

Е. Г. Афонин

АО «Калужский научно-исследовательский институт телемеханических устройств», Калуга, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ ДИГИДРАТА ОКСАЛАТА НИКЕЛЯ(+2) ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО И ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ И ОТРАБОТАННОГО РАСТВОРА АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ

В статье экспериментально показана возможность получения чистого дигидрата оксалата никеля(+2) $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ из отходов производства покрытий никелем (отработанных растворов химического и гальванического никелирования) и отходов обработки поверхности алюминия (отработанных растворов анодного оксидирования алюминия, содержащих щавелевую кислоту). Степень извлечения никеля(+2) и оксалата из отработанных растворов в оптимальных условиях выше 99,7 и 77% соответственно. Изучены некоторые физико-химические и химические свойства дигидрата оксалата никеля (растворимость в воде, в органических растворителях, реакции с минеральными, карбоновыми, аминокарбоновыми, аминокислотами, щелочами, аммиаком, аминами, аминокислотами и некоторыми другими веществами в водных растворах), который применяется в промышленности для получения порошка никеля и его сплавов, наночастиц никеля и оксида никеля, магнитных материалов, металлокерамики, катализаторов синтеза органических веществ, различных соединений никеля.

Ключевые слова: оксалат никеля, отработанный раствор, химическое никелирование, гальваническое никелирование, извлечение никеля, анодное оксидирование алюминия, извлечение оксалата.

Для цитирования: Афонин Е. Г. Получение дигидрата оксалата никеля(+2) из отработанных растворов химического и гальванического никелирования и отработанного раствора анодного оксидирования алюминия // Радиопромышленность. 2017. № 3. С. 86–93.

E. G. Afonin

Joint-stock Company Kaluga Research Institute of Telemechanical Devices, Kaluga, Russia

OBTAINING OF NICKEL OXALATE FROM SPENT NICKEL ELECTROLESS PLATING AND ELECTROPLATING SOLUTIONS AND FROM SPENT ANODIC ALUMINIUM OXIDATION SOLUTION

The possibility of pure nickel(+2) oxalate $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ precipitation from spent nickel(+2) solutions (electroless plating, electroplating) and spent solution of anodic aluminium oxidation with oxalic acid is shown experimentally. 99,7% of nickel(+2) and 77% of oxalate are recovered. Some physicochemical and chemical properties of nickel oxalate dihydrate (solubility in aqueous solutions with variable concentrations of nitric, sulfuric, hydrochloric, oxalic acids, solubility in organic solvents, reactions with carboxylic, hydroxycarboxylic, aminocarboxylic, aminophosphonic acids, sodium hydroxide, aqua ammonia, amines, aminoalcohols and other nickel(+2) complexing reagents) are studied.

Keywords: nickel oxalate, spent solution, nickel electroless plating, nickel electroplating, nickel recovery, anodic aluminium oxidation, oxalate recovery.

For citation: Afonin E. G. Obtaining of nickel oxalate from spent nickel electroless plating and electroplating solutions and from spent anodic aluminium oxidation solution. Radiopromyshlennost, 2017, no 3, pp. 86–93 (In Russian).

Процессы получения покрытий никелем, сплавами никель-фосфор, никель-бор из водных растворов гальваническим и химическим методами широко применяются в промышленности [1–12]. Жидкие отходы производства покрытий – отработанные растворы никелирования – являются токсичными из-за высокого содержания никеля(+2) [13, 14]. Никель является ценным цветным металлом, поэтому необходимо извлекать его из отработанных растворов в какой-либо форме – например, в форме химического соединения, находящего практическое применение.

В промышленности также применяются технологии анодного оксидирования алюминия и его сплавов, как в традиционных целях (для антикоррозионной защиты, декоративной отделки, подготовки поверхности алюминия и его сплавов к покраске и покрытию металлами, для повышения их отражательной способности, электроизоляционных свойств и сопротивления к истиранию), так и для формирования нанопористых структур на поверхности алюминия в производстве эндоелектродов в конденсаторах, микрофонах, изоляторов и устройств памяти в компьютерах, а также в производстве солнечных батарей, печатных плат и гибридных интегральных схем [2, 6, 15–22]. При работе раствора анодного оксидирования алюминия и его сплавов в растворе постепенно накапливается алюминий(+3) и катионы некоторых других металлов, что приводит к снижению скорости формирования покрытия и ухудшению качества покрытия [23, 24]. Отработанные растворы анодного оксидирования алюминия и его сплавов, содержащие щавелевую кислоту, являются токсичными отходами производства [14, 25].

Известны довольно экзотические способы получения дигидрата оксалата никеля, основанные на смешивании твердого кристаллогидрата соли никеля(+2) (хлорида, гидрокарбоната, нитрата) или оксида никеля(+2) с твердой щавелевой кислотой [26], а также на реакциях солей никеля с анионом АВ-17-8 в оксалатной форме [27, 28]. Более традиционными являются методы, основанные на реакции нерастворимых в воде гидроксида или гидрокарбоната никеля с водным раствором щавелевой кислоты [29] или на осаждении дигидрата оксалата никеля из водного раствора в результате реакции соли никеля со щавелевой кислотой или оксалатами щелочных металлов, аммония [29–34]. Щавелевую кислоту обычно берут в 2–3-кратном мольном избытке, осаждение проводят из нагретого до 60–70 °С или кипящего раствора. В работах [32, 34, 35] в качестве реагента использовали оксалат аммония, хотя, по данным [31], в этом случае осадок может содержать значительную примесь катионов NH_4^+ . При использовании большого избытка окса-

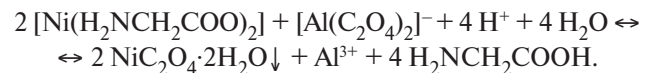
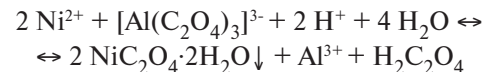
лата щелочного металла или аммония никель(+2) частично остается в растворе в форме комплекса $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ [29].

Предложено использовать осаждение дигидрата оксалата никеля как метод извлечения никеля(+2) из отработанных растворов никелирования с предварительным окислением [36] или без разрушения лиганда, связывающего никель(+2) в комплекс [37–40].

В настоящей работе показана возможность получения чистого дигидрата оксалата никеля $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из отработанных растворов никелирования и щавелевой кислоты, которая входит в состав отработанных растворов анодного оксидирования алюминия. Это позволяет утилизировать два токсичных отхода получения электрохимических покрытий, а также снизить себестоимость получения химического продукта, который используется для получения порошка никеля и его сплавов, наночастиц никеля и оксида никеля, магнитных материалов, металлокерамики, катализаторов синтеза органических веществ, получения соединений никеля и в других целях.

Результаты и их обсуждение

Получение дигидрата оксалата никеля новым способом основано на химических реакциях, например:



Для получения дигидрата оксалата никеля смешивают:

- отработанный раствор анодного оксидирования алюминия, содержащий щавелевую кислоту (10–50 г/л), серную кислоту (60–200 г/л), катионы алюминия, магния и некоторых других металлов или содержащий щавелевую кислоту (20–70 г/л), катионы алюминия;
- отработанный раствор химического никелирования (содержит никель(+2), восстановитель и продукт его окисления никелем(+2), буферизирующие вещества, а также часто лиганд для связывания никеля(+2) в комплекс) или отработанный раствор гальванического никелирования, содержащий соль никеля(+2) (сульфат, хлорид, ацетат, сульфат, метансульфонат и др.), а также часто сульфаты натрия, магния, борную кислоту, поверхностно-активные вещества, специальные добавки, иногда лиганды для связывания никеля(+2) в комплекс (аммиак, этилендиамин, триэтанолламин и другие) или смеси отработанных растворов химического и гальванического никелирования.

Количества этих двух видов жидких отходов производства подбирают так, чтобы в результирующем растворе никель(+2) или щавелевая кислота были в некотором мольном избытке и раствор был кислым. Для достижения максимального выхода дигидрата оксалата никеля (максимальной степени извлечения никеля(+2) и щавелевой кислоты из раствора) в растворе создают оптимальное значение pH, зависящее от состава конкретного раствора. Оптимальное для получения дигидрата оксалата никеля значение pH может быть достигнуто как добавлением в реакционный раствор раствора гидроксида натрия, так и смешиванием щелочных (аммиачных, этилендиаминовых) отработанных растворов никелирования с кислым отработанным раствором анодного оксидирования алюминия в определенном соотношении, что устраняет необходимость использовать корректирующие pH реагенты.

Пример 1. Смешивают 100 мл отработанного раствора химического никелирования с концентрациями хлорида никеля 0,17 моль/л, гипофосфита натрия 0,04 моль/л, фосфита натрия 0,22 моль/л, аминокусусной кислоты 0,28 моль/л, ацетата натрия 0,18 моль/л и 52 мл отработанного раствора анодного оксидирования алюминия и его сплавов с концентрациями серной кислоты 1,6 моль/л, щавелевой кислоты 0,50 моль/л, алюминия(+3) 0,92 моль/л. К полученному раствору при перемешивании прибавляют твердый гидроксид натрия до достижения pH 2,0. Вносят кристаллическую заправку α -NiC₂O₄·2H₂O и оставляют стоять, периодически перемешивая раствор с осадком, на 30 суток при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре ПОР 16 при пониженном давлении, промывают по 2 раза водой и этанолом, после чего его высушивают на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход по никелю(+2) 84%. Найдено, в %: Ni – 31,5; C₂O₄²⁻ – 47,6. Для NiC₂O₄·2H₂O вычислено, в %: Ni – 32,12; C₂O₄²⁻ – 48,16.

Пример 2. Смешивают 100 мл отработанного раствора химического никелирования с концентрациями хлорида никеля 0,13 моль/л, гипофосфита натрия 0,03 моль/л, фосфита натрия 0,25 моль/л, аминокусусной кислоты 0,30 моль/л, ацетата натрия 0,16 моль/л и 52 мл отработанного раствора анодного оксидирования алюминия и его сплавов с концентрациями серной кислоты 1,1 моль/л, щавелевой кислоты 0,50 моль/л, алюминия(+3) 0,008 моль/л, магния(+2) 0,001 моль/л. Раствор оставляют стоять, периодически перемешивая его с осадком, на 28 суток при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре ПОР 40 при пониженном давлении, промывают 3 раза водой и высушивают на воздухе при комнатной температуре

до постоянной массы. Выход по никелю(+2) – 99,7%. Найдено, в %: Ni – 31,8; C₂O₄²⁻ – 47,5. Для NiC₂O₄·2H₂O вычислено, в %: Ni – 32,12; C₂O₄²⁻ – 48,16.

Пример 3. Смешивают 100 мл отработанного раствора химического никелирования с концентрациями сульфата никеля 0,12 моль/л, гипофосфита натрия 0,03 моль/л, фосфита натрия 0,29 моль/л, цитрата натрия 0,14 моль/л, хлорида аммония 0,93 моль/л и 35 мл отработанного раствора анодного оксидирования алюминия и его сплавов с концентрациями серной кислоты 1,1 моль/л, щавелевой кислоты 0,50 моль/л, алюминия(+3) 0,012 моль/л. Раствор оставляют стоять, периодически перемешивая его с осадком, на 75 суток при комнатной температуре, Осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре ПОР 40 при пониженном давлении, промывают 3 раза водой, высушивают на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход по никелю(+2) – 99,5%. Найдено, в %: Ni – 31,9; C₂O₄²⁻ – 47,4. Для NiC₂O₄·2H₂O вычислено, в %: Ni – 32,12; C₂O₄²⁻ – 48,16.

Пример 4. Смешивают 100 мл отработанного раствора гальванического никелирования с концентрациями ацетата никеля 0,40 моль/л, хлорида никеля 0,03 моль/л, хлороводорода 0,02 моль/л и 96 мл отработанного раствора анодного оксидирования алюминия и его сплавов с концентрациями серной кислоты 1,6 моль/л, щавелевой кислоты 0,50 моль/л, алюминия(+3) 0,92 моль/л. Вносят кристаллическую заправку α -NiC₂O₄·2H₂O и оставляют стоять, периодически перемешивая раствор с осадком, на 80 суток при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре ПОР 16 при пониженном давлении, промывают по 2 раза водой и ацетоном, высушивают на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход по никелю(+2) – 92,0%. Найдено, в %: Ni – 31,7; C₂O₄²⁻ – 47,8. Для NiC₂O₄·2H₂O вычислено, в %: Ni – 32,12; C₂O₄²⁻ – 48,16.

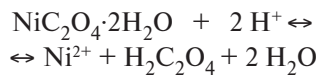
Дигидрат оксалата никеля представляет собой мелкокристаллическое вещество зеленого цвета (RAL 6027). Вещество существует в двух кристаллических формах: термодинамически устойчивой α -форме и метастабильной β -форме [31].

α -NiC₂O₄·2H₂O кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. C2/c, Z = 4 с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,7748(77)$, $b = 5,3328(9)$, $c = 9,8326(64)$ Å, $\beta = 127,21(4)$ град [31] (или для α -NiC₂O₄·2D₂O $a = 11,730(2)$, $b = 5,335(1)$, $c = 9,887(6)$ Å, $\beta = 127,69(4)$ град [41]).

Соль плохо растворима в этиловом, изопропиловом, н-бутиловом, изобутиловом, изоамиловом и бензиловом спиртах, этиленгликоле, глицерине, этилацетате, бутилацетате и изоамилацетате, ацетоне, циклогексаноне, диметилформамиде, диме-

тилсульфоксиде, хлороформе, тетрахлориде углерода, 1,2-дихлорэтано, гексане, бензоле.

Растворимость соли в воде – $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 19°C ($2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 18°C [42], $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 20°C , $7,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 25°C [43]). Растворимость $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водных растворах возрастает с увеличением концентрации сильных минеральных кислот, например $4,5 \cdot 10^{-3}$, $2,9 \cdot 10^{-2}$, $4,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л при $\text{C}(\text{HCl})$ 0,5, 3,0, 6,0 моль/л соответственно, $6,1 \cdot 10^{-3}$, $2,4 \cdot 10^{-2}$, $3,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л при $\text{C}(\text{HNO}_3)$ 0,5, 3,0, 6,0 моль/л соответственно, $2,3 \cdot 10^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-2}$, $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л при $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 0,1, 1,0, 3,0 моль/л соответственно ($t = 25^\circ\text{C}$) (рис. 1):



Соль плохо растворима в органических кислотах: ледяной уксусной кислоте, в водных растворах щавелевой (рис. 2, 3), лимонной, уксусной, аскорбиновой кислот. Дигидрат оксалата никеля очень слабо растворим в водных растворах (или суспензиях) аминокислот (в возрастающей последовательности для аминокислот, аминокислот, аминокислот, этилендиаминтетрауксусной и диэтилентриаминпентауксусной кислот):

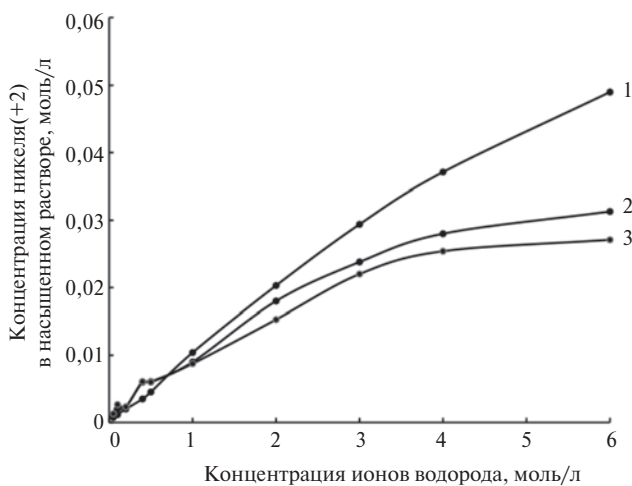
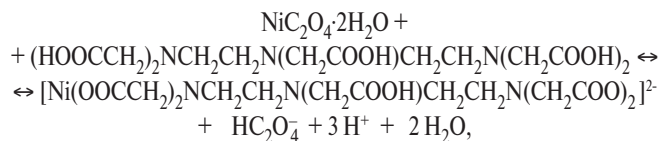


Рисунок 1. Зависимость растворимости дигидрата оксалата никеля в воде от концентрации соляной (1), азотной (2) и серной (3) кислот при 25°C

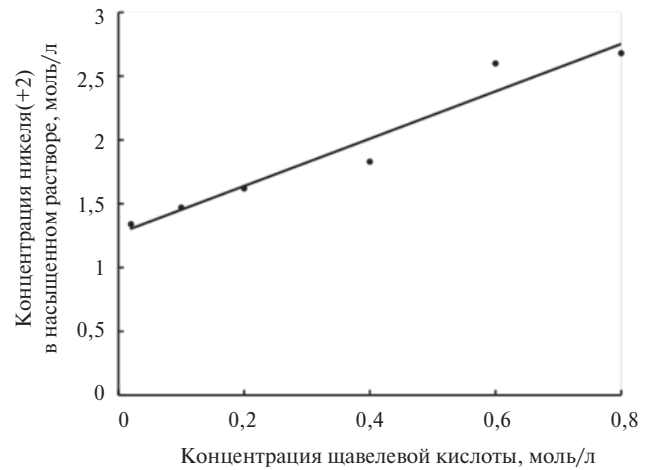


Рисунок 2. Зависимость растворимости дигидрата оксалата никеля в воде от концентрации щавелевой кислоты при 25°C

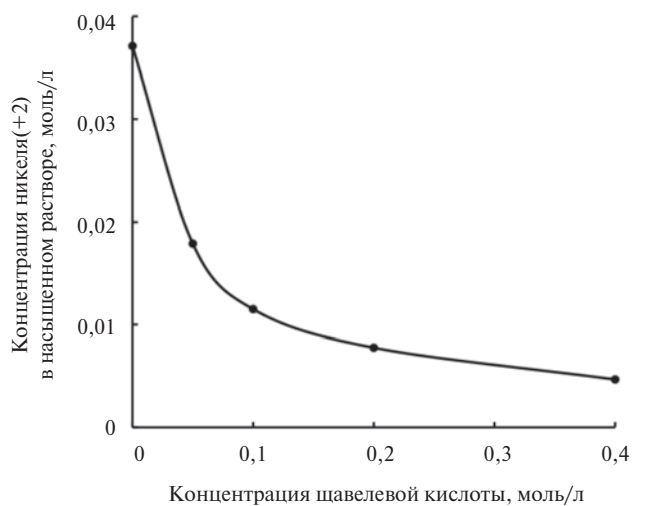
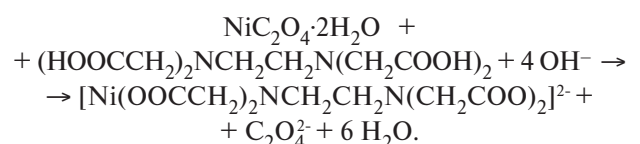
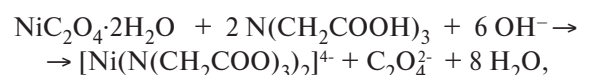
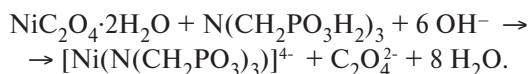
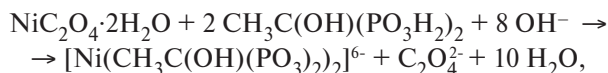


Рисунок 3. Зависимость растворимости дигидрата оксалата никеля в 4,0 М растворе соляной кислоты от концентрации щавелевой кислоты при 25°C

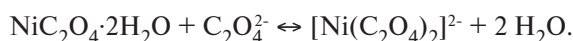
но полностью растворяется в щелочных растворах этих веществ, связывающих Ni^{2+} в термодинамически прочные комплексы:



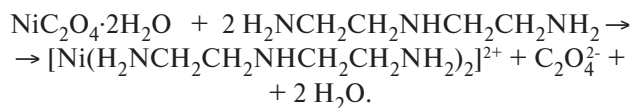
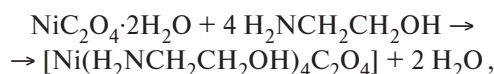
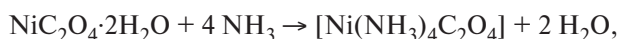
Соль плохо растворима в водных растворах фосфонатных комплексонов (1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой, аминоди(метиленфосфоновой), аминотри(метиленфосфоновой) кислот), но полностью переходит в раствор за счет комплексообразования с этими веществами при повышении pH (образуются растворы от зеленого до желтого цвета в зависимости от pH и, следовательно, протонного состава комплексов):



Дигидрат оксалата никеля слабо растворим в водном растворе тартрата калия-натрия, но образует раствор зеленого цвета при добавлении щелочи к этой суспензии. Соль заметно растворима в избытке растворов оксалатов щелочных металлов или аммония (раствор зеленого цвета):



Соль реагирует в водной среде с о-фенантролином с образованием сиреневого осадка и с большей или меньшей скоростью переходит в раствор при действии растворов аммиака, аминов (этилендиамина, диэтилентриамин) или аминспиртов (моноэтанолamina, диэтанолamina, триэтанолamina), образуя растворы от сине-зеленого до фиолетового цветов:



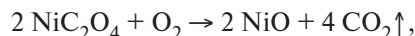
Вещество быстро разлагается растворами щелочей при комнатной температуре:



Дигидрат оксалата никеля не гигроскопичен и не теряет кристаллизационную воду при хранении на воздухе при комнатной температуре. По литературным данным, вещество обезвоживается при температурах 240–360 °С [32], 180–280 °С [35], 175–275 °С [48], 275–295 °С [44], 270–290 °С [47]. Термическое разложение безводного оксалата никеля в инертной атмосфере или в атмосфере газообразных продуктов разложения идет при 400–405 °С [44], 369 °С [30], 330–340 °С [35], 340–390 °С [33], 370–450 °С [32], 407 °С [47] с образованием в основном металлического никеля:



[30–33, 35, 44–46] или в окислительной атмосфере воздуха – при 397 °С [47], 325–400 °С [48], 370–500 °С [32] с образованием оксида никеля или смеси никеля и оксида никеля:



Химический продукт, полученный из отходов производства новым способом, имеет достаточную чистоту, чтобы его можно было использовать для производства ценных химических материалов и материалов электронной техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
2. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник. Т. 1 / под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
3. Садаков Г. А. Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987. 288 с.
4. Гальванотехника: справочник / под ред. А. М. Гинберга, А. Ф. Иванова, Л. Л. Кравченко. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
5. Авторское свидетельство СССР № 1678910. Электролит для осаждения сплава никель-бор / Вальсюнене Я. И., Миявичене Д. С.; заявл. 04.04.1989, опубл. 23.09.1991.
6. Кудрявцев В. Н. Некоторые сведения о гальваническом производстве в США // Гальванотехника и обработка поверхности. 2003. Т. 11. № 4. С. 21–23.
7. Седойкин А. А., Цупак Т. Е. Электроосаждение никеля из растворов его солей с дикарбоновыми кислотами // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. 15. № 4. С. 10–17.
8. Пеганова Н. В., Цупак Т. Е. Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. 15. № 4. С. 18–24.
9. Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту / Ю. П. Перелыгин, С. Ю. Киреев, В. В. Липовский, Н. В. Ягниченко // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. Т. 16. № 2. С. 14–16.
10. Патент РФ № 2108416. Раствор для химического осаждения композиционных никелевых покрытий / Кузнецов Э. А., Рябинин В. Б., Соколов С. А., Кринзберг Ц. З. Патентообладатель: ОАО «ГАЗ»; опубл. 1998.

11. Патент РФ № 2167113. Способ химического никелирования стекла / Буданов В. В., Михайловский К. В., Терская И. Н., Светцов В. И., Щипалов Ю. К., Рак Н. Н., Сысуева Н. М. Патентообладатель: Ивановский государственный химико-технологический университет; опубл. 2001.
12. Патент РФ № 2235803. Раствор для химического осаждения композиционных никелевых покрытий / Данюшина Г. А., Логинова Т. И., Щербачев И. Н., Докукин И. И., Башкиров О. М., Дерлугян Ф. П., Левинцев В. А., Иванов В. А. Патентообладатель: ФГУП «Особое конструкторско-технологическое бюро «Орион»; опубл. 2004.
13. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп / под ред. В. А. Филова. Л.: Химия, 1989. 592 с.
14. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
15. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник. Т. 2 / под ред. М. А. Шлугера, Л. Д. Тока. М.: Машиностроение, 1985. 248 с.
16. Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. М.: Metallurgia, 1986. С. 76.
17. Электролитическое осаждение металлов на алюминий и его сплавы / Ю. Я. Лукомский, Г. М. Прияткин, Т. В. Мулина, В. Р. Ополовников, В. Л. Киселева, А. В. Кольчугин, О. Л. Носкова // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 5. С. 1077–1103.
18. Вихарев А. В., Вихарев А. А., Вагина Э. А. Исследование анодного оксида алюминия (АОА), сформированного в растворах дикарбоновых кислот // Ползуновский вестник. 2002. № 1. С. 180–184.
19. Лукашук Т. С., Ларин В. И., Пшеничная С. В. Формирование наноструктурированных анодных оксидов алюминия в щавелевой кислоте // Вестник Харьковского нац. ун-та. 2010. № 932. Вып. 19 (42). С. 112–118.
20. Белов А. Н., Гаврилов С. А., Шевяков В. И. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1 (2). С. 223–227.
21. Белов А. Н. Процессы формирования наноструктур на основе пористых анодных оксидов металлов: автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: 2011. 48 с.
22. Получение нанопористых пленок оксида алюминия с удаленным барьерным слоем / А. К. Зейниденов, Н. Х. Ибраев, Ж. Оспанова, Г. Аганина // Материалы международной науч.-техн. конференции INTERMATIC-2012. Ч. 3. М.: МИРЭА, 2012. С. 162–164.
23. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию. М.: Машиностроение, 1988. С. 67.
24. Гибкие автоматизированные гальванические линии / под ред. В. Л. Зубченко. М.: Машиностроение, 1989. С. 384.
25. Милешко Л. П., Нестюрина Е. Е., Хлебникова А. С. Анализ экологичности электролитов для анодного окисления алюминия [Электронный ресурс] // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности». 2014. № 2 (54). С. 1–4. URL: <http://ipb.mos.ru/ttb>
26. Garcia-Clavel M. E., Martinez-Lope M. J., Casais-Alvarez M. T. Thermal study of NiC₂O₄ · 2H₂O obtained by a solid state reaction at room temperature and normal pressure. *Thermochimica acta*, 1987, vol. 118, pp. 123–134.
27. Патент РФ № 2362763. Способ получения дигидрата оксалата никеля (II) / Пашков Г. Л., Сайкова С. В., Пантелеева М. В. Патентообладатель: Институт химии и химической технологии СО РАН; опубл. 2009.
28. Анионообменный синтез оксалата никеля (II) с помощью анионита в C₂O₄-форме / С. В. Сайкова, Г. Л. Пашков, М. В. Пантелеева, С. А. Воробьев, А. Н. Кокорина // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. № 3. С. 27–35.
29. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2. М.: Мир, 1974. С. 315.
30. Корниенко В. П. О влиянии природы катиона на термическое разложение оксалатов // Украинский химический журнал. 1957. Т. 23. № 2. С. 159–167.
31. Deyrieux R., Berro Ch., Péneloux A. Contribution a l'étude des oxalates de certains métaux bivalents. III. Structure cristalline des oxalates déshydratés de manganese, de cobalt, de nickel et de zinc. Polymorphisme des oxalates déshydratés de cobalt et de nickel. *Bulletin de la société chimique de France*. 1973, № 1, pp. 25–34.
32. Термическая устойчивость и химические превращения оксалатов / А. В. Шкарин, Г. М. Жаброва, Н. Д. Топор, М. Я. Кушнарев // Известия Томского политехнического ин-та. 1969. Т. 199. С. 105–111.
33. Колесников В. Н., Попов Р. И. Получение высокодисперсного порошка никеля с многосвязной поверхностью и его спекаемость в свободно насыпанном состоянии // Вестник Харьковского нац. ун-та. Химия. 2000. № 477. Вып. 5 (28). С. 40.
34. Li T., Liu Y., Peng T., Ma G., Yang X. Controlled synthesis of polycrystalline nickel oxalate nanofibers by the mild thermal precipitation and aging process. *Journal of Wuhan university of technology-mater. sci. ed.* 2011, vol. 26, no. 6, pp. 1041–1043.
35. Пивоваров Д. А., Голубчикова Ю. Ю., Ильин А. П. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co // Известия Томского политехнического ун-та. 2012. Т. 321. № 3. С. 11–16.
36. Brooks C. S. Metal recovery from electroless plating wastes. *Metal finishing*, 1989, no. 5, pp. 33–36.
37. Giliené O., Šalkauskas M. Metal recovery from spent electroless plating solution by oxalate precipitation. *Plating & surface finishing*, 1995, no. 10, pp. 61–63.
38. Patent Japan № 07-206447. Method for recovering valuable material. Izawa T., Kudo K., Araki K., Fakashi F. J., publ. 1995.
39. Патент РФ № 2256647. Способ получения оксалата никеля / Афонин Е. Г. Патентообладатель: ФГУП КНИИТМУ; опубл. 2005.
40. Афонин Е. Г., Львовский В. М. Оксалатные технологии переработки отработанных растворов производства печатных плат и гальванических покрытий // Труды VII Российской научно-технической конференции «Новые информационные технологии в системах связи и управления». Калуга: Изд-во науч. литер. Н. Ф. Бочкаревой, 2008. С. 473–476.
41. Śledzińska I., Murasik A., Wiśniewski A. Linear-chain antiferromagnetism in α-NiC₂O₄ · 2D₂O. *Physica status solidi (b)*, 1990, vol. 161, № 2, pp. K99-K102.
42. Scholder R., Gadenne E., Niemann H. Über selbstkomplexbildung bei oxalaten zweiwertiger metalle, I.: Leitfähigkeits- und löslichkeitsbestimmungen. *Berichte deutsch. chem. Gesellschaft*, 1927, Bd. 60, no. 7, ss. 1510–1525.
43. Gmelins handbuch der anorganischen chemie 8. Auflage; Nickel Teil 8, Lieferung 3, 1966.

44. Чуриков А. В., Леенсон И. А. Об использовании оксалата железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для синтеза электродного материала LiFePO_4 . Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 11. № 1. С. 14–20.
45. Bakcsy G., Hegedüs A. J. Zur thermischen zersetzung der 3D-übergangsmetalloxalate. *Thermochimica acta*, 1974, vol. 10, no. 4, pp. 399–408.
46. Małecka B., Małeckı A., Drożdż-Cieśła E., Tortet L., Llewellyn P., Rouquerol F. Some aspects of thermal decomposition of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica acta*, 2007, vol. 466, no. 1 (2), pp. 57–62.
47. Ганнесен Е. В. Физико-химические основы получения оксидов металлов термолизом оксалатов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: 2006. 16 с.
48. Fu X. M., Yang Z. Z. Preparation of spherical NiO nanoparticles by the thermal decomposition of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precursor in the air. *Advanced materials research*, 2011, vol. 228–229, pp. 34–37.
49. Zeng W., Miao B., Lin L., Xie J. Facile synthesis of NiO nanowires and their gas sensing performance. *Trans. nonferrous met. soc. China*, 2012, vol. 22, pp. 100–104.

REFERENCES

1. Kudryavtsev N. T. *Elektroliticheskie pokrytiya metallami* [Electrolytic metal coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1979, 352 p. (In Russian).
2. *Galvanicheskie pokrytiya v mashinostroenii. Spravochnik* [Galvanic coatings in machine-building]. In: M. A. Shluger ed. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985, vol. 1, 240 p. (In Russian).
3. Sadakov G. A. *Galvanoplastika* [Galvanoplastic]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1987, 288 p. (In Russian).
4. *Galvanotekhnika. Spravochnik* [Galvanotechnology. Reference book]. In: A. M. Ginberg, A. F. Ivanov, L. L. Kravchenko ed. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 736 p. (In Russian).
5. Avtorskoe svidetelstvo SSSR no. 1678910. Elektrolit dlya osazhdeniya splava nikel-bor [Author certificate of USSR № 1678910. Electrolyte for deposition of nickel-boron alloy] Valsyunene Ya. I., Milyavichene D. S.; zayavl. 04.04.1989, publ. 23.09.1991 (In Russian).
6. Kudryavtsev V. N. Information on plating industry in the United States. *Electroplating & surface treatment*, 2003, vol. 11, no. 4, pp. 21–23 (In Russian).
7. Sedoikin A. A., Tsupak T. E. Electrodeposition of nickel from solutions of its salts with dicarboxylic acids. *Electroplating & surface treatment*, 2007, vol. 15, no. 4, pp. 10–17 (In Russian).
8. Peganova N. V., Tsupak T. E. Electrodeposition of nickel from diluted acetate-chloride bath using pulse current. *Electroplating & surface treatment*, 2007, vol. 15, no. 4, pp. 18–24 (In Russian).
9. Perelygin Yu. P., Kireev S. Yu., Lipovskii V. V., Yagnichenko N. V. Electrodeposition of nickel from acid sulfate bath containing lactic acid. *Electroplating & surface treatment*, 2008, vol. 16, no. 2, pp. 14–16 (In Russian).
10. Patent RF № 2108416. Rastvor dlya khimicheskogo osazhdeniya kompozitsionnykh nikelovykh pokrytiy [Patent RF № 2108416. Solution for chemical deposition of nickel composition coatings]. Kuznetsov E. A., Ryabinin V. B., Sokolov S. A., Krinzberg Ts. Z.; publ. 1998 (In Russian).
11. Patent RF № 2167113. Sposob khimicheskogo nikelirovaniya stekla [Patent RF № 2167113. Method for electroless nickel coating of glass]. Budanov V. V., Mikhaylovskiy K. V., Terskaya I. N., Tsvetkov V. I., Shchipalov Yu. K., Rak N. N., Sysueva N. M.; opubl. 2001 (In Russian).
12. Patent RF № 2235803. Rastvor dlya khimicheskogo osazhdeniya kompozitsionnykh nikelovykh pokrytiy [Patent RF № 2235803. Solution for chemical deposition of nickel composition coatings]. Danyushina G. A., Loginova T. I., Shcherbakov I. N., Dokukin I. I., Bashkirov O. M., Derlugyan F. P., Levintsev V. A., Ivanov V. A.; publ. 2004 (In Russian).
13. *Vrednye khimicheskie veshchestva. Neorganicheskie soedineniya elementov V–VIII grupp* [Hazardous chemical substances. Inorganic compounds of V–VIII group elements]. In: V. A. Filov ed. L.: Khimiya Publ., 1989, 592 p. (In Russian).
14. Vinogradov S. S. *Ekologicheski bezopasnoe galvanicheskoe proizvodstvo* [Environmentally safe galvanic production]. Moscow, Globus Publ., 2002, 352 p. (In Russian).
15. *Galvanicheskie pokrytiya v mashinostroenii. Spravochnik*. [Galvanic coatings in machine-building]. Vol. 2. In: M. A. Shluger, L. D. Tok ed. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985, 248 p. (In Russian).
16. Henley V. F. *Anodnoe oksidirovanie alyuminiya i ego splavov* [Anodic oxidation of aluminium and its alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, p. 76. (In Russian).
17. Lukomskiy Yu. Ya., Priyatkin G. M., Mulina T. V., Opolovnikov V. R., Kiseleva V. L., Kolchugin A. V., Noskova O. L. Electrolytic deposition of metals on aluminium and its alloys. *Uspekhi khimii*, 1991, vol. 60, no. 5, pp. 1077–1103 (In Russian).
18. Vikharev A. V., Vikharev A. A., Vagina E. A. Study of anodic aluminium oxide (AOA) obtained from dicarboxylic acids solutions. *Polzunovskiy vestnik*, 2002, no. 1, pp. 180–184 (In Russian).
19. Lukashchuk T. S., Larin V. I., Pshenichnaya S. V. Formation of nanostructure anodic aluminium oxide in the oxalic acid. *Vestnik Kharkovskogo natsionalnogo universiteta. Khimiya*, 2010, no. 932, iss. 19 (42), pp. 112–118 (In Russian).
20. Belov A. N., Gavrilov S. A., Shevyakov V. I. Features of nanostructured porous anodic alumina formation. *Rossiyskie nanotekhnologii*, 2006, vol. 1, no. 1 (2), pp. 223–227 (In Russian).
21. Belov A. N. *Processy formirovaniya nanostruktur na osnove poristykh anodnykh oksidov metallov* [Processes of nanostructures formation on the base of porous anodic metal oxides]: avtoref. dis. ... dokt. tekhn. nauk. Moscow, 2011, 48 p. (In Russian).
22. Zeynidenov A. K., Ibraev N. H., Ospanova Zh., Aganina G. Preparation of nanoporous films of aluminium oxide with a remote barrier layer. *Materialy mezhdunarodnoy nauch.-tekhn. konferentsii INTERMATIC-2012*. Ch. 3. Moscow, MIREA Publ., 2012, pp. 162–164 (In Russian).
23. Averyanov E. E. *Spravochnik po anodirovaniyu* [Anodic oxidation. Reference book]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1988, p. 67 (In Russian).

24. *Gibkie avtomatizirovannye galvanicheskie linii* [Flexible automatic galvanic lines]. In: V. L. Zubchenko ed. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1989, p. 384 (In Russian).
25. Milesko L. P., Nestyurina E. E., Khlebinskaya A. S. [Analysis of ecological electrolytes for the anodic oxidation of aluminum] (In Russ.). Internet-zhurnal «Tekhnologii tekhnosfernoy bezopasnosti», 2014, no. 2 (54), pp. 1–4. Available at: <http://ipb.mos.ru/ttb>
26. Garcia-Clavel M. E., Martinez-Lope M. J., Casais-Alvarez M. T. Thermal study of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtained by a solid state reaction at room temperature and normal pressure. *Thermochimica acta*, 1987, vol. 118, pp. 123–134.
27. Patent RF № 2362763. Sposob polucheniya digidrata oksalata nikelya(II) [Patent RF № 2362763. Method for preparing nickel oxalate]. Pashkov G. L., Saykova S. V., Panteleeva M. V.; publ. 2009 (In Russian).
28. Saikova S. V., Pashkov G. L., Panteleeva M. V., Vorobyev S. A., Kokorina A. N. The synthesis of nickel oxalate (II) by use anion exchange AV-17-8 in C_2O_4 -form. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Khimiya*, 2010, no. 3, pp. 27–35 (In Russian).
29. Remi G. *Kurs neorganicheskoy khimii* [Course of inorganic chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1974, vol. 2, p. 315 (In Russian).
30. Kornienko V. P. Influence of cation nature on thermal decomposition of oxalates. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal*, 1957, vol. 23, no. 2, pp. 159–167 (In Russian).
31. Deyrieux R., Berro Ch., Péneloux A. Contribution à l'étude des oxalates de certains métaux bivalents. III. Structure cristalline des oxalates déshydratés de manganèse, de cobalt, de nickel et de zinc. Polymorphisme des oxalates déshydratés de cobalt et de nickel. Bulletin de la société chimique de France. 1973, № 1, pp. 25–34.
32. Shkarin A. V., Zhabrova G. M., Topor N. D., Kushnarev M. Ya. Thermal stability and chemical transformations of oxalates. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo in-ta*, 1969, vol. 199, pp. 105–111 (In Russian).
33. Kolesnikov V. N., Popov R. I. Preparation of a highly dispersed nickel powder with a multiple connected surface and its caking in a freely poured condition. *Vestnik Kharkovskogo natsionalnogo universiteta. Khimiya. Chem.* 2000, no. 477, iss. 5 (28), pp. 40 (In Russian).
34. Li T., Liu Y., Peng T., Ma G., Yang X. Controlled synthesis of polycrystalline nickel oxalate nanofibers by the mild thermal precipitation and aging process. *Journal of Wuhan university of technology-mater. sci. ed.* 2011, vol. 26, no. 6, pp. 1041–1043.
35. Pivovarov D. A., Golubchikova Yu. Yu., Ilin A. P. Obtaining of metals and metal oxides by thermolysis of Cu, Ni, Co oxalates. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo un-ta*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 11–16 (In Russian).
36. Brooks C. S. Metal recovery from electroless plating wastes. *Metal finishing*, 1989, no. 5, pp. 33–36.
37. Gilliené O., Šalkauskas M. Metal recovery from spent electroless plating solution by oxalate precipitation. *Plating & surface finishing*, 1995, no. 10, pp. 61–63.
38. Patent Japan № 07-206447. Method for recovering valuable material. Izawa T., Kudo K., Araki K., Fakashi F. J.; publ. 1995.
39. Patent RF № 2256647. Method for preparing nickel oxalate. Afonin E. G. Patentobladatel: FGUP KNIITMU; publ. 2005 (In Russian).
40. Afonin E. G., Lvovskiy V. M. Oxalate technologies of metals removing from spent etching and electroplating solutions. *Trudy VII Rossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Novye informatsionnye tekhnologii v sistemakh svyazi i upravleniya»*. Kaluga: Izd-vo nauch. liter. N. F. Bochkarevoy Publ., 2008, pp. 473–476 (In Russian).
41. Śledzińska I., Murasik A., Wiśniewski A. Linear-chain antiferromagnetism in $\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$. *Physica status solidi (b)*, 1990, vol. 161, no. 2, pp. 99–102.
42. Scholder R., Gadenne E., Niemann H. Über selbstkomplexbildung bei oxalaten zweiwertiger metalle, I.: Leitfähigkeits- und löslichkeitsbestimmungen. *Berichte deutsch. chem. Gesellschaft*, 1927, Bd. 60, no. 7, pp. 1510–1525.
43. Gmelins handbuch der anorganischen chemie 8. Auflage; Nickel Teil 8, Lieferung 3, 1966.
44. Churikov A. V., Leenson I. A. Use of ferrous oxalate $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for the synthesis of cathode material LiFePO_4 . *Elektrokhimicheskaya energetika*, 2012, vol. 11, no. 1, pp. 14–20 (In Russian).
45. Bakcsy G., Hegedüs A. J. Zur thermischen zersetzung der 3D-übergangsmetalloxalate. *Thermochimica acta*, 1974, vol. 10, no. 4, pp. 399–408.
46. Małecka B., Małeckı A., Drożdż-Cieśła E., Tortet L., Llewellyn P., Rouquerol F. Some aspects of thermal decomposition of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica acta*, 2007, vol. 466, no. 1 (2), pp. 57–62.
47. Gannesen E. V. Physico-chemical bases of metal oxides obtaining by thermolysis of oxalates: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk. Moscow, 2006, 16 p. (In Russian).
48. Fu X. M., Yang Z. Z. Preparation of spherical NiO nanoparticles by the thermal decomposition of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precursor in the air. *Advanced materials research*, 2011, vol. 228–229, pp. 34–37.
49. Zeng W., Miao B., Lin L., Xie J. Facile synthesis of NiO nanowires and their gas sensing performance. *Trans. nonferrous met. soc. China*, 2012, vol. 22, pp. 100–104.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Афонин Евгений Геннадиевич, к. х. н., старший научный сотрудник, АО «Калужский научно-исследовательский институт телемеханических устройств», 248000, Калуга, ул. К. Маркса, д. 4, тел.: 8 (906) 640-87-41, e-mail: afonineg.chem@gmail.com.

AUTHOR

Afonin Evgeniy, PhD, senior researcher, JSC Kaluga Research Institute of Telemechanical Devices, 4, ulitsa K. Marksa, Kaluga, 248000, Russian Federation, tel.: +7 (906) 640-87-41, e-mail: afonineg.chem@gmail.com.