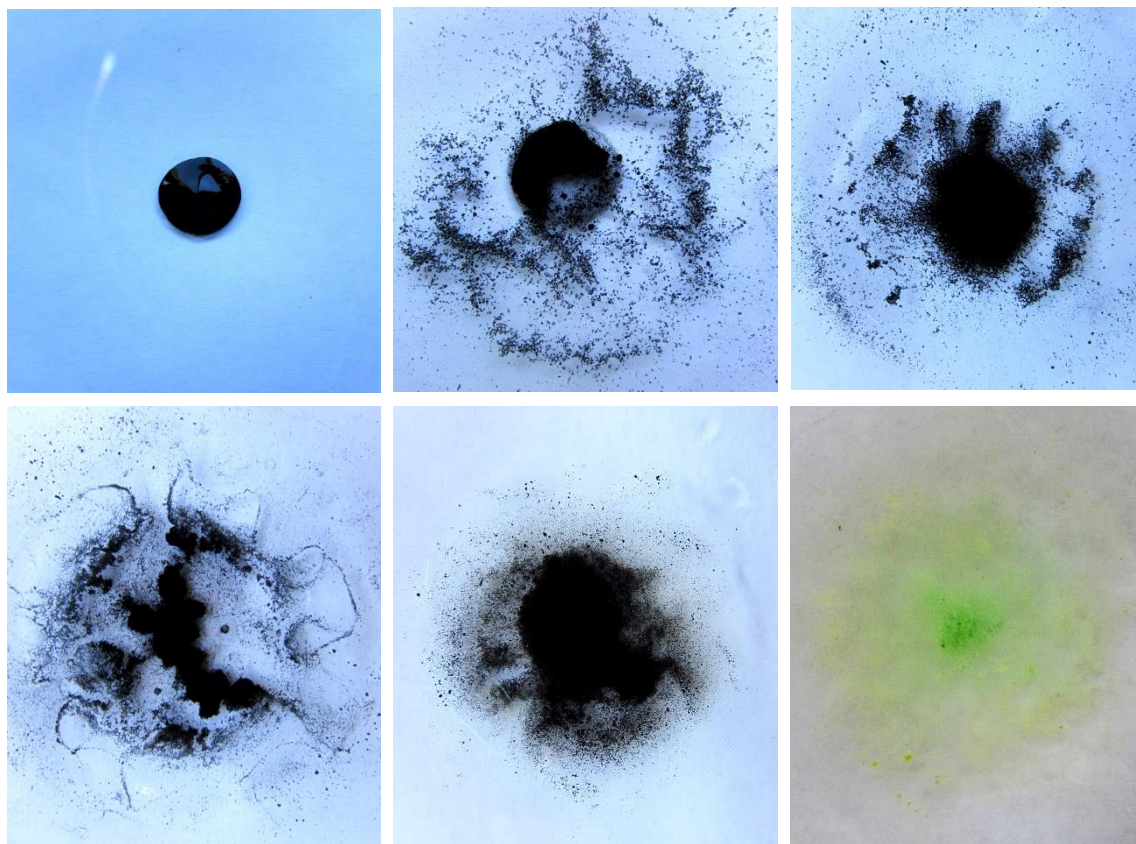
³⁹ Pan, J., Sun, Y., Wan, P., Wang, Z., Liu, X. op.cit. p. 858.



d) Reducimos los compuestos anteriores a NiO con acetona

Gracias al artículo⁴⁰ de Mohammad Kooti y Mehdi Jorfi he realizado uno de los experimentos que más me ha sorprendido en los últimos años. Se trata de la reducción de Ni_3O_4 y de Ni_2O_3 de color negro a NiO de color verde, es decir de Ni^{+3} a Ni^{+2} , aunque por el aspecto se parece más a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que a NiO. Para ello se emplea acetona, que se aplica sobre la mezcla filtrada y lavada con agua destilada de los compuestos de Ni^{+3} . Con el paso de las horas (porque no he calentado) nos deja como residuo el NiO verde amarillento. En el artículo de referencia emplean NiO_2 pero como he intentado evidenciar en este artículo a partir de la información que ofrecen los textos de referencia, se trata del mismo compuesto que estoy empleando yo. Según el artículo la acetona se reduce a acetilacetato, pero no escribiré la reacción porque no veo claro el proceso que debe conllevar una condensación.

A continuación pongo algunas imágenes de la reacción partiendo de un poco de la mezcla de Ni_3O_4 y de Ni_2O_3 sobre la que se añade la acetona y se deja reaccionar durante un día. La diferencia de color entre las imágenes no sólo se debe a que las cinco primeras son del día anterior, sino a que están hechas a la luz directa de la ventana. Mientras que la sexta imagen, con el NiO de color verde, está hecha al día siguiente en el interior del laboratorio, bajo la luz de los fluorescentes:



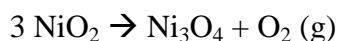
⁴⁰ Kooti, M., Jorfi, M. op.cit.

e) Óxido mixto de níquel (II) y níquel (III)

En el caso del Ni_3O_4 tenemos un $\text{NiO}\cdot\text{Ni}_2\text{O}_3$ por lo que básicamente tenemos el mismo compuesto de antes de considerar Ni_2O_3 como un caso particular del NiO no estequiométrico. Sin embargo en la mayor parte de la bibliografía aparece como un compuesto diferenciado, por lo que yo voy a considerarlo aquí de la misma manera, aunque sea un mero formalismo. El Ni_3O_4 no existe como sustancia aislable⁴¹ sino que sólo aparece como óxido superficial vinculado al NiO no estequiométrico, acompañando por tanto al Ni_2O_3 , por lo que no nos interesa demasiado. En este sentido Ni_2O_3 y Ni_3O_4 no pueden ser obtenidos de forma pura⁴², algo que es congruente con lo anterior.

Como no podía ser de otra manera el Ni_3O_4 es de color negro o negro parduzco⁴³ y suele darse en su forma hidratada⁴⁴ $\text{Ni}_3\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aunque se deshidrata a partir de los 140°C ; con estructura cristalina ortorrómbica que permite diferenciarlo al menos del Ni_2O_3 cuyo sistema es hexagonal. En la misma referencia se señala que es muy difícil de reducir una vez que se ha formado, algo que contrasta con las indicaciones de otros manuales donde se dice claramente que reacciona lentamente en agua desprendiendo oxígeno y reduciéndose a Ni^{+2} (Burriel, p. 669) o que es un oxidante fuerte (Rich, p. 1505).

Según F. Burriel (p.670) podemos obtener Ni_3O_4 en combinación con Ni_2O_3 por descomposición del NiO_2 que hemos obtenido previamente y que se descompone en agua emitiendo O_2 (g). Reacciones posibles, sin contar con la hidratación del NiO_2 serían estas:



Al formarse el $\text{NiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ el color es negro sin ningún matiz marrón y apenas se forma comienza a emitir burbujas que he comprobado avivan una llama en la boca del tubo de ensayo, por lo que se acomoda bien a lo que indican los textos. En apenas unos diez minutos el color cambia ostensiblemente y se hace mucho más oscuro, definido y adquiere un tono marrón muy oscuro que se aprecia en algunas marcas que deja el precipitado sobre el vidrio al descender por gravedad. Precisamente el Ni_3O_4 se ha descrito como negro parduzco por lo que yo voy a considerar que aquí tenemos este compuesto, que formaría parte de la mezcla esperable de descomposición en la que encontramos Ni_2O_3 y Ni_3O_4 . A pesar de que el proceso químico que se aprecia en el laboratorio tiene bastante coherencia con el análisis teórico que he descrito, recuerdo que los compuestos $\text{NiO}(\text{OH})$, Ni_2O_3 , Ni_3O_4 , NiO_2 y NiO no estequiométrico son todos

⁴¹ Nalwa, H.S. (2002). Handbook of Thin Film Materials. San Diego, Estados Unidos: Academic press, p. 549.

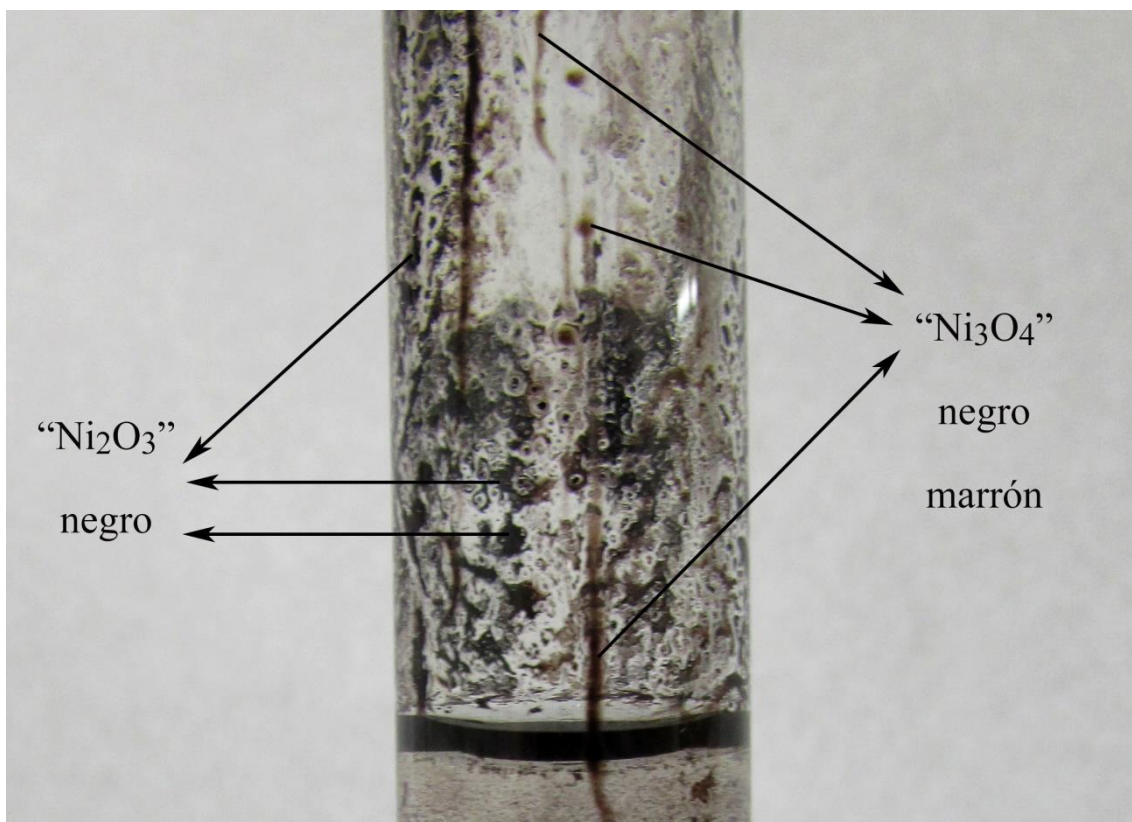
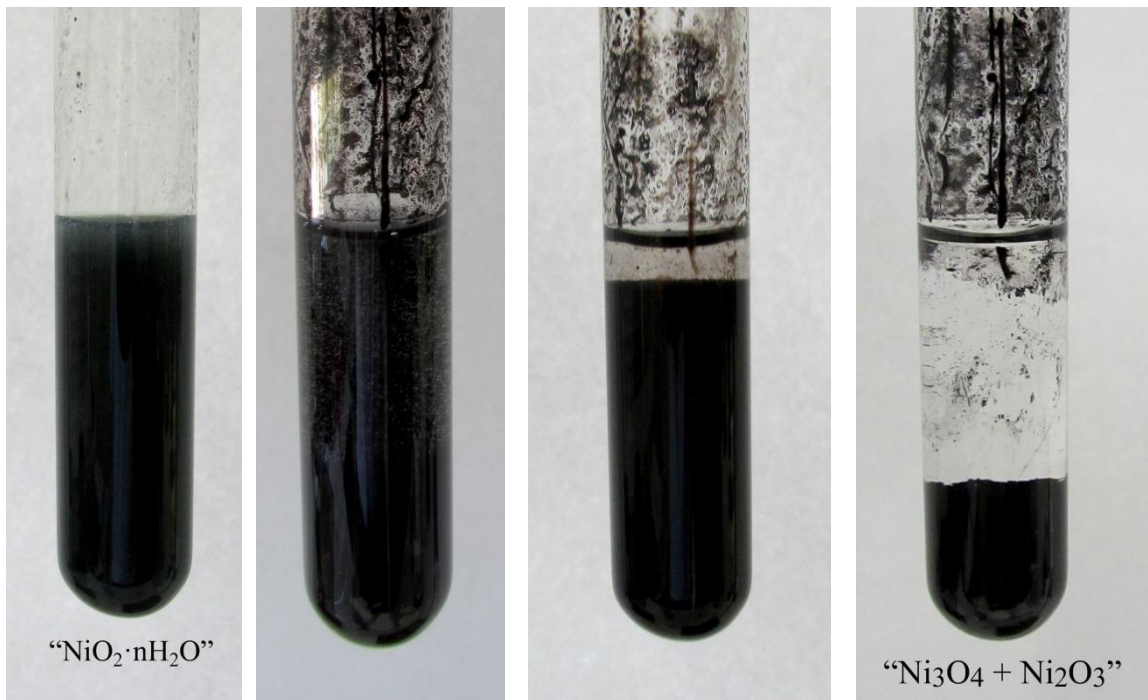
⁴² Wiberg, E. op.cit. p. 1505.

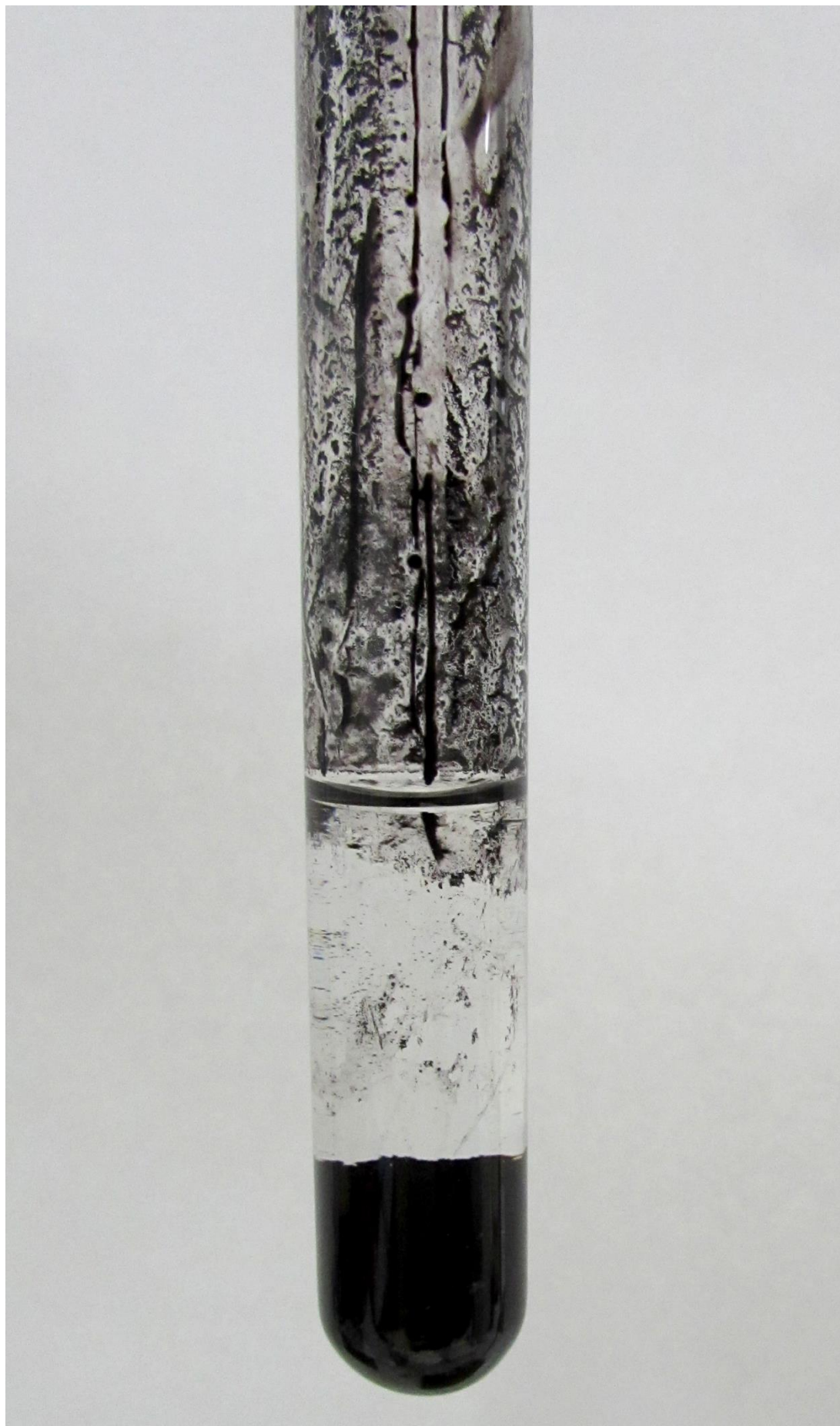
⁴³ Burriel, F. op.cit. p. 669.

⁴⁴ Karimihaghighi, R. op.cit. p. 38.

negros. Con un NiO_2 inestable, Ni_2O_3 y Ni_3O_4 no bien caracterizados, y en todo caso no separables, y un más que posible NiO no estequiométrico como producto de mayor estabilidad y bien caracterizado, es difícil afirmar que estamos ante Ni_3O_4 o ante una mezcla de Ni_2O_3 y Ni_3O_4 sin hacer mención a la compleja realidad.

Veamos las imágenes, que son una sucesión de la descomposición del NiO_2 ya obtenido y que se descompone rápidamente ante la vista:



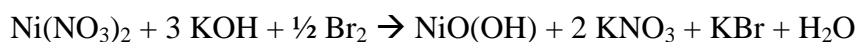


f) Óxido-hidróxido de níquel (III)

El NiO(OH) es un compuesto bien establecido de Ni⁺³ de color negro y que existe en dos fases β-NiO(OH) y γ-NiO(OH) cuyas diferencias estructurales se conocen bien⁴⁵. Según el texto de E. Wiberg⁴⁶ la obtención de NiO(OH) se produce por la oxidación del Ni⁺² en medio básico, pero utilizando BrO⁻¹ para que la oxidación sea de Ni⁺² a Ni⁺³ en vez de ClO⁻¹ que llevaría el Ni⁺² a Ni⁺⁴ formando NiO₂·nH₂O inestable en agua que se descompone, como ya hemos visto antes. A pesar de esta distinción que se hace en este manual de referencia, hemos visto que la reacción con hipocloritos da NiO(OH) según otras investigaciones. Es muy probable que el poder oxidante del ClO⁻¹ dependa de la concentración y del pH y que como consecuencia, a veces oxide al Ni⁺² a Ni⁺³ y otras, en cambio, lo lleve a Ni⁺⁴. Es una forma de salvar las incongruencias que encuentro al analizar este tema concreto, otra manera es asumir sin más que se está produciendo uno u otro producto, al no ser capaces de distinguir la naturaleza química del producto.

Este compuesto se usa habitualmente en las pilas de níquel-hierro, donde se reduce a Ni⁺² de manera reversible, permitiendo la construcción de baterías con descarga y carga viable que construiré en este mismo artículo dado su interés pedagógico⁴⁷.

La síntesis del NiO(OH) que voy a seguir se basa en la oxidación moderada del Ni⁺² que se logra gracias al uso del bromo, según se muestra en el libro de G. Brauer, donde la reacción propuesta es⁴⁸:



No obstante yo no voy a emplear directamente Br₂ sino que, tal y como he visto en algunos vídeos, haré que se genere el Br₂ específicamente a partir de otros compuestos, aprovechando que el Br₂ líquido es más soluble en disolventes apolares para recogerlo y posteriormente mezclar la disolución orgánica con la mezcla alcalina donde está el Ni(OH)₂ y sacudiendo de manera que se vaya produciendo el NiO(OH) por contacto entre las fases inmiscibles⁴⁹.

1) Elaboración del Br₂ (l)

Debido a que el Br₂ líquido es tóxico y difícil de almacenar, salvo que esté en ampollas de vidrio selladas que hay que romper y usar por completo, al no ser fácil de almacenar, se prefiere oxidar el Br⁻¹ a Br₂ con H₂O₂.

⁴⁵ Karimihaghighi, R. op.cit. p. 39.

⁴⁶ Wiberg, E. op.cit. p. 1505.

⁴⁷ El ciclo se analiza perfectamente en este artículo:

Hall, D.S., Lockwood, D.J., Bock, C., MacDougall, B.R. Op.cit.

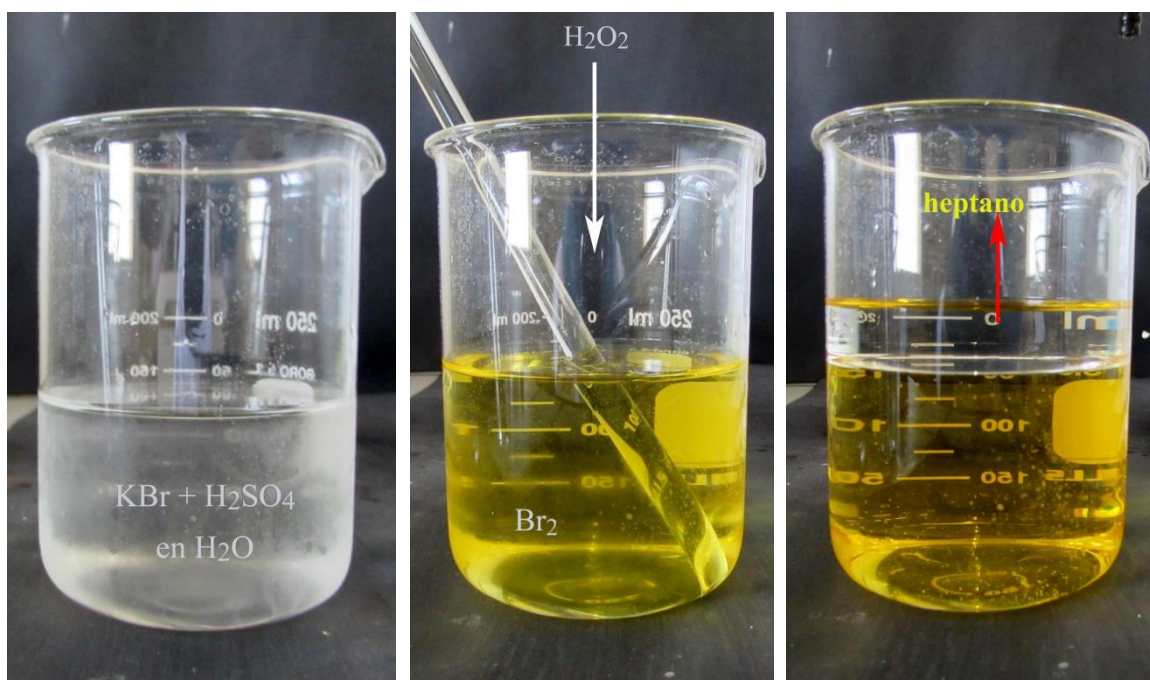
⁴⁸ Brauer, G. (ed.). (1963). Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. Volumen 1. Nueva York, EEUU: Academic Press, p. 1549.

⁴⁹ Un experimento parecido y muy interesante se ve en el canal de Youtube *Colorful Chemistry*: <https://www.youtube.com/watch?v=6Ae1NffosyM>

La reacción es la siguiente⁵⁰:



A KBr disuelto en agua destilada se le añade ácido para que el equilibrio se desplace cuantitativamente a la derecha cuando el H_2O_2 oxide al Br^{-1} . Si una vez que se ha formado el Br_2 le añadimos heptano a baja temperatura (en mi caso a unos 4°C) el bromo pasa de la disolución ácida al disolvente orgánico, en el que es mucho más soluble⁵¹. El heptano debe estar frío porque el bromo reacciona vía radicales libres halogenando a la molécula de heptano⁵², de ahí que tras la extracción, la reacción del Br_2 con el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ debe llevarse a cabo sin demora.



Para utilizar el Br_2 lo separaré de la mezcla acuosa por medio de un embudo de decantación. Como no tengo que extraerlo todo porque sólo necesito un poco de dibromo, no esperaré a que la disolución acuosa se quede completamente incolora. Lo mejor es echar la mezcla con las dos fases en un embudo de decantación y agitar ahí con fuerza tapando la boca del embudo, con cuidado de la posible salida de gases si se añade agua oxigenada en exceso. El Br_2 va pasando lentamente de una fase a la otra, pero el proceso es bastante más lento de lo que esperaba y hay que agitar con vigor una y otra vez para que el halógeno se recoja lentamente en el heptano. A continuación podemos ver imágenes de la separación, que tras separar me permite obtener heptano con una gran cantidad del dibromo disuelto.

⁵⁰ Bray, W.C., Livingston, R.S. (1923). The catalytic decomposition of Hydrogen Peroxide in a Bromine-Bromide solution, and a study of the steady state. J. Am. Chem. Soc. 45, 5, pp: 1251-1271, p. 1251.

⁵¹ Burriel, F. op.cit. p. 891.

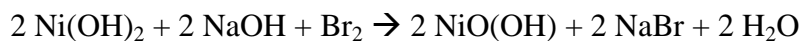
⁵² Deck, E., Deck, C. (1989). Bromination of a hydrocarbon. J. Chem. Educ., 66, 1, p. 75.



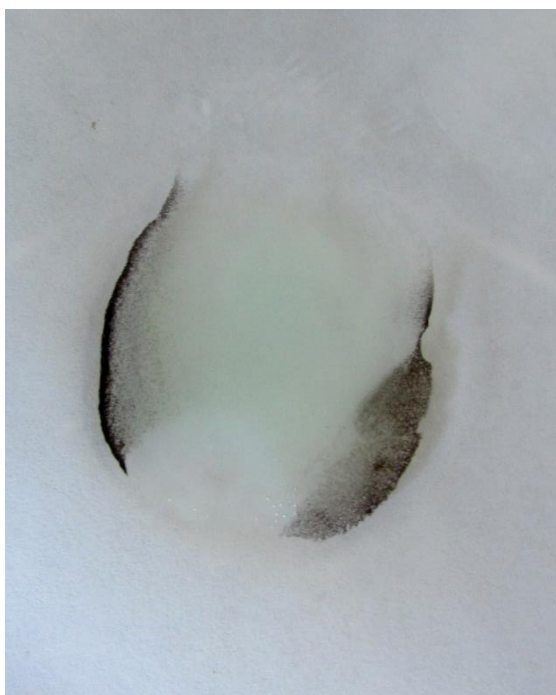
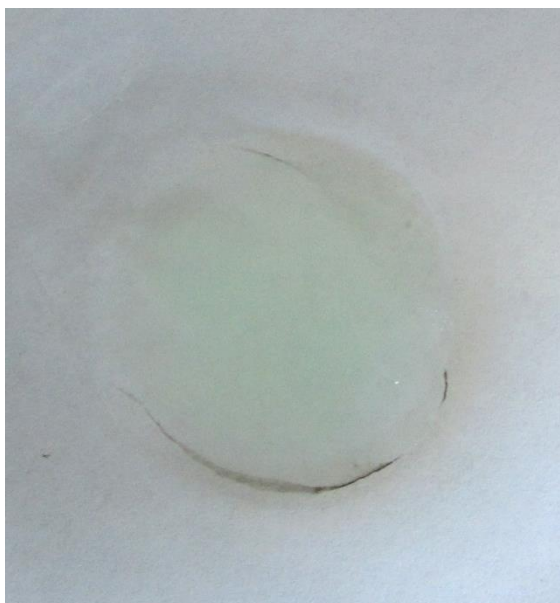
2) Reacción del Br_2 con el $\text{Ni}(\text{OH})_2$

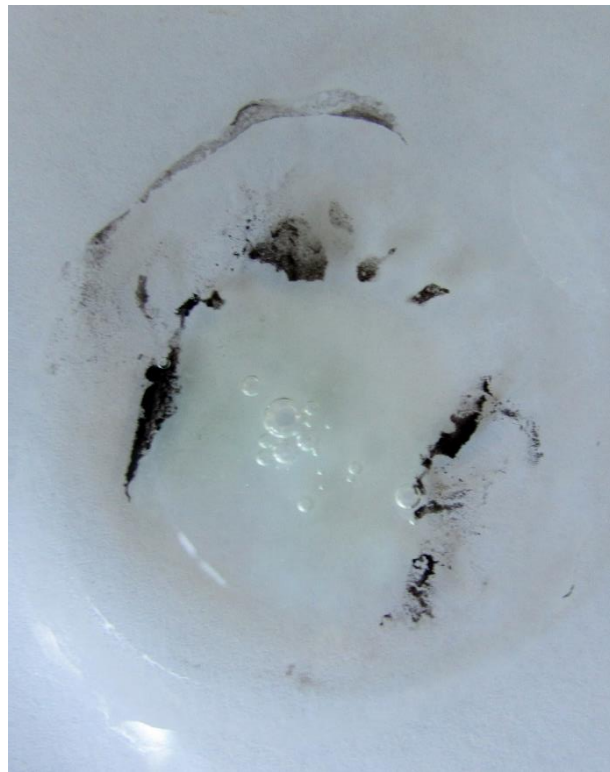
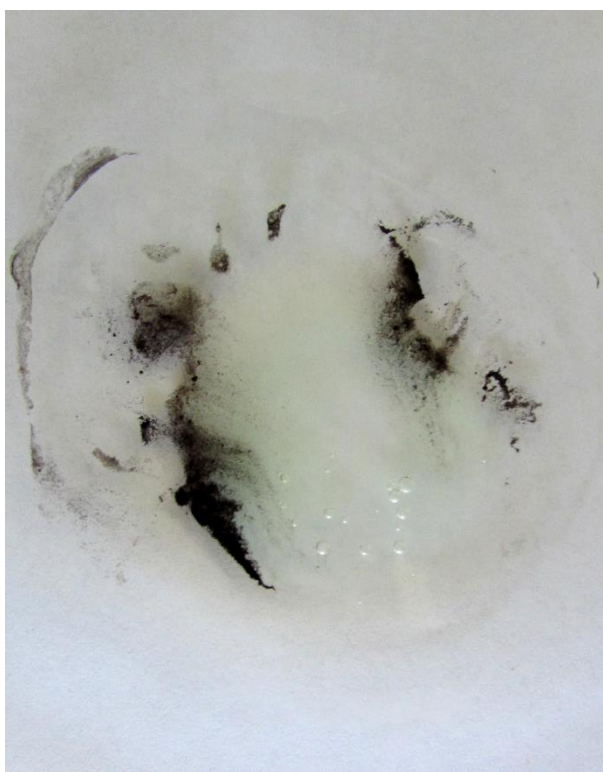
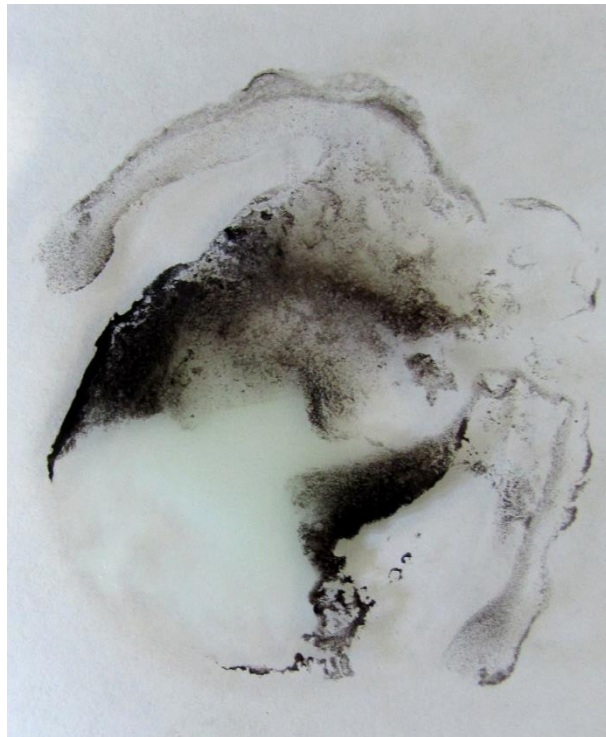
Al mezclar el Br_2 con el Ni^{+2} se produce la oxidación del catión a Ni^{+3} y la reducción del Br_2 a Br^{-1} . En el manual de Brauer se parte de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ pero como se le añade KOH lo que se forma realmente es $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que va a ser el compuesto que yo voy a usar como sustancia de partida.

La reacción por tanto se puede escribir de forma diferente, aunque es análoga a la anterior:



Para realizarla he puesto Ni(OH)_2 precipitado en disolución alcalina en un vidrio de reloj y le he añadido unas gotas de Br_2 (l) que está mezclado con el heptano. La reacción se desarrolla con cierta lentitud y aparece el color negro correspondiente al compuesto de Ni^{+3} que no obstante se decolora a medida que pasa el tiempo, como si se redujese nuevamente a Ni^{+2} , aunque como ejemplo para este apartado funciona bastante bien. Vemos las imágenes:

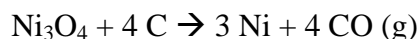
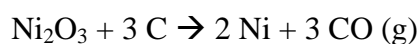
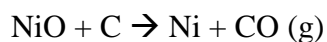




Al final, conforme va pasando el tiempo, el color negro va desapareciendo y la mezcla queda incolora, sin que se aprecie ningún precipitado en su interior, aunque parece haberse formado una especie de coloide gelatinoso, probablemente a partir del heptano, que en diferentes experimentos parece polimerizar de alguna forma.

G) REDUCCIÓN A NÍQUEL

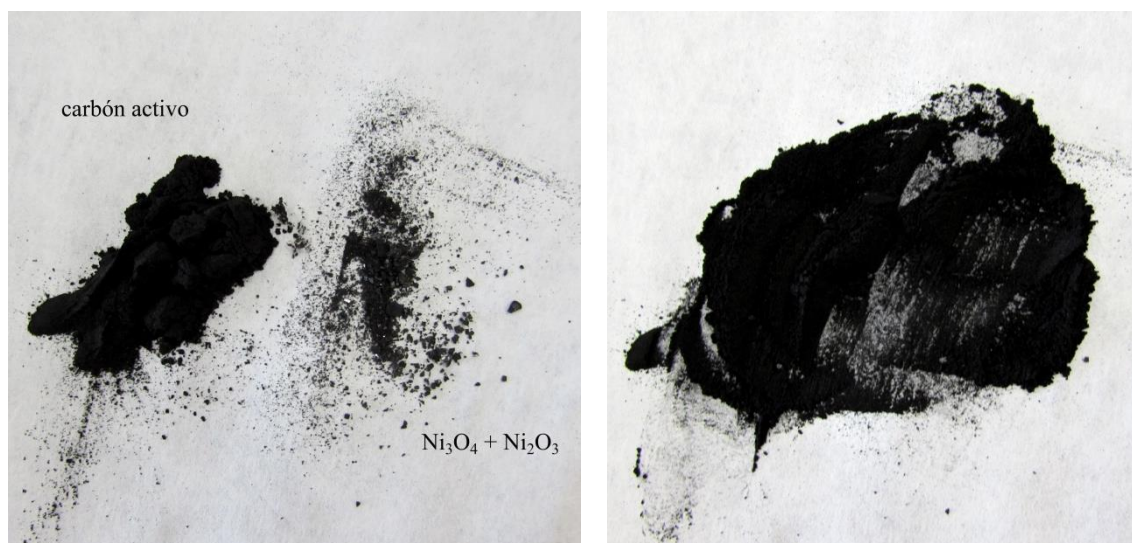
Para reducir el NiO o los diferentes óxidos de níquel a Ni⁰ se puede quemar a la llama de gas butano una mezcla de carbón activo, que hace de reductor, y del compuesto de níquel. La reacción global que se produce, en el caso de ser NiO, es la siguiente⁵³:



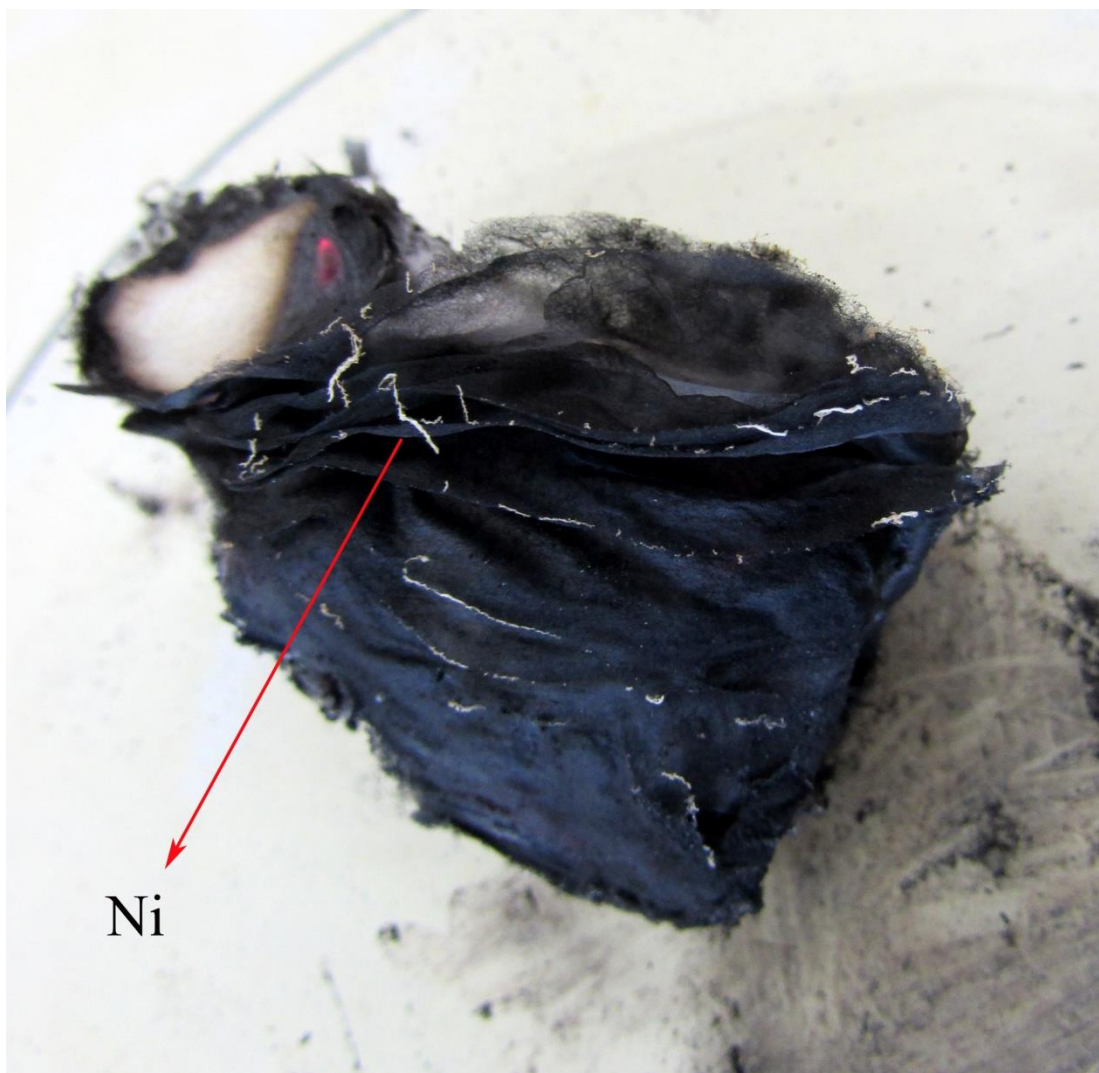
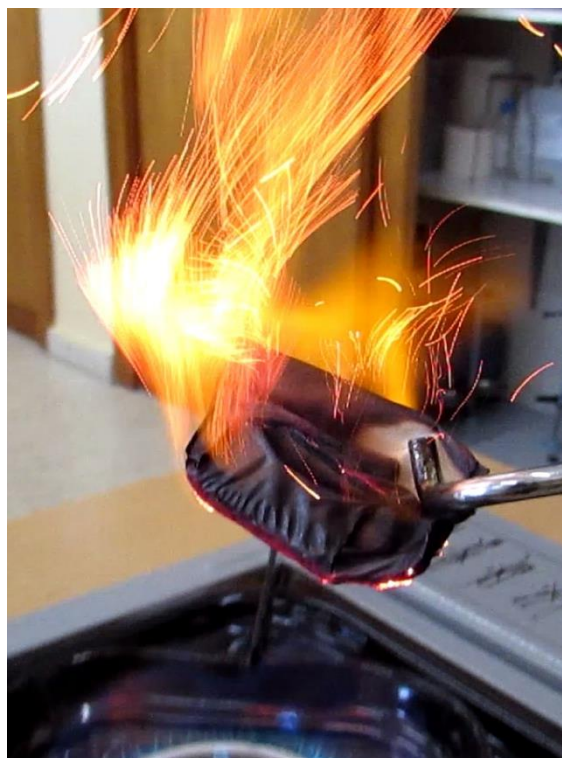
En mi experimento voy a añadir a la mezcla de Ni₃O₄ y Ni₂O₃ obtenida anteriormente y que he filtrado y dejado secar, carbón activo en exceso, colocando el conjunto en un papel de filtro. Después lo quemaré por medio de una llama de butano hasta comprobar si se ha formado el metal de níquel, que se verá en forma de hebras en la estructura del papel de filtro, que suele mantener la forma a pesar del fuego, al menos durante los primeros minutos de exposición. Recomiendo hacer el experimento bien en la vitrina bien en un lugar con buena ventilación y usar una pequeña cantidad de óxidos de níquel, porque se desprende CO (g) que puede ser perjudicial incluso en cantidades pequeñas.

Las hebras de níquel metálico se aprecian muy bien sobre los restos de papel a medida que se quema el material. Tras el experimento repetí la prueba sin usar los óxidos de níquel, sólo el carbón activo y el papel de filtro, y no aparecieron las hebras de color plateado, por lo que considero que el resultado fue correcto.

Muestro aquí una serie de imágenes del proceso:



⁵³ Alizadeh, R., Jamshidi, E., Ale-Ebrahim, H. (2007). Kinetic Study of Nickel Oxide Reduction by Methane. Chem. Eng. Technol., 20, 8, pp: 1123-1128.





Por último, para cerciorarme del todo pasé un imán por debajo del vidrio de reloj donde había depositado las cenizas y pude ver cómo el polvo de níquel (de color negro) que se había formado seguía al imán en cada movimiento.

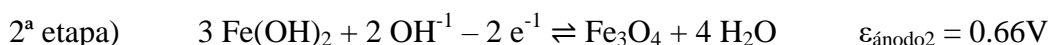
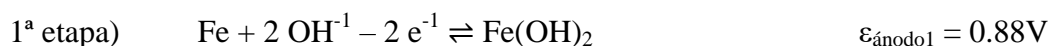
H) PILA DE NÍQUEL-HIERRO

La batería de níquel-hierro que voy a construir en este apartado se basa en la mítica batería de Edison que tiene grandes ventajas⁵⁴, entre las que se encuentran el poderse cargar y descargar innumerables veces, tener un ciclo vital muy largo de hasta 25 años sin deterioro, así como el empleo de materiales que no dañan en exceso el medio ambiente, entre otras. No obstante, como bien indica la referencia anterior, tiene inconvenientes, como el progresivo pasivado del electrodo de hierro y la emisión de H₂ (g) a medida que transcurre la carga.

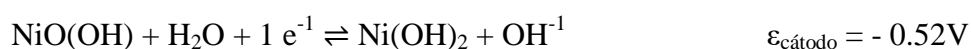
Desde el punto de vista de la utilidad para el aprendizaje de nuestro alumnado tiene el atractivo de ser una batería recargable, lo que la acerca a los modelos de baterías que hoy en día se emplean en móviles, portátiles y otros aparatos que manejamos asiduamente. Para mayor información acerca de las características de esta batería recomiendo leer con tranquilidad el concienzudo artículo de J.M.E. Abarro, que difícilmente puede ser más completo.

La estructura de la pila está formada por dos electrodos en los que se dan las reacciones de oxidación y de reducción. En el funcionamiento de la batería como fuente de alimentación, es decir en el proceso de descarga, el funcionamiento es el de una pila y el ánodo de hierro es el negativo donde se produce en una primera etapa la oxidación y el Fe⁰ pasa a Fe⁺², que en una segunda etapa se oxida a Fe⁺³ formando el óxido mixto Fe₃O₄. En el electrodo positivo se da la reducción y el NiO(OH) se convierte en Ni(OH)₂ con el Ni⁺³ que pasa a Ni⁺². Cuando el dispositivo se está cargando el positivo y el negativo se intercambian, por lo que las reacciones se invierten y el potencial de la redox sale negativo, así que hay que usar un generador de corriente externo para que funcione.

Reacciones⁵⁵ anódicas principales (no considero otras que implican la formación de FeO(OH) y de Fe₂O₃ que se pueden ver en el artículo de J.M.E. Abarro):



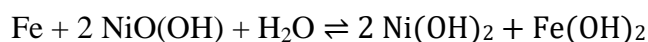
Reacción catódica, que es la misma para las dos etapas anteriores:



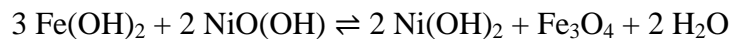
⁵⁴ Abarro, J.M.E.; Gavan, J.N.L.; Loresca, D.E.D.; Ortega, M.A.A.; Esparcia, E.A., Jr.; Paraggua, J.A.D.R. (2023). A Tale of Nickel-Iron Batteries: Its Resurgence in the Age of Modern Batteries. *Batteries*, 9, 383.

⁵⁵ Todas las reacciones las he tomado de la referencia Abarro, J.M.E. et al. Op.cit.

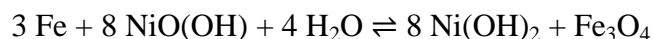
La reacción del global correspondiente a la primera etapa es:



La reacción de global correspondiente a la segunda etapa es:



La reacción considerando ambas etapas quedará:



$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{cátodo}} + \varepsilon_{\text{ánodo}} = 0.88 + 0.66 - 0.52 = 1.02\text{V}$$

El potencial habitual de esta pila, considerando todas las reacciones que se producen, tanto las principales como las colaterales es de 1.2V mientras que el potencial de carga debe elevarse hasta un sobrepotencial de 1.67V para que sea eficiente⁵⁶.

A) Sin puente salino:

Para realizar esta práctica se pueden seguir los consejos que se dan en el artículo de W. Noon⁵⁷ que describe de forma muy amena cómo construye la pila Edison. A priori podría de partir, como él mismo indica, de Ni(OH)₂ y de Fe₃O₄ (que es FeO·Fe₂O₃) de manera que el Ni⁺² pasara a Ni⁺³ y el Fe⁺³ a Fe⁺² al cargar la pila. Sin embargo, de forma práctica dice que fabrica un electrodo de NiO(OH) y el otro a partir de óxidos de hierro (señala Fe₃O₄ pero no lo especifica con claridad), que generaría corriente desde el primer momento. Los colores de sus electrodos tampoco explicitan el óxido, pero probablemente se trate de una mezcla con contenido en FeO. El autor indica que un diseño totalmente artesano de una de estas pilas podría tener una vida útil indefinida, por lo que podría considerarse seriamente como proyecto para almacenar la energía eléctrica obtenida a partir de paneles solares. La idea es interesante aunque hay que tener en cuenta el carácter tóxico y particularmente cancerígeno de los compuestos de níquel⁵⁸ si se va a estar en contacto continuo con el metal, no de forma esporádica como es el caso de un experimento concreto. W. Noon en su trabajo parte de NiO(OH) en vez de Ni(OH)₂ como material para fabricar el electrodo e indica que trabajar con NiO(OH) es más fácil y barato que hacerlo con Ni(OH)₂, lo cual es cierto, aunque teniendo en cuenta las cantidades que se emplean en un laboratorio, la única diferencia de interés para nosotros sería la facilidad con la que se aplica sobre el soporte del electrodo, y en esto creo que el NiO(OH) es el más adecuado.

⁵⁶ VVAA.(1914). Manual of Storage Battery Practice, compiled by The Committee on Electric Storage Batteries of the Association of Edison Illuminating Companies.

⁵⁷ Noon, W. (2012). The Edison Cell. Nuts and Volts, revista de Febrero 2012, pp: 38-39, aunque la edición online amplificada está más ilustrada:

https://www.nutsvolts.com/magazine/article/february2012_Noon

⁵⁸ Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M.S., Catalano, A. (2020). Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17, 3, p: 679.

Este es el modelo más habitual en el mercado, debido a su compacidad y a la facilidad con la que se pueden agrupar pilas individuales hasta alcanzar potenciales bastante altos.

B) Con puente salino:

Sin embargo a mí me interesa más constatar los procesos en el laboratorio, y para ello creo que conviene evitar que haya una disolución alcalina común en la que se sumerjan los electrodos. Me parece más atractivo colocar los electrodos por separado y poner un puente salino para apreciar así los cambios de color que se van produciendo en cada electrodo (en la disolución donde está el electrodo) durante los procesos de carga y descarga. De hecho mi objetivo es simplemente medir el potencial máximo que se produce durante la descarga y, tras dejar descargarse la pila por completo, invertir la polaridad de los electrodos, cargando la pila con una diferencia de potencial de unos 2V, hasta que la batería se cargue por completo. Entonces volver a medir el potencial de descarga para comprobar que el proceso es reversible. En este sentido no me interesa en absoluto la durabilidad de la pila, dado que el objetivo de la experiencia es que el alumnado pueda comprobar la viabilidad del proceso y aprenda la base química general que subyace en los procesos de carga y descarga del móvil, aunque sean otras reacciones químicas las que están involucradas.

a) Polo negativo de la pila:

Para hacer la batería propongo disolver en un vaso de precipitados unos dos gramos de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en unos 150 mL de agua destilada, lo que nos da una disolución de unos 0.05 M. Es importante que el pH no sea alcalino, porque en medio básico el Fe^{+2} se oxida rápidamente a Fe^{+3} por el oxígeno disuelto, lo que limita la descarga deseada para la pila. De hecho, partiendo de un pH básico en este electrodo, la pila no genera corriente, tal y como he comprobado. Como electrodo emplearé una barrita de hierro que irá conectada al polímetro para medir el potencial y que durante el proceso de descarga será el polo negativo, dándose en el electrodo la oxidación. Para recordar estas cuestiones acerca del signo y del proceso redox correspondiente, suelo decir a mis alumnos que se aplica la “regla del pan” (en las Pilas el Ánodo es el Negativo) y la regla de “vocal con vocal-consonante con consonante” (Ánodo con Óxidación y Cátodo con Reducción). En la electrolisis de carga el signo va al revés.

b) Polo positivo de la pila:

Como yo he obtenido el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a partir de una disolución ácida de Ni^{+2} no sé exactamente cuánto he empleado del compuesto de níquel, pero considerando la pérdida de níquel de la bolita de níquel puro que he usado para obtenerlo, unos 0.5 g, estimo que la cantidad de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que queda, precipitado en forma de gel es de un gramo (sin considerar su hidratación). De cualquier forma no es determinante para nuestro experimento tener las cantidades detalladas.

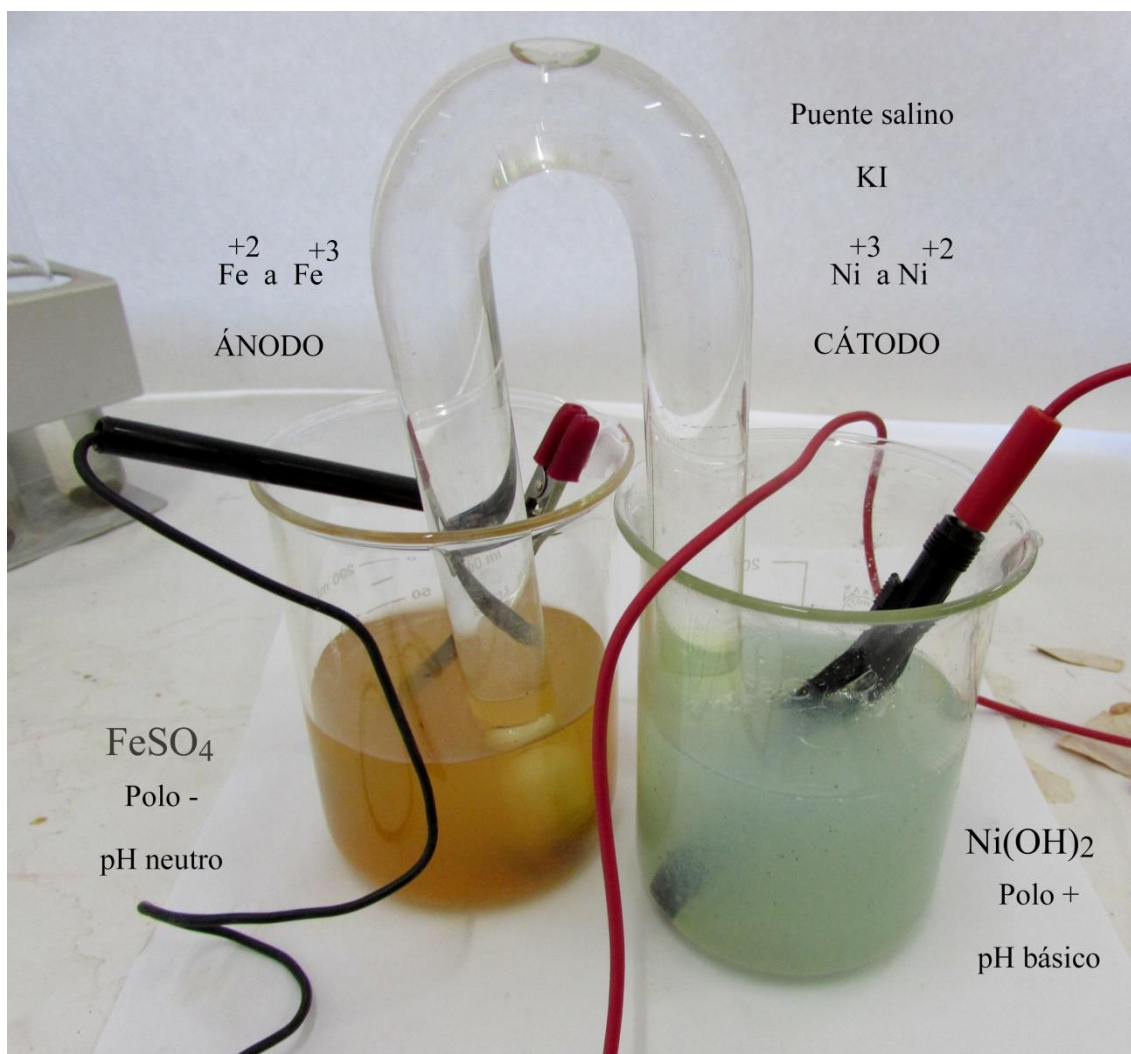
Para formar el Ni(OH)_2 he empleado 150mL de disolución alcalina de NaOH al 20%, empleando como electrodo inerte una barrita de grafito que a su vez he conectado al polímetro.

c) Puente salino:

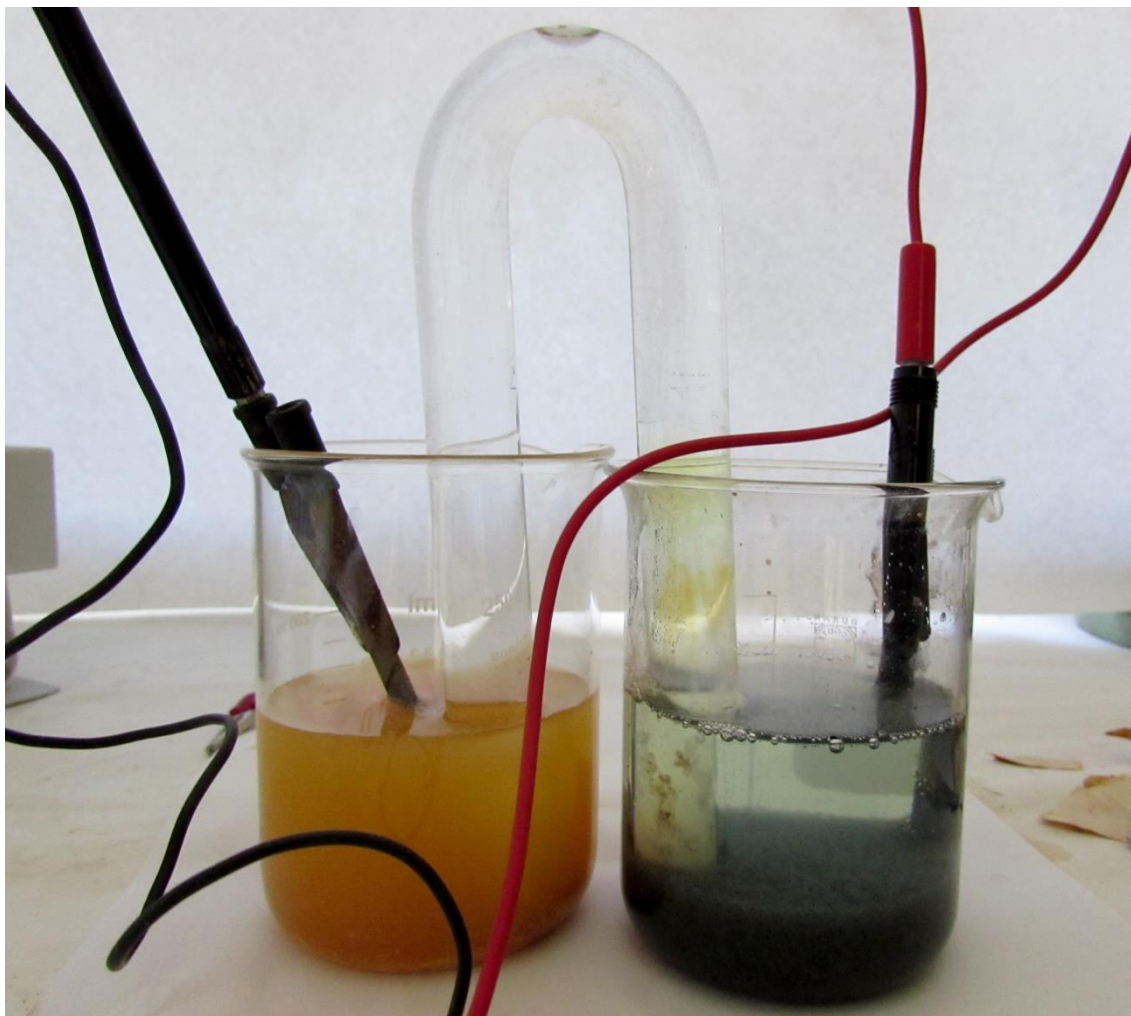
Para hacer la disolución del puente salino he disuelto unos 0,5 g de KI en una cantidad de 50 mL de agua destilada, obteniendo una disolución de 0.06M con la que llenar el tubo en U que introduciré en los recipientes cerrando sus extremos con dos tapones hechos de algodón. La elección del electrolito del puente salino la he hecho por habitualidad, ya que el KI es la sal que se suele usar para ello.

d) Construcción de la pila:

Para que el proceso sea más pedagógico puede ser interesante construir la pila como he indicado, a sabiendas de que no va a funcionar, a causa de que el níquel está como Ni^{+2} y debe estar como Ni^{+3} para que se produzca la reducción en el cátodo. Si se deja todo conectado quedaría de la siguiente forma:



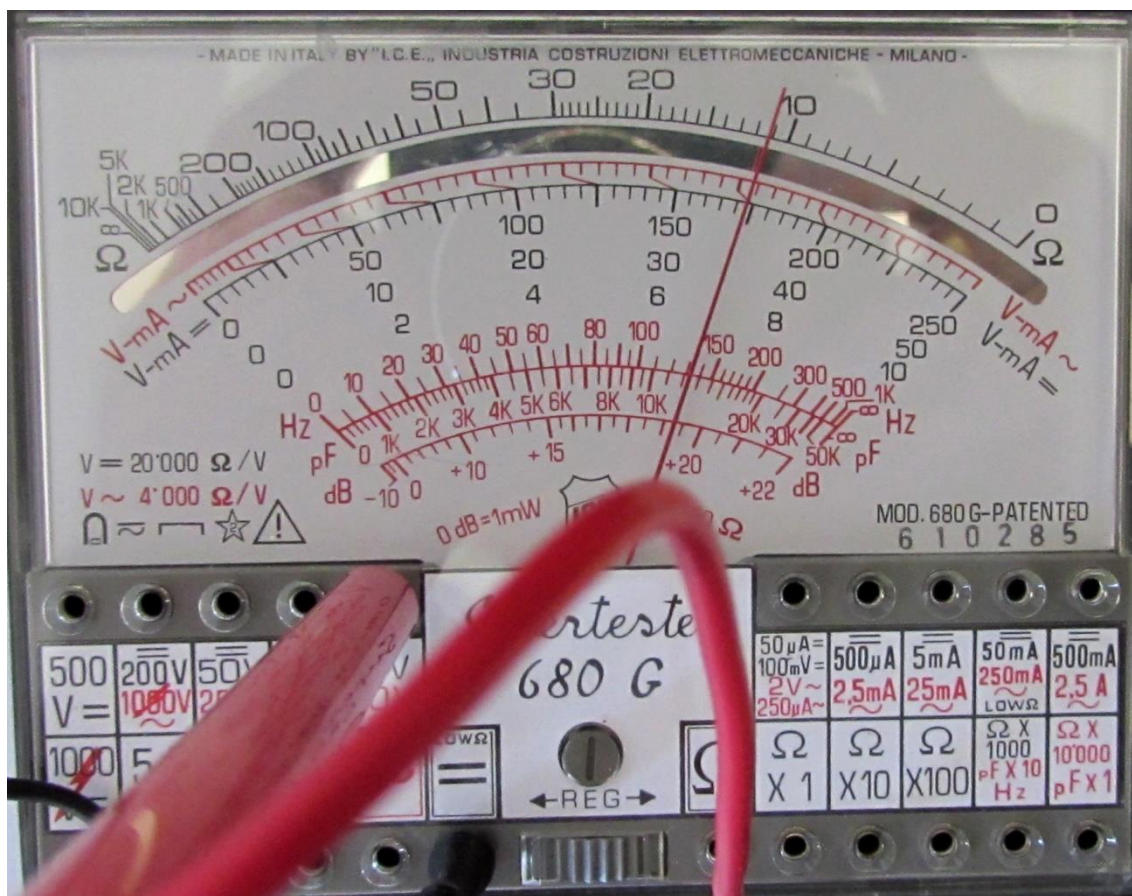
En el voltímetro se ve que no hay corriente y que la diferencia de potencial que se está generando en la pila es cero, como consecuencia de la falta de Ni^{+3} en el cátodo. Por ello basta añadir un poco de disolución acuosa de NaClO para que el Ni^{+2} se oxide a Ni^{+3} , se forme el $\text{NiO}(\text{OH})$ o el NiO_2 (según se use una u otra referencia), y la pila comienza a dar energía perfectamente. La aguja se mueve de forma instantánea tras haber añadido un poco de lejía. El cambio de color en el electrodo del níquel es ostensible tal y como podemos ver en la imagen:



Ahora la pila funciona perfectamente y genera un potencial estable y continuo de 1.4V según el polímetro que estoy usando. Es llamativo que ha pasado un día desde el establecimiento de la pila y la reacción sigue produciéndose de forma continuada, manteniendo el potencial constante, quizás unas décimas más bajo de lo que era al principio. El color del residuo correspondiente al ánodo se ha ido intensificando mientras que el aspecto gelatinoso y el color oscuro del ánodo se ha ido aclarando lentamente. En el brazo del puente salino que está en contacto con el $\text{NiO}(\text{OH})$ se va formando lentamente una sustancia de color amarillenta que nos avisa de que el anión yoduro se está oxidando a I_2 formando el aducto de Lewis I_3^{-1} de color marrón. Para comprobarlo bastará poner en contacto esa sustancia con heptano, una vez terminado el

experimento, y comprobar si el compuesto orgánico se colorea de violeta al romperse el aducto por la mayor solubilidad del yodo en medios orgánicos.

Veamos la medida del potencial en esta pila:



Para determinar el valor del potencial hay que insertar la clavija negra correspondiente al electrodo negativo de la pila (el que está conectado a la barrita de hierro) en la hembrilla inferior marcada con un \ominus , mientras que la clavija positiva debe ir en la hembrilla correspondiente al rango de potenciales que se espera medir, en nuestro caso el que viene como 2V en la etiqueta (porque sabemos que el potencial esperado de la pila es de 1.2V). Para extraer el valor correcto de nuestra medida hay que mirar el valor que mide en el dial que marca de 0 a 10V, en este caso dicho valor es 7 y dividirlo entre 5 según las instrucciones de uso, por lo que el valor del potencial de nuestra pila es de 1.4V. Es lógico dividir entre 5 porque el dial que se usa sirve para medir potenciales entre 0-10 mientras que al usar la hembrilla de 0-2 se usa el dial de 0-10 para lo que debería ser 0-2, por lo que el valor que se mide es cinco veces mayor de lo que le corresponde, de ahí que las instrucciones pidan dividir el valor entre 5.

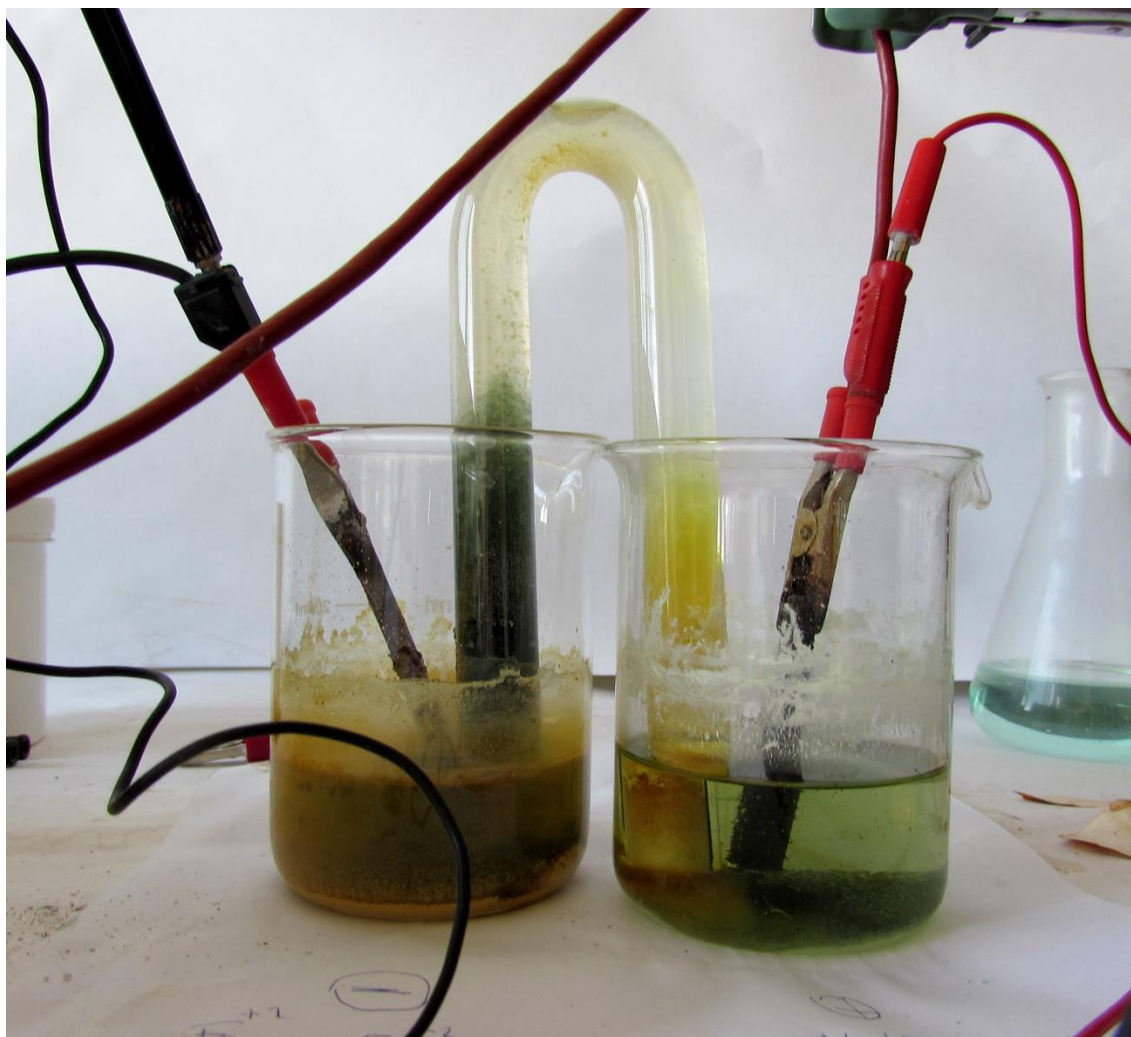
La descarga de la pila más de una semana manteniéndose en el valor de 6.5 lo que nos dejaría un valor funcional de 1.2-1.3V y bajando a la mitad durante otras dos semanas, por lo que decidí cargar la pila sin que se hubiera descargado totalmente. A lo largo del proceso de descarga, el NiO(OH) se fue convirtiendo de una forma muy

evidente en Ni(OH)_2 pasando el precipitado del negro al verde pálido. En cambio, la oxidación del hierro no fue tan evidente aunque obviamente se estaba produciendo a la par. El agua de las disoluciones se ha evaporado en parte con el transcurso del tiempo, por lo que la he repuesto una vez. Se ve que a lo largo de la descarga se ha formado un poco de I_2 en el interior del puente salino, como si el I^- estuviese suministrando electrones al Ni^{+3} a modo de segunda reacción anódica paralela a la oxidación del Fe y del Fe^{+2} que pasan a Fe^{+3} en el ánodo de la pila.



El color negro de la disolución del cátodo de la pila ha ido dando lugar a una disolución perfectamente transparente donde el color claro del hidróxido destaca y contrasta enormemente con el del compuesto de Ni^{+3} facilitando el seguimiento de la reacción.

Para el proceso de carga basta con invertir el sentido de la corriente empleando para ello un generador de corriente continua que en este caso impone una diferencia de potencial de unos 30V. La aparición de un recubrimiento de polvo negro sobre la superficie verde pálida del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ es ostensible tras la primera media hora de carga de la pila, mientras que en el electrodo de hierro se observa el oscurecimiento del medio por la formación de Fe^{+2} y Fe metálico a partir del Fe^{+3} de color rojo.



Al igual que antes, el medio salino se ve afectado probablemente por el deterioro del algodón correspondiente y la formación⁵⁹ del hidróxido de hierro (II) por el carácter neutro (no ácido) de la disolución del puente. El hidróxido insoluble se va extendiendo en la dirección del electrodo de níquel por gradiente de concentraciones, un problema que, en una pila estanca y con una separación adecuada entre celdas electrolíticas, no se presentaría. Apenas unas horas más tarde el color del electrodo de níquel se ha vuelto completamente negro y tras la electrolisis de carga, la pila recupera su funcionalidad, aunque el puente salino haya quedado muy afectado.

⁵⁹ Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J. (2016) .Propuesta para la diferenciación experimental entre óxidos e hidróxidos usando compuestos de hierro. Bórax, 1, 1, p. 28.

CONCLUSIONES

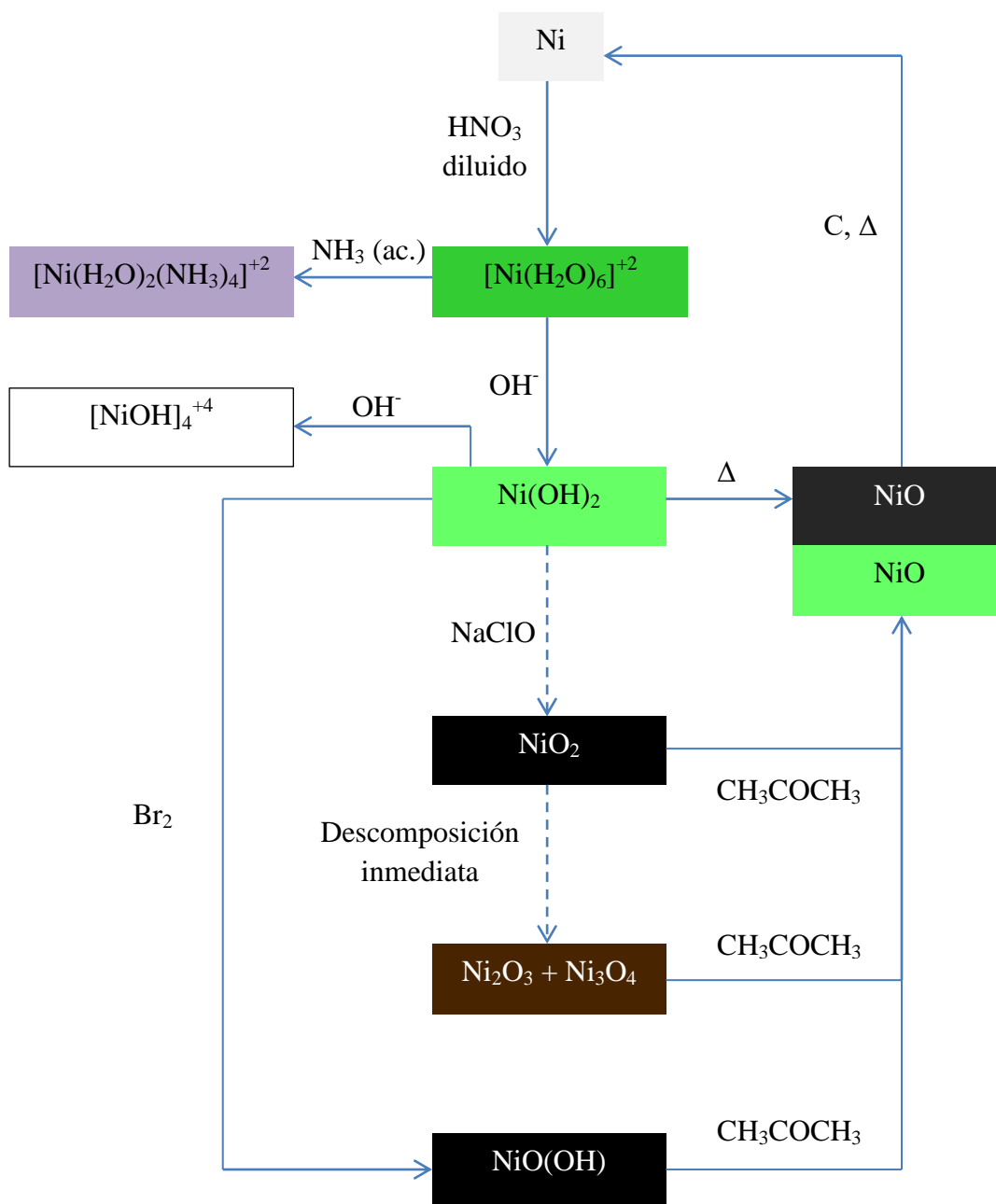
Como todos los metales, el níquel tiene mucho que ofrecer para el aprendizaje de la Química en las enseñanzas medias, sin embargo hay que ser consciente de que su empleo es problemático por varias razones. Su toxicidad, que se manifiesta sobre todo tras haber manejado productos derivados del níquel a lo largo de una vida laboral, no es desdeñable y nos obliga a trabajar con guantes y en vitrina, evitando aspirar vapores y polvo que se desprenden bien al manejar dichos compuestos, bien a través de los procedimientos químicos empleados. La complejidad a la hora de diferenciar entre las diferentes alternativas de óxidos de níquel (III) y (IV) como son NiO(OH), NiO₂, Ni₂O₃ y Ni₃O₄ de las que sólo el NiO(OH) se ha determinado con propiedad, hace que no sea pedagógico, salvo que deseemos poner de manifiesto la dificultad con la que se encuentran a veces los químicos en su trabajo.

No obstante la reacción de formación del Ni(OH)₂ a partir de una disolución ácida de Ni⁺² es directa, simple y de una gran belleza, lo que facilita que nuestro alumnado comprenda el proceso de precipitación y los cambios físicos que se producen a lo largo de la maduración del precipitado, que aquí se aprecian bastante bien. La oxidación con una disolución de hipoclorito de sodio del precipitado de Ni(OH)₂ para obtener NiO₂·nH₂O o NiO(OH), según se prefiera una u otra referencia, es una reacción preciosa en la que se puede intuir el paso de NiO(OH) a la mezcla de Ni₂O₃ y Ni₃O₄ si atendemos al cambio de color y textura (leve pero evidente) que se produce. Un estudio previo de qué cambios químicos se esperan y cómo interpretarlos permite que el alumnado esté atento a dichos cambios y les dé el sentido químico adecuado.

Este experimento tiene una continuación natural de gran interés que consiste en filtrar esa mezcla de óxidos de Ni⁺³ y reducirlos a NiO de color verde añadiendo acetona. La reacción por lo que he observado es rápida si la cantidad del compuesto de níquel es pequeña, pero se enlentece mucho si hay más polvo de óxido o si está apelmazado. Sin embargo se puede dejar el compuesto con acetona al final de una sesión para comprobar el sorprendente cambio al día siguiente. Es una reacción que sirve para ejemplificar cómo el mundo de la Química Inorgánica no representa una rama aislada sino que está entrelazado por completo con otras ramas, como es el caso de la Química Orgánica.

Por último, desde el punto de vista académico, resulta de interés la construcción de la pila Edison, aunque el manejo de las sustancias necesarias para elaborar los electrodos es complejo y se necesita paciencia y varias sesiones para que los electrodos se sequen y sean operativos. Es una práctica a la que se le puede sacar mucho partido en cooperación con el departamento de Tecnología, y desarrollarse en varias etapas a lo largo de sesiones, más que usarse como una práctica de laboratorio dentro de la programación tradicional de las prácticas, que deben ser algo más cortas y menos engorrosas.

Aquí pongo un esquema de las reacciones. Las líneas discontinuas se corresponden con reacciones dudosas que no están confirmadas aunque aparezcan en la bibliografía:



BIBLIOGRAFÍA

- Abarro, J.M.E.; Gavan, J.N.L.; Loresca, D.E.D.; Ortega, M.A.A.; Esparcia, E.A., Jr.; Paraggua, J.A.D.R. (2023). A Tale of Nickel-Iron Batteries: Its Resurgence in the Age of Modern Batteries. *Batteries*, 9, 383.
- Alizadeh, R., Jamshidi, E., Ale-Ebrahim, H. (2007). Kinetic Study of Nickel Oxide Reduction by Methane. *Chem. Eng. Technol.*, 20, 8, pp: 1123-1128.
- Brauer, G. (ed.). (1963). *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*. Volumen 1. Nueva York, EEUU: Academic Press.
- Bray, W.C., Livingston, R.S. (1923). The catalytic decomposition of Hydrogen Peroxide in a Bromine-Bromide solution, and a study of the steady state. *J. Am. Chem. Soc.* 45, 5, pp: 1251-1271.
- Burriel Martí, F. et al. (1992). *Química Analítica Cualitativa*. Madrid, España: Paraninfo.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). *Química Inorgánica Avanzada*. Méjico, Méjico: Limusa.
- Deck, E., Deck, C. (1989). Bromination of a hydrocarbon. *J. Chem. Educ.*, 66, 1.
- Deng, K, Yang, J. Zhu, Q. (2003) A theoretical study of the NiO₂ species, 118, 15, pp: 6868-6873.
- Duan, H. et al. (2021). Non-stoichiometric NiO_x nanocrystals for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 885, 114966.
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M.S., Catalano, A. (2020). Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 3.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). *Chemistry of the Elements*. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon Press.
- Hall, D.S., Lockwood, D.J., Bock, C., MacDougall, R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A*, 471, 2174.
- Karimihaghighi, R. (2021). Non-Linear Effects of Solution Parameters and Gamma Radiation on Nickel Oxidation Dynamics on Nickel Oxidation. Trabajo de tesis. The University of Western Ontario.
- Kooti, M., Jorfi, M. (2009). Synthesis and characterization of nanosized NiO₂ and NiO using Triton® X-100. *Central European Journal of Chemistry*, 7, 1, pp: 155-158.
- Kumar Ambasta, R. (2018). Study of thermal decomposition of Ni(III) and Fe(III) nitrates and their mixture. *JETIR*, 5, 2, pp: 1389-1393.
- Lascelles, K., Morgan, L.G., Nicholls, D., Beyersmann, D. (2005). Nickel Compounds in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.
- Lieth, R.M.A. (1977). *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures*. Volumen 1. Dordrecht, Países Bajos: Springer.

- Lin, S., Fung, K., Hon, Y., Hon, M. (2002). Reaction Mechanism of LiNiO₂ Synthesized in Oxygen Atmosphere by Pechini Method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110, 12, pp: 1038-1043.
- Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J. (2016) .Propuesta para la diferenciación experimental entre óxidos e hidróxidos usando compuestos de hierro. *Bórax*, 1, 1.
- Nalwa, H.S. (2002). *Handbook of Thin Film Materials*. San Diego, Estados Unidos: Academic press.
- Noon, W. (2012). The Edison Cell. *Nuts and Volts*, revista de Febrero 2012, pp: 38-39.
- Pan, J., Sun, Y., Wan, P., Wang, Z., Liu, X. (2005). Synthesis, characterization and electrochemical performance of battery grade NiOOH. *Electrochemistry Communications*, 7, 8, pp: 857-862.
- Patnaik, P. (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill.
- Renaud, A. et al. (2013). Origin of the Black Color of NiO used as Photocathode in p-Type Dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C.*, 117, 44.
- Rich, R. (2007). Nickel through Darmstadtium. En: *Inorganic Reactions in Water*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Selvanathan, V. et al. (2021). Phytochemical-Assisted Green Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles for Application as Electrocatalysts in Oxygen Evolution Reaction. *Catalysts*, 11, 12, 1523.
- Steimecke, M. et al. (2020). Higher-Valent Nickel Oxides with Improved Oxygen Evolution Activity and Stability in Alkaline Media Prepared by High-Temperature Treatment of Ni(OH)₂. *ACS Catal.* 10, 6, pp: 3595-3603.
- VVAA.(1914). *Manual of Storage Battery Practice*, compiled by The Committee on Electric Storage Batteries of the Association of Edison Illuminating Companies.
- Wiberg, E., Holleman, A.F., Wiberg, N. (2001). *Inorganic Chemistry*. Nueva York, Estados Unidos: De Gruyter.
- Wu, H., Wang, L. (1997). A study of nickel monoxide (NiO), nickel dioxide (ONiO), and Ni(O₂) complex by anion photoelectron spectroscopy. *J.Chem.Phys.*107, 1, 1.
- Xu, W., Gao, H. (2020). Preparation of bead-type NiO_x(OH)_y catalyst for hypochlorite conversion and reactive brilliant red K-2BP degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 2, 103522.