

УДК 542.938+546.73

doi:10.20998/2413-4295.2020.03.16

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ КОБАЛЬТ(II) ГІДРОКСИДУ

Л. А. ФРОЛОВА

кафедра технології неорганічних речовин та екології, ДВНЗ УДХТУ, Дніпро, УКРАЇНА  
e-mail: 19kozak83@gmail.com

**АНОТАЦІЯ** Гідроксиди перехідних металів широко використовуються у якості пігментів, адсорбентів, каталізаторів. Особливе місце займають кобальт(II) і кобальт(III) гідроксиди. Дуже часто їх використовують як сировину для отримання сполук складної структури. Оксиди, гідроксиди, оксигідроксиди кобальту є перспективною сировиною для отримання магнітоносіїв, хемосорбентів, каталізаторів, джерел струму, спеціальної кераміки, ІЧ-детекторів, магніторезисторів, лазерних матеріалів. Важливою задачею є встановлення механізму осадження кобальт(II) гідроксиду на основі використання комплексу методів аналізу: потенціометричного титрування, залишкових концентрацій, вимірювання електропровідності, уявного об'єму осаду, циклічної вольтамперометрії, чисельного диференціювання. Криві потенціометричного титрування для системи  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  показують, що при співвідношенні  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 1,8$  спостерігається невелике плато, яке відповідає утворенню основної солі, при стехіометричному співвідношенні  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 2$  відбувається повне осадження у вигляді гідроксиду кобальту  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Крива залежності уявного об'єму в системі  $\text{CoSO}_4$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  складається з двох частин, які відповідають кривій потенціометричного титрування. Криві залежності електропровідності мають чіткий перегин в точці, що відповідає утворенню основної солі та гідроксиду. ЦВА для кобальтвмісних розчинів мають характерні піки на катодній хвилі, відповідні відновленню кобальт (III) в кобальт (II) і кобальт (II) в кобальт (0), анодна хвиля має додатковий пік в інтервалі потенціалів +0,19 - +0,20 В. Поступове вивільнення катіонів від циклу 1 до циклу 5 свідчить про утворення стійких полігідроксокомплексів кобальту, які поступово руйнуються. Таким чином, встановлено, що реакція взаємодії між  $\text{CoSO}_4$  і  $\text{NaOH}$  протікає в кілька стадій з утворенням спочатку основної солі і потім полігідроксокомплексів. У розчинах з концентрацією  $C_{\text{CoSO}_4} = 0,4-0,5$  моль / л утворюється основна сіль складу  $\text{Co}(\text{OH})_{1,8}(\text{SO}_4)_{0,1}$ , в більш розведених розчинах утворюється основна сіль складу  $\text{Co}(\text{OH})_{1,9}(\text{SO}_4)_{0,05}$ .

**Ключові слова:** кобальт(II) гідроксид; потенціометричне титрування; спектрофотометрія; полігідроксокомплекс; циклічна вольтамперометрія; осадження

## INVESTIGATION OF THE COBALT (II) HYDROXIDE PRECIPITATION PROCESS

L. FROLOVA

Department of Inorganic Materials Technology and Ecology, Ukrainian State University of Chemical Engineering, Dnipro, UKRAINE

**ABSTRACT** Hydroxides of transition metals are widely used as pigments, adsorbents, catalysts. A special place is occupied by cobalt (II) and cobalt (III) hydroxides. Very often they are used as raw materials to obtain compounds of complex structure. Cobalt oxides, hydroxides, oxyhydroxides is a promising raw material for the production of magnetocarrriers, chemisorbents, catalysts, current sources, special ceramics, IR detectors, magnetoresistors, and laser materials. The main task is to study a cobalt (II) hydroxide deposition mechanism based on a set of analysis methods such as potentiometric titration, residual concentrations, conductivity measurements, apparent volume of precipitation, cyclic voltammetry, and numerical differentiation. Potentiometric titration curves for the  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system show that with a ratio of  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 1.8$  a small plateau is observed that corresponds to the formation of the basic salt, with a stoichiometric ratio of  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 2$  complete deposition in the form of cobalt hydroxide  $\text{Co}(\text{OH})_2$  occurs. The apparent volume dependence curve in the  $\text{CoSO}_4$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  system consists of two parts corresponding to a potentiometric titration curve. Conductivity curves have a clear kink at the point corresponding to the formation of the base salt and hydroxide. CVA for cobalt-containing solutions have characteristic peaks on the cathode wave, corresponding to the reduction of cobalt (III) to cobalt (II) and cobalt (II) to cobalt (0), the anode wave has an additional peak in the range of potentials +0.19 - +0.20 V. The gradual release of cations from cycle 1 to cycle 5 indicates the formation of stable cobalt polyhydroxocomplexes, which are gradually destroyed. Thus, it was found that the reaction between  $\text{CoSO}_4$  and  $\text{NaOH}$  proceeds in several stages with the formation of first the basic salt and then polyhydroxocomplexes. In solutions with a concentration of  $C_{\text{CoSO}_4} = 0.4-0.5$  mol/L, a basic salt of the composition  $\text{Co}(\text{OH})_{1,8}(\text{SO}_4)_{0,1}$  is formed. In more dilute solutions a basic salt of the composition  $\text{Co}(\text{OH})_{1,9}(\text{SO}_4)_{0,05}$  is formed.

**Keywords:** cobalt (II) hydroxide; potentiometric titration; spectrophotometry; polyhydroxocomplexes; cyclic voltammetry; precipitation

### Вступ

Гідроксиди перехідних металів широко використовуються як пігменти, адсорбенти,

каталізатори [1-5]. Особливе місце займають кобальт(II) та кобальт(III) гідроксиди. Дуже часто їх використовують як сировину для отримання сполук складної структури. Наприклад, у ряді робіт [6-9]

було показано, що оксиди, гідроксиди, оксигідроксиди кобальту є перспективною сировиною для отримання магнітоносіїв, хемосорбентів, каталізаторів, джерел струму, спеціальної кераміки, ІЧ-детекторів, магніторезисторів, лазерних матеріалів.

Розробка методів спрямованого цих матеріалів має велике значення при отриманні матеріалів з певним складом, морфологією, структурою. Одним з таких методів, що дозволяють регулювати склад гідроксидних і оксидних матеріалів, є метод осадження. Раніше в роботах [10-13] детально вивчені системи  $\gamma$ -FeOOH-H<sub>2</sub>O-NaOH, FeSO<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>-O<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>-CoSO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-NaOH.

Дослідниками запропоновано декілька механізмів осадження гідроксидів. Основним на сьогодні є механізм гетерогенного осадження-розчинення, який реалізується в кілька етапів, основними з яких є гідратація іонів, утворення полігідроксокомплексів, зародкоутворення, ріст кристалічної фази, розчинення та ріст, старіння осаду. Є дані [8] про важливість участі аніонів утворенні осаду та формуванні ланцюгової структури шарових гідроксидів.

Як впливає з аналізу літератури, процес утворення кобальт(II) гідроксиду досліджений недостатньо. Зокрема, зовсім не вивчено вплив умов осадження на повноту проходження реакції, розмір і фазовий склад продуктів, що утворюються. Є розбіжності в складі сполук, що утворюються, а також точно не визначені області їх існування. Особливо погано вивчено осадження з висококонцентрованих розчинів з вихідної концентрацією, більше 0,1 моль/л.

### Мета роботи

Мета даної роботи - встановити механізм осадження кобальт(II) гідроксиду на основі використання комплексу методів аналізу, а саме потенціометричного титрування, остаточних концентрацій, вимірювання електропровідності, уявного об'єму осаду, циклічної вольтамперометрії, чисельного диференціювання.

### Методика проведення експерименту

Дослідження проводилися з використанням методики розрахунку термодинамічного стану системи виходячи з констант стійкості рівноваги різних ступенів реакції осадження, фізико-хімічних методів аналізу (методи залишкових концентрацій, вимірювання рН, вимірювання електропровідності, уявного об'єму осаду).

При роботі за методом залишкових концентрацій до постійного кількості кобальт сульфату додавалися змінні кількості води і титрували розчин натрію гідроксидом (рис.1).

Суміш безперервно перемішувалася в термостаті при 20<sup>0</sup>С. Потім розчин фільтрувався через сухий фільтр. У аліквотній частини розчину

визначалася концентрація катіонів кобальту фотоколориметричним способом за допомогою нітрузо-Р-солі, комплексонометричним (в залежності від вмісту кобальту), кількість OH<sup>-</sup> груп по метиловому оранжевому.

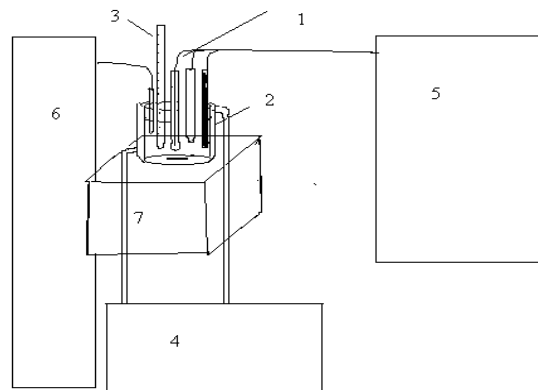


Рис. 1 – Схема лабораторної установки дослідження осадження кобальт гідроксиду  
1-електроди; 2-реактор; 3-бюретка; 4-термостат;  
5-рН-метр, 6-ємність з аргонем, 7 перемішувачий пристрій

Потенціометричне титрування проводилося при термостатуванні (1<sup>0</sup>С) на рН-метрі-мілівольтметрі рН-150. В якості вимірювального електрода використовували скляний марки ЕСЛ-15-11, як електрод порівняння - хлорсрібний марки ЕВЛ-1Г4, похибка вимірювань величини рН становила 0,02 од.

Титрування проводили таким чином: з бюретки з ціною поділки 0,02 мл додавали розчин NaOH до вихідного розчину CoSO<sub>4</sub>. Для отримання порівнянних результатів і спрощення інтерпретації кривих, що додається об'єм NaOH, перераховували в молярне співвідношення [OH<sup>-</sup>/Co<sup>2+</sup>].

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) одержували за допомогою потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry) у потенціодинамічному режимі при швидкості розгортання потенціалу 100 мВ/с. Робочим електродом слугувала платина площею 2,0 см<sup>2</sup>. Допоміжний електрод був також платиновий. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний електрод марки ЕВЛ-1М1, з'єднаний з коміркою електролітичним містком.

Вимірювання електропровідності проводили за допомогою містка Кольрауша.

### Результати та їх обговорення

Для визначення умов проведення процесу були проаналізовані термодинамічні і кінетичні умови перебігу осадження кобальт гідроксиду. Розглянемо вплив концентрації іонів водню на процес осадження гідроксиду з неорганічних солей кобальту.

Іони кобальту поступово утворюють зв'язки з гідроксоіонами:



Для кобальт(II) гідроксиду граничною гідроксоформою є  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Рівновага першого ступеня описується константою стійкості [14]:

$$K_1 = \frac{[\text{Co}(\text{OH})^+]}{[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]} \quad (2)$$

де  $K_1$  – константа стійкості першого ступеня;  $[\text{Co}(\text{OH})^+]$ ,  $[\text{Co}^{2+}]$ ,  $[\text{OH}^-]$  – концентрація іонів.

Звідси концентрацію гідроксоформи  $[\text{Co}(\text{OH})^+]$  можна визначити за рівнянням:

$$[\text{Co}(\text{OH})^+] = K_1 [\text{Co}^{2+}] [\text{OH}^-] \quad (3)$$

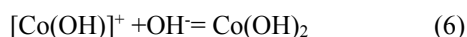
Рівновага в системі встановлюється відповідно до добутку розчинності, що дорівнює:

$$PP = [\text{Co}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad (4)$$

Тоді концентрацію гідроксоформи  $[\text{Co}(\text{OH})^+]$  можна визначити за рівнянням:

$$[\text{Co}(\text{OH})^+] = K_1 \frac{PP}{[\text{OH}^-]} \quad (5)$$

Для другого ступеня осадження рівняння рівноваги записується в такий спосіб:



$$K_2 = \frac{[\text{Co}(\text{OH})_2]}{[\text{Co}(\text{OH})^+][\text{OH}^-]} \quad (7)$$

А концентрацію гідроксиду  $\text{Co}(\text{OH})_2$  можна визначити за рівнянням:

$$\text{Co}(\text{OH})_2 = K_1 K_2 PP \quad (8)$$

Для третього ступеня гідролізу рівняння рівноваги записується аналогічно і концентрація іона  $\text{Co}(\text{OH})_3^-$  дорівнює:

$$\text{Co}(\text{OH})_3^- = K_1 K_2 K_3 PP [\text{OH}^-] \quad (9)$$

Загальну концентрацію залишкових іонів металів  $[\text{Co}^{2+}]_{\text{заг}}$  в системі  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  за різними значеннями рН можна обчислити за формулою:

$$[\text{Co}^{2+}]_{\text{заг}} = [\text{Co}^{2+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^n K_i [\text{OH}^-]^{i-1} \right) \quad (10)$$

Таким чином, молярні концентрації окремих форм визначаються значеннями констант стійкості відповідних ступенів рівноваги і концентрацією

вільних  $\text{OH}^-$  груп. Знаючи значення ступінчастих констант стійкості і задаючи концентрацію  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ , можна визначити молярні концентрації окремих форм гідроксокомплексів при різних значеннях рН розчину. На рис.2 представлений графік розрахунку розподілу гідроксополук кобальту в залежності від рН середовища.

Отримані залежності показують, що початок осадження кобальт гідроксиду відповідає рН = 8,75, а повне осадження відбувається за рН = 9,8.

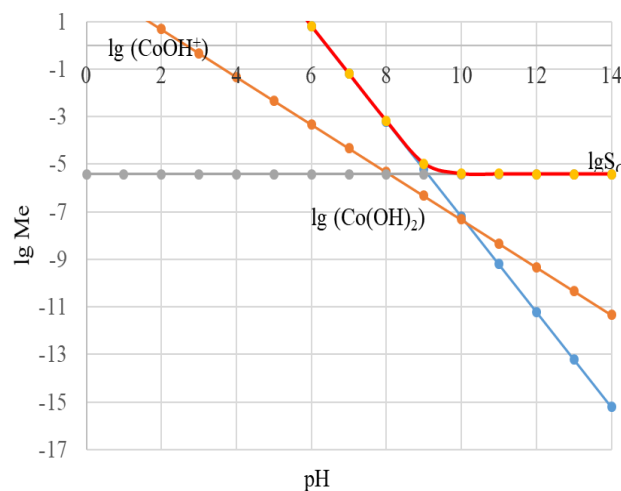


Рис. 2 – Залежність логарифму мольних часток кобальт(II) гідроксокомплексів від рН розчину у системі  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$

Результати експериментальних досліджень реакції утворення кобальт(II) гідроксиду у водних розчинах за концентрацією сульфату кобальту  $C_{\text{CoSO}_4} = 0,5$  моль/л,  $C_{\text{CoSO}_4} = 0,4$  моль/л,  $C_{\text{CoSO}_4} = 0,05$  моль/л у вихідній суміші, представлені на рис. 3-5.

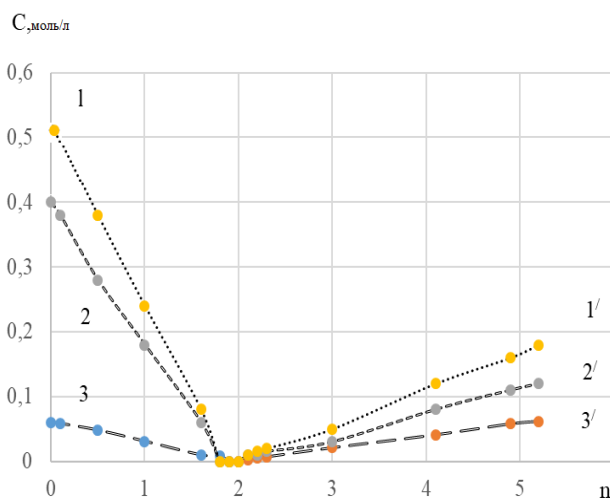


Рис. 3 – Залежність концентрацій іонів  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Co}^{2+}$  у системі  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  від молярного співвідношення  $n = [\text{OH}^- / \text{Co}^{2+}]$ : 1,2,3 - концентрація  $\text{Co}^{2+}$ , 1', 2', 3' - концентрація  $\text{OH}^-$  (1- $C_{\text{CoSO}_4} = 0,5$  моль / л, 2- $C_{\text{CoSO}_4} = 0,4$  моль / л, 3- $C_{\text{CoSO}_4} = 0,05$  моль / л)

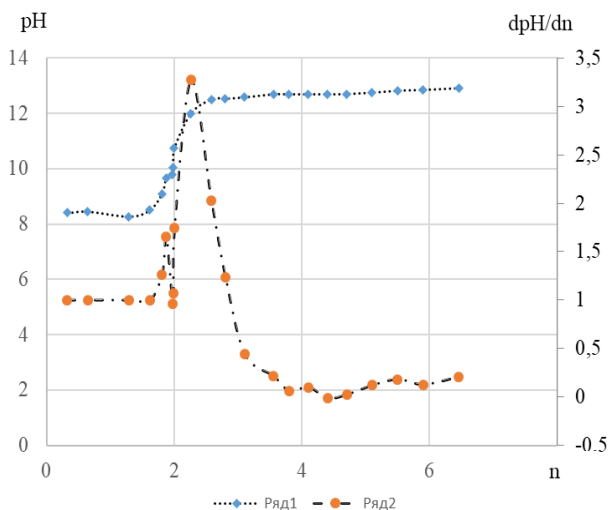


Рис. 4 – Залежність рН (1) і  $dpH/dn$  (2) в системі  $Co^{2+}-NaOH-H_2O$  від молярного співвідношення  $n = [OH^-/Co^{2+}]$ :  $C_{CoSO_4} = 0,5$  моль/л

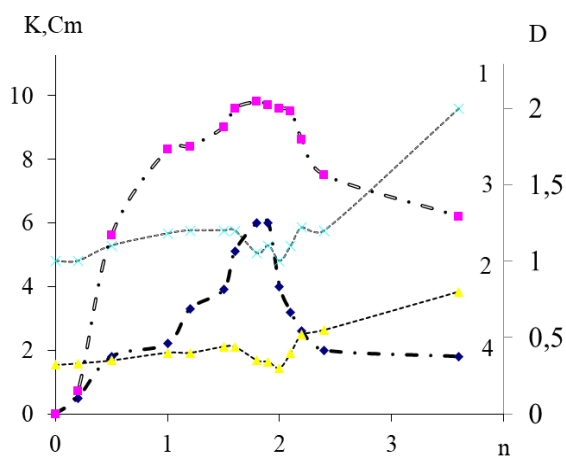


Рис. 5 – Залежність електропровідності (1,2) і уявного об'єму осаду (3,4) в системі  $Co^{2+}-NaOH-H_2O$  від молярного співвідношення  $n = [OH^-/Co^{2+}]$ : 1- $C_{CoSO_4} = 0,5$  моль/л, 2- $C_{CoSO_4} = 0,05$  моль/л, 3- $C_{CoSO_4} = 0,5$  моль/л, 4- $C_{CoSO_4} = 0,05$  моль/л

Криві потенціометричного титрування для системи  $Co^{2+}-NaOH-H_2O$  (рис.4) показують, що при співвідношенні  $[OH^-/Co^{2+}] = 1,8$  спостерігається невелике плато, яке відповідає утворенню основної солі, при стехіометричному співвідношенні  $[OH^-/Co^{2+}] = 2$  - відбувається повне осадження у вигляді гідроксиду кобальту  $Co(OH)_2$  (стрибок потенціалу на рис. 4).

Вищесказане підтверджується також ходом зміни концентрації іонів  $Co^{2+}$  у розчині в процесі осадження. Якщо до співвідношення  $[OH^-/Co^{2+}] = 1,8$ , концентрація іонів  $Co^{2+}$  поступово зменшується, то після цього іони кобальту стрибкоподібно зникають.

Аналогічні дослідження для вихідних концентрацій сульфату кобальту 0,05 і 0,4 моль / л (рис. 3) показали, що чим менше концентрований розчин, тим ймовірність утворення основної солі менше. Причому вона утворюється за концентрації 0,5 моль/л і 0,4 моль/л при співвідношенні  $[OH^-/Co^{2+}] = 1,8$ , а для 0,05 моль/л при  $[OH^-/Co^{2+}] = 1,9$ .

Склад основної солі, таким чином, в першому випадку  $Co(OH)_{1,8}(SO_4)_{0,1}$  і  $Co(OH)_{1,9}(SO_4)_{0,05}$  у другому. Необхідно відзначити також, що крива потенціометричного титрування відображає утворення, як гідроксиду, так і основної солі, особливо в концентрованих розчинах (рис. 5). Криві залежності електропровідності мають чіткий перегин в точці, що відповідає утворенню основної солі та гідроксиду. Точка максимуму різкіше виражена в більш концентрованих вихідних розчинах сульфату кобальту (рис.5), утворення гідроксиду також супроводжується збільшенням електропровідності за рахунок накопичення вільних іонів  $OH^-$ .

Як видно з рис.5, крива залежності уявного об'єму в системі  $CoSO_4-NaOH-H_2O$  складається з двох частин, відповідних кривій потенціометричного титрування та відображає утворенню гідроксиду.

На рис. 6-7 представлені циклічні вольтамперограми (ЦВА) розчину кобальт сульфату при мольному відношенні  $[OH^-]/[M^{2+}] = 0$  та 1.

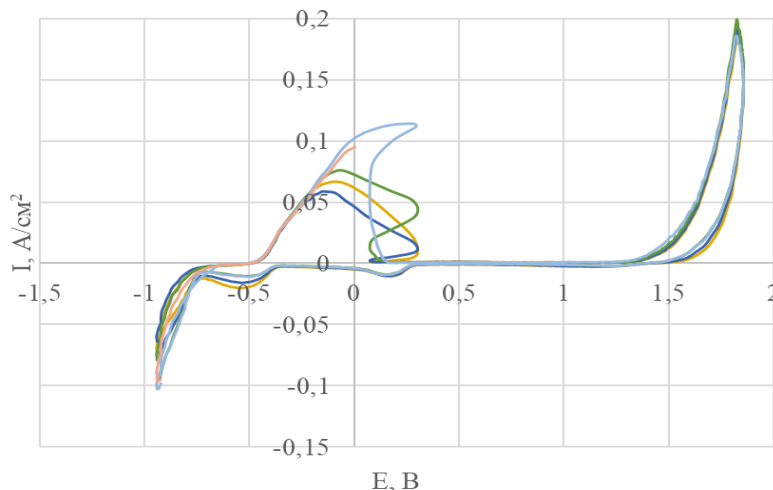


Рис. 6 – ЦВА розчинів систем  $Co^{2+}-NaOH-H_2O$  за мольного співвідношення  $[OH^-]/[M^{2+}] = 0$  (n'ять циклів)

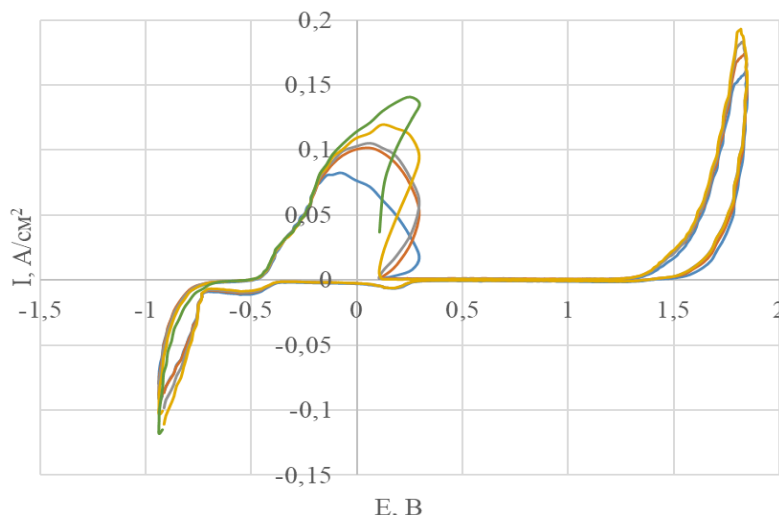


Рис. 7 – ЦВА розчинів систем  $\text{Co}^{2+}\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  за мольного співвідношення  $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$  (п'ять циклів)

За  $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0$  в розчині присутні тільки акваіони металів, тобто перебігає гідроліз іонів  $\text{Co}^{2+}$ . ЦВА для кобальтвміщуючих розчинів мають характерні піки на катодній хвилі, що відповідають відновленню кобальт(III)→кобальт(II) та кобальт(II)→кобальт(0), анодна хвиля має додатковий пік в інтервалі -потенціалів +0,19-0,20 В пов'язаний з реакцією  $\text{Co}^0\text{-}2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$  та окисненню  $\text{Co}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ . Поступове вивільнення катіонів від циклу 1 до циклу 5 свідчить про утворення стійких полігідроксокомплексів, які поступово руйнуються. Вид ЦВА за  $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$  та  $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0$  практично співпадають. Площа анодних піків при  $E = +0,2\text{-}0,3\text{В}$  характеризує процес окиснення  $\text{Co}^0\text{-}2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$  та окисненню  $\text{Co}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{3+}$ . Поступове збільшення піків характеризує більш термодинамічно можливий процес окиснення за  $n=1$ .

### Висновок

Досліджено систему  $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  методами залишкових концентрацій, потенціометрії, вимірювання уявного об'єму осаду, ЦВА.

З'ясовано, що реакція взаємодії між  $\text{CoSO}_4$  і  $\text{NaOH}$  перебігає в декілька стадій. На початковій стадії утворюються акваіони. Формування осаду  $\text{Co}(\text{OH})_2$  відбувається через стадію утворення основної солі. У розчинах з концентрацією  $C_{\text{CoSO}_4} = 0,5$  моль/л і  $0,4$  моль/л - утворюється основна сіль складу  $\text{Co}(\text{OH})_{1,8}(\text{SO}_4)_{0,1}$  в більш розведених розчинах утворюється основна сіль складу  $\text{Co}_2(\text{OH})_{3,8}(\text{SO}_4)_{0,1}$ . За результатами ЦВА гідроксиди формуються у вигляді стійких ланцюгових полігідроксокомплексів, що пов'язані аніонами.

### Список літератури

1. Wang X. et al. A simple and industrially scalable approach to prepare  $\text{Co}(\text{OH})_2$  hexagonal nanoflake.

*Materials Letters*. 2016. № 164. P. 432-435. doi: 10.1016/j.matlet.2015.10.150.

2. Yang J. et al. Synthesis of mesoporous  $\text{Co}(\text{OH})_2$  nanocubes derived from Prussian blue analogue and their electrocapacitive properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017. № 788. P. 54-60. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.01.045.
3. Dang H. et al. Facile synthesis of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  modified  $\text{TiO}_2$  nanocomposites with enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution activity. *Materials Letters*. 2015. № 138. P. 56-59. doi: 10.1016/j.matlet.2014.09.118.
4. Liu X. et al. Sonochemical synthesis of  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  hexagonal nanoplates and their electrochemical capacitive behaviors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. № 560. P. 15-19. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.050.
5. Yao Y. et al. Electrochemical properties of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  powders as an anode in an alkaline battery. *Journal of materials science*. 2010. № 45(14). P. 3752-3756. doi: 10.1007/s10853-010-4424-5.
6. Gong L. et al. Synthesis and electrochemical capacitive behaviors of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures from a novel biotemplating technique. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012. № 16(1). P. 297-304. doi: 10.1007/s10008-011-1327-6.
7. Aghazadeh M., Barmi A. A. M., Yousefi T. Synthesis, characterization, and supercapacitive properties of  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  leaf-like nanostructures. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2012. № 9(2). P. 225-229. doi: 10.1007/s13738-011-0037-4.
8. Evans D. G., Duan X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chemical Communications*. 2006. № 5. P. 485-496. doi: 10.1039/B510313B.
9. Bassez M. P. Water near its supercritical point and at alkaline pH for the production of ferric oxides and silicates in anoxic conditions. A new hypothesis for the synthesis of minerals observed in Banded Iron Formations and for the related geobiotropic chemistry inside fluid inclusions. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*.

2018. № 48(3). P. 289-320. doi: 10.1007/s11084-018-9560-y.
- Ali K., Javed Y., Jamil Y. Size and shape control synthesis of iron oxide-based nanoparticles: current status and future possibility. *Complex Magnetic Nanostructures*. Springer, Cham, 2017. P. 39-81. doi: 10.1007/978-3-319-52087-2\_2.
  - Kleshcheva R. R. et al. Effect of Synthesis Parameters on the Phase Formation in the System  $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-OH}^+/\text{OH}^- \text{-O}_2$  ( $3.5 \leq \text{pH} \leq 13$ ). *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003. №76(9). P. 1379-1383. doi: 10.1023/B:RJAC.0000012651.10582.83.
  - Frolova L. A. et al. An Investigation of the Mechanism Magnetite Precipitation Using Ammonium Carbonate. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2018. №20(3). P. 223-228. doi: 10.18321/ectj725.
  - Frolova L., Pivovarov A., & Butyrina T. Synthesis of pigments in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  by co-precipitation method. *Pigment and Resin Technology*. 2017. № 46(5). 356–361. doi: 10.1108/PRT-07-2016-0073.
  - Горонівський І. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. *Краткий справочник по химии*. Наукова думка. – 1987.
  - Gong L. et al. Synthesis and electrochemical capacitive behaviors of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures from a novel biotemplating technique. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, Vol. 16, no. 1, pp. 297-304, doi: 10.1007/s10008-011-1327-6.
  - Aghazadeh M., Barmi A. A. M., Yousefi T. Synthesis, characterization, and supercapacitive properties of  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  leaf-like nanostructures. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2012, Vol. 9. no. 2, pp. 225-229, doi: 10.1007/s13738-011-0037-4.
  - Evans D. G., Duan X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chemical Communications*, 2006, no. 5. pp. 485-496, doi: 10.1039/B510313B.
  - Bassez M. P. Water near its supercritical point and at alkaline pH for the production of ferric oxides and silicates in anoxic conditions. A new hypothesis for the synthesis of minerals observed in Banded Iron Formations and for the related geobiotropic chemistry inside fluid inclusions. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 2018, vol. 48, no. 3, pp. 289-320, doi: 10.1007/s11084-018-9560-y.
  - Ali K., Javed Y., Jamil Y. Size and shape control synthesis of iron oxide-based nanoparticles: current status and future possibility. *Complex Magnetic Nanostructures*. Springer, Cham, 2017. pp. 39-81, doi: 10.1007/978-3-319-52087-2\_2.
  - Kleshcheva R. R. i dr. Vliyanie parametrov sinteza na fazoobrazovanie v sisteme  $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-H}^+/\text{OH}^- \text{-O}_2$  ( $3.5 \leq \text{pH} \leq 13$ ). *Zhurnal prikladnoj himii*, 2003, Vol. 76. no. 9, pp. 1419-1423, doi: 10.1023/B:RJAC.0000012651.10582.83.
  - Frolova L. A. et al. An Investigation of the Mechanism Magnetite Precipitation Using Ammonium Carbonate. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2018, Vol. 20. no. 3, pp. 223-228, doi: 10.18321/ectj725.
  - Frolova L., Pivovarov A., Butyrina T. Synthesis of pigments in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  by co-precipitation method. *Pigment and Resin Technology*, 2017, Vol. 46, no. 5, pp. 356–361, doi: 10.1108/PRT-07-2016-0073.
  - Goronovskij I. T., Nazarenko Yu. P., Nekryach E. F. *Kratkij spravochnik po himii*. Naukova dumka, 1987.

#### References (transliterated)

- Wang X. et al. A simple and industrially scalable approach to prepare  $\text{Co(OH)}_2$  hexagonal nanoflake. *Materials Letters*, 2016, Vol. 164, pp. 432-435, doi: 10.1016/j.matlet.2015.10.150.
- Yang J. et al. Synthesis of mesoporous  $\text{Co(OH)}_2$  nanocubes derived from Prussian blue analogue and their electrocapacitive properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, Vol. 788, pp. 54-60, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.01.045.
- Dang H. et al. Facile synthesis of  $\text{Co(OH)}_2$  modified  $\text{TiO}_2$  nanocomposites with enhanced photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution activity. *Materials Letters*, 2015, Vol. 138, pp. 56-59, doi: 10.1016/j.matlet.2014.09.118.
- Liu X. et al. Sonochemical synthesis of  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  hexagonal nanoplates and their electrochemical capacitive behaviors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, Vol. 560, pp.15-19, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.050.
- Yao Y. et al. Electrochemical properties of  $\text{Co(OH)}_2$  powders as an anode in an alkaline battery. *Journal of materials science*, 2010, Vol. 45. no. 14, pp. 3752-3756, doi: 10.1007/s10853-010-4424-5.

#### Відомості про авторів (About authors)

**Фролова Лілія Анатоліївна** - кандидат технічних наук, доцент, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», кафедра технології неорганічних речовин та екології, м. Дніпро, Україна; e-mail: 19kozak83@gmail.com.

**Liliya Frolova** – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Associate Professor, Department of inorganic substances technology and ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine; e-mail: 19kozak83@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Фролова Л. А. Дослідження процесу осадження кобальт(II) гідроксиду. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 1 (3). С. 115-121. doi: 10.20998/2413-4295.2020.03.16.

Please cite this article as:

Frolova L. Investigation of the cobalt (II) hydroxide precipitation process. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 1(3), pp. 115-121, doi: 10.20998/2413-4295.2020.03.16.

Пожадуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Фролова Л. А. Исследование процесса осаждения кобальт(II) гидроксида. *Вестник Национального технического университета «ХПИ».* Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 1 (3). С. 115-121. doi: 10.20998/2413-4295.2020.03.16.

**АННОТАЦИЯ** Гидроксиды переходных металлов широко используются в качестве пигментов, адсорбентов, катализаторов. Особое место занимают кобальт(II) и кобальт(III) гидроксиды. Очень часто их используют как сырье для получения соединений сложной структуры. Оксиды, гидроксиды, оксигидроксиды кобальта являются перспективным сырьем для получения магнитоносителей, хемосорбентов, катализаторов, источников тока, специальной керамики, ИК-детекторов, магниторезисторов, лазерных материалов. Важной задачей является установление механизма осаждения кобальт(II) гидроксида на основе использования комплекса методов анализа: потенциометрического титрования, остаточных концентраций, измерения электропроводности, кажущегося объема осадка, циклической вольтамперометрии, численного дифференцирования. Кривые потенциометрического титрования для системы  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  показывают, что при соотношении  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]=1,8$  наблюдается небольшое плато, которое соответствует образованию основной соли, при стехиометрическом соотношении  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]=2$  происходит полное осаждение в виде гидроксида кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Кривая зависимости кажущегося объема в системе  $\text{CoSO}_4$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  состоит из двух частей, соответствующих кривой потенциометрического титрования. Кривые зависимости электропроводности имеют четкий перегиб в точке, соответствующей образованию основной соли и гидроксида. ЦВА для кобальтсодержащих растворов имеют характерные пики на катодной волне, соответствующие восстановлению кобальт(III) в кобальт(II) и кобальт(II) в кобальт(0), анодная волна имеет дополнительный пик в интервале потенциалов +0,19 - +0,20 В. Постепенное высвобождение катионов от цикла 1 до цикла 5 свидетельствует об образовании устойчивых полигидроксикомплексов кобальта, которые постепенно разрушаются. Таким образом, установлено, что реакция взаимодействия между  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{NaOH}$  протекает в несколько стадий с образованием сначала основной соли и затем полигидроксикомплексов. В растворах с концентрацией  $C_{\text{CoSO}_4} = 0,4-0,5$  моль/л образуется основная соль состава  $\text{Co}(\text{OH})_{1,8}(\text{SO}_4)_{0,1}$ , в более разбавленных растворах образуется основная соль состава  $\text{Co}(\text{OH})_{1,9}(\text{SO}_4)_{0,05}$ .

**Ключевые слова:** кобальт(II) гидроксид; потенциометрическое титрование; спектрофотометрия; полигидроксикомплексы; циклическая вольтамперометрия; осаждение

Надійшла (received) 18.02.2020