

О.Т. Колодяжний, Л.А. Фролова, Н.П. Макаrenchенко, О.М. Прокопенко

## Дослідження лужного гідролізу хлориду кобальту

*Український хіміко-технологічний університет,  
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпропетровськ-5, 49005, Україна,  
тел.: (0562) 47-46-70; факс: (0562) 47-33-16, E-mail: [ugxtu@dicht.dnepropetrovsk.ua](mailto:ugxtu@dicht.dnepropetrovsk.ua)*

Досліджено систему  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  методами залишкових концентрацій Тананаєва, потенціометрії, виміру оптичної густини, виміру електропровідності. З'ясовано, що реакція взаємодії між  $\text{CoCl}_2$  і  $\text{NaOH}$  складається з двох стадій з утворенням спочатку основної солі і потім гідроксиду. Осад  $\text{Co(OH)}_2$  не захоплює луг з розчину. У розчинах з концентрацією 0,545 моль/л і 0,1195 моль/л утвориться основна сіль складу –  $\text{Co(OH)}_{1,8}\text{Cl}_{0,2}$ , в більш розведених розчинах (менш 0,1 моль/л) –  $\text{Co(OH)}_{3,8}\text{Cl}_{0,05}$ .

**Ключові слова:** гідроліз, метод залишкових концентрацій, гідроксид, основна сіль.

*Стаття постуила до редакції 09.07.2003; прийнята до друку 23.12.2003.*

### I. Вступ

Розробка методів спрямованого синтезу зразків із задалегідь заданим складом, морфологією і структурою має велике значення при одержанні гідроксидно-оксидних матеріалів. Одним з таких методів, що дозволяють спрямовано регулювати склад гідроксидних і оксидних матеріалів, є метод співосадження [1,2]. Так, у ряді робіт [3,4,5] було показано, що оксиди, гідроксиди і металеве залізо, модифіковані чи кобальтом чи нікелем, є перспективними магнітоносіями, сорбентами, каталізаторами. У таких випадках більш перспективними методами одержання твердих розчинів заліза і кобальту є спільне осадження. Раніше в [3,6] вивчені системи  $\text{FeSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ . У літературі ми не знайшли робіт, що комплексно досліджують лужний гідроліз солей кобальту. Ціль дійсної роботи – дослідження впливу умов синтезу на склад з'єднань, що утворюються. Тому що склад гідроксидів залежить від кількості лугу, що додається, аніона солі, що осаджується, швидкості осадження і т.д. Тому в залежності від умов синтезу можливе одержання невизначених по складу продуктів реакції.

### II. Зразки та техніка експерименту

У даній роботі досліджувався процес осадження гідроксиду кобальту з розчинів хлориду кобальту їдким натром. Дослідження проводилися з використанням методики фізико-хімічного аналізу з застосуванням методів: залишкових концентрацій

І.В. Тананаєва, виміру рН, виміру оптичної густини й електропровідності.

При роботі з методу залишкових концентрацій використовувалася методика, приведена в [7]. До постійної кількості хлориду кобальту додавалися змінні кількості води і титрованого розчину гідроксиду натрію так, щоб загальний обсяг складав 40 мл. Суміш безупинно перемішувалася в термостаті при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Потім розчин фільтрувався через сухий фільтр. Перші порції фільтрату відкидалися, а в наступній аліквотній частині розчину визначалася кількість кобальту фотоколориметричним способом за допомогою нітрузо-Р-солі чи комплексометрично (у залежності від вмісту кобальту), кількість  $\text{OH}^-$  груп по метиловому оранжевому. Потенціометричне титрування проводилося на рН-метрі-мілівольтметрі рН-150. Як вимірювальний електрод використовували скляний марки ЭСЛ-15-11, як електрод порівняння – хлорсрібний марки ЭВЛ-1М4, погрішність вимірів значення рН складала  $\pm 0,02$  од. Титрування проводили таким чином: з бюретки з ціною розподілу 0,02 мл додавали розчин  $\text{NaOH}$  до вихідного розчину  $\text{CoCl}_2$ . Для одержання порівнянних результатів і спрощення інтерпретації кривих обсяг  $\text{NaOH}$ , що додається, перераховували в молярне співвідношення  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]$ . Вимір оптичної густини проводився за допомогою фотоколориметра КФК-2-УХЛ 4.2.

Рентгенофазовий аналіз здійснювався на дифрактометрі ДРОН-2.0 із  $\text{CoK}_\alpha$ -випромінюванням.

### III. Результати і обговорення

Результати досвідів при вмісті хлориду кобальту  $C_{\text{CoCl}_2} = 0,545$  моль/л,  $C_{\text{CoCl}_2} = 0,1195$  моль/л,  $C_{\text{CoCl}_2} = 0,066$  моль/л у вихідній суміші, представлені на рисунках 1, 2 і 3.

З отриманих даних випливає, що утворення гідроксиду кобальту проходить через проміжну стадію утворення основної солі. З нахилу кривої осадження кобальту видно, що майже на всьому протязі до відношення  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 1,8$  випадає основна сіль складу  $\text{Co}(\text{OH})_{1,8}\text{Cl}_{0,2}$ .

У межах відносини  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]$  від 1,8 до 2 відбувається практично повне поглинання іонів  $\text{OH}^-$  з розчинів основною сіллю з утворенням  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . У точці з відношенням  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 2$ , закінчується утворення  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , і в розчині з'являються вільні  $\text{OH}^-$  групи. Осад гідроксиду не адсорбує їдкий натрій, що підтверджується нахилом кривої концентрації  $\text{OH}^-$  на рисунках 1, 2, і 3. Результати дослідження системи  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  потенціометричним методом (табл. 1) підтверджують висновки, що були зроблені на підставі даних, отриманих по методу залишкових концентрацій: при співвідношенні  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 1,8$  спостерігається плато, яке відповідає утворенню основної солі, при співвідношенні  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 2$  – відбувається повне осадження у вигляді

гідроксиду кобальту  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (стрибок потенціалу на рис. 4).

Вищесказане підтверджується також ходом зміни концентрації іонів  $\text{Co}^{2+}$  у розчині в процесі осадження. Якщо до відношення  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 1,8$ , концентрація іонів  $\text{Co}^{2+}$  поступово зменшується, то після цього іони кобальту стрибкоподібно зникають. Аналогічні дослідження для вихідних концентрацій хлориду кобальту 0,1195 і 0,066 моль/л (рис. 2. і рис. 3) показали, що чим менш концентрований розчин, тим імовірність випадання середньої солі менше. Причому вона утворюється при концентрації 0,545 моль/л і 0,1195 моль/л при співвідношенні  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 1,8$ , а для 0,066 моль/л при  $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}] = 1,9$ .

Склад основної солі, таким чином, у першому випадку  $\text{Co}(\text{OH})_{1,8}\text{Cl}_{0,2}$  та  $\text{Co}(\text{OH})_{3,8}\text{Cl}_{0,05}$  в другому. Потрібно відзначити також, що крива титрування відбиває утворення, як гідроксиду, так і основної солі, особливо в концентрованих розчинах. Як видно з рис. 5, крива електропровідності в системі  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ , складається з трьох частин: I, II, III.

Утворення основної солі  $\text{Co}(\text{OH})_{3,8}\text{Cl}_{0,05}$  чітко фіксується (стрибок електропровідності при  $n = 1,9$ ), утворення гідроксиду також супроводжується збільшенням електропровідності за рахунок накопичення вільних іонів  $\text{OH}^-$ . Вивчення цієї ж

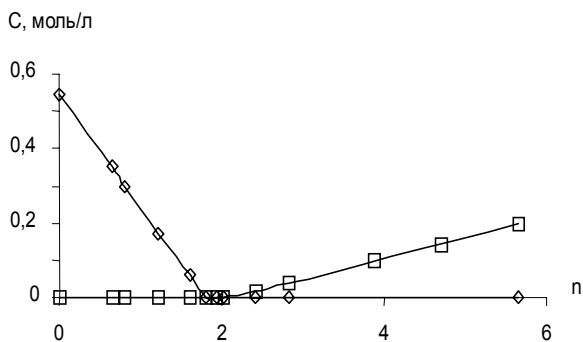


Рис. 1. Залежність концентрацій іонів  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Co}^{2+}$  в системі  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  від молярного співвідношення  $n = [\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]$ : 1 – концентрація  $\text{Co}^{2+}$ , 2 – концентрація  $\text{OH}^-$  ( $C_{\text{CoCl}_2} = 0,545$  моль/л).

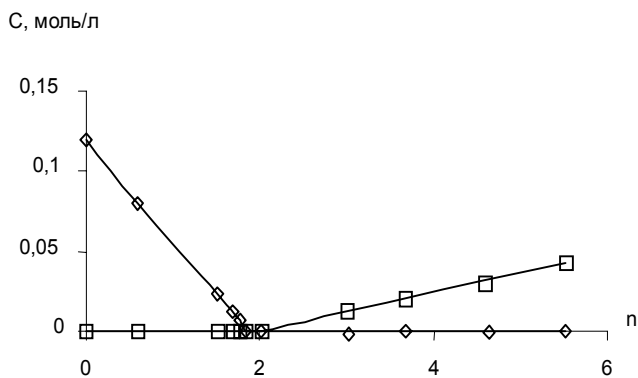


Рис. 2. Залежність концентрацій іонів  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Co}^{2+}$  в системі  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  від молярного співвідношення  $n = [\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]$ : 1 – концентрація  $\text{Co}^{2+}$ , 2 – концентрація  $\text{OH}^-$  ( $C_{\text{CoCl}_2} = 0,1195$  моль/л).

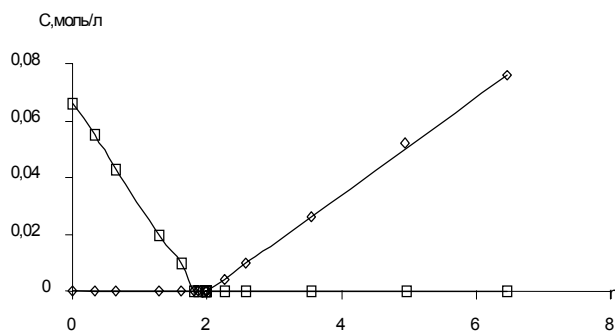


Рис. 3. Залежність концентрацій іонів  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Co}^{2+}$  в системі  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  від молярного співвідношення  $n = [\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]$ : 1 – концентрація  $\text{Co}^{2+}$ , 2 – концентрація  $\text{OH}^-$  ( $C_{\text{CoCl}_2} = 0,066$  моль/л).

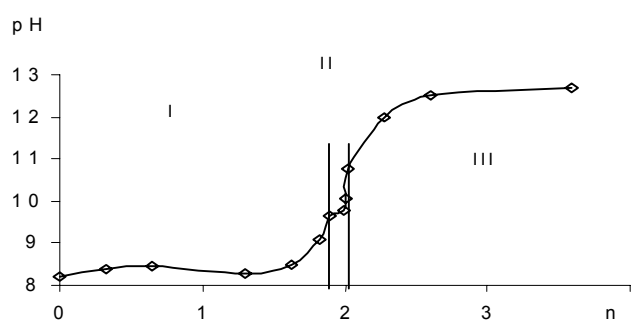


Рис.4. Залежність рН в системі  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  від молярного співвідношення  $n = [\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]$ :  $C_{\text{CoCl}_2} = 0,545$  моль/л.

Дані дослідження системи  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{CoCl}_2} = 0,066$  моль/л)

№ п/п	n	Склад рідкої фази, моль/л		Склад осаду $[\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]$	pH
		$\text{Co}^{2+}$	$\text{OH}^-$		
1.	0,322	0,0551	0	1,954	8,40
2.	0,645	0,0431	0	1,869	8,45
3.	1,291	0,0208	0	1,869	8,27
4.	1,614	0,0109	0	1,919	8,5
5.	1,807	0,0019	0	1,8242	9,1
6.	1,872	0	0	1,889	9,66
7.	1,969	0	0	1,987	9,8
8.	1,985	0	0	2,003	10,05
9.	2,001	0	0	2,019	10,75
10.	2,259	0	0	2,037	12,00
11.	2,582	0	0,0108	2,000	12,51
12.	3,551	0	0,0262	2,007	12,69
13.	6,456	0	0,0761	1,909	12,91

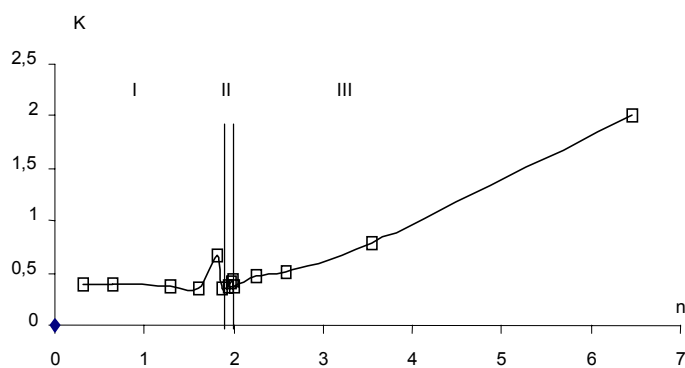


Рис. 5. Залежність електропровідності в системі  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  від молярного співвідношення  $n = [\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]$ :  $C_{\text{CoCl}_2} = 0,066$  моль/л

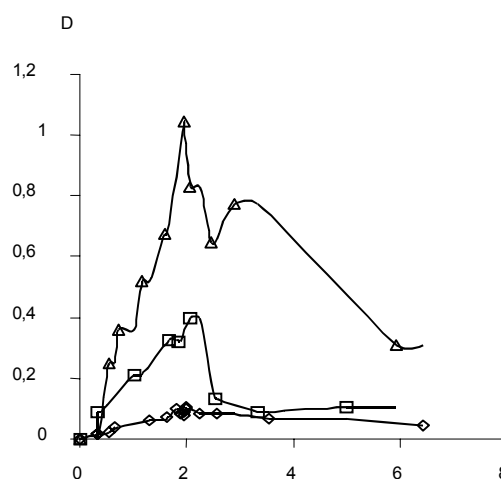


Рис. 6. Залежність оптичної густини в системі  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  від молярного співвідношення  $n = [\text{OH}^-/\text{Co}^{2+}]$ : 1 –  $C_{\text{CoCl}_2} = 0,545$  моль/л, 2 –  $C_{\text{CoCl}_2} = 0,1195$  моль/л, 3 –  $C_{\text{CoCl}_2} = 0,066$  моль/л

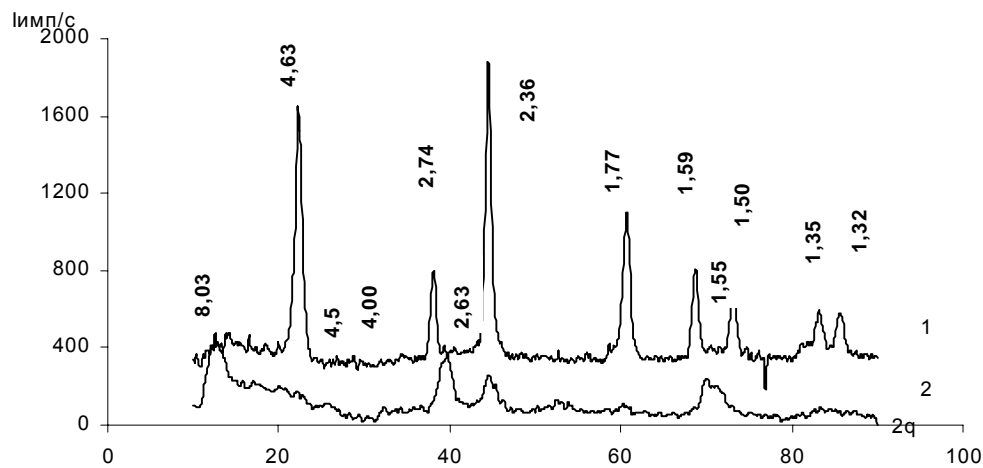


Рис. 7. Рентгенівські дифрактограми осадів, отриманих при pH = 11,8 (1) і pH = 7,85 (2).

системи методом виміру оптичної густини показує, що у всіх трьох дослідах криві екстинкції мають чіткий перегин у точці відповідній утворенню основної солі і гідроксиду. Точка максимуму різкіше виражена в більш концентрованих вихідних розчинах хлориду кобальту (рис. 6).

Таким чином, за допомогою виміру оптичної густини фіксуються обидві стадії реакції – утворення основної солі й утворення гідроксиду кобальту.

Рентгенівські дифрактограми сполук, отриманих із хлориду кобальту при різних значеннях рН, відрізняються, однак мають деякі загальні піки (рис. 7). Ідентифікувати вдалося з'єднання, отримане при рН = 11,8 –  $\text{CoOON}$  – продукт окиснення  $\text{Co(OH)}_2$ , у процесі промивання і сушіння. Друга сполука, очевидно, є сумішшю  $\text{CoOON}$  з основною сіллю складу  $\text{Co(OH)}_{1,8}\text{Cl}_{0,2}$ .

#### IV. Висновки

Таким чином, дослідження системи  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  методами залишкових концентрацій Тананаєва, потенціометрії, виміру оптичної густини показали,

що реакція взаємодії між  $\text{CoCl}_2$  і  $\text{NaOH}$  протікає в дві стадії з утворенням спочатку основної солі і потім гідроксиду

Осад  $\text{Co(OH)}_2$  не адсорбує луг з розчину. У розчинах з концентрацією  $C_{\text{CoCl}_2} = 0,545$  моль/л і  $0,1195$  моль/л – утворюється основна сіль складу  $\text{Co(OH)}_{1,8}\text{Cl}_{0,2}$ , у більш розведених розчинах (менш  $0,1$  моль/л) утворюється основна сіль складу  $\text{Co(OH)}_{3,8}\text{Cl}_{0,05}$ .

**Колодязний О.Т.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри ТНВ, завідувач Галузевої науково-дослідної лабораторії плазмохімічних процесів (ГНДЛ ПХП);

**Фролова Л.А.** – молодший науковий співробітник ГНДЛ ПХП;

**Макаrenchенко Н.П.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри ТНР;

**Прокопенко О.М.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри охорони праці та інженерної екології, НМетАУ.

- [1] Под редакцией Б.Г. Линсена. *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов*. Пер. с англ., Мир, М (1973).
- [2] В.А. Дзисько. *Основы методов приготовления катализаторов*. Наука, Новосибирск (1983).
- [3] Б.И. Мельников. *Технология тонкого неорганического синтеза*, Наука і освіта, Дніпропетровськ (2000).
- [4] Пат. 5948 722 США, МПК<sup>6</sup> B01 d 27/128/ Метод получения катализатора на основе железа / Farcaiv M., Kaufman P.B., Diehl J.R., Kathrein M.; US Department of Energy. –N08/949405; Заявл. 14.10.1997; Оpubл. 07.09.1999; МПК502.229.
- [5] Пат.6184176 США, МПК<sup>7</sup>B01 j 20/00, B 01 J 20/08. Процесс получения сорбентов серы / Phillips Petroleum OO., Khore Guanesh P/ N 09/382502, заявл. 25.08.1999.
- [6] Б.И. Мельников, І.М. Астрелін, Л.А. Фролова, Р.В. Смотряев, О.Т. Колодязний. Дослідження реакції утворення гідроксиду заліза (II) у водних розчинах сульфату // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”* (у редакції).
- [7] Э.Н. Береснев. *Метод остаточных концентраций*. Наука, М. (1992).
- [8] В.П. Чальий. *Гидроокиси металлов*. Наукова думка, Киев (1972).

A.T. Kolodyazny, L.A. Frolova, N.P. Makarchenko, E.M. Prokopenko

### Research of Alkaline Hydrolysis of Cobaltium Chloride

Ukrainian Chemical Technology University,  
8, Gagarina Av., Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine,  
tel.: (0562) 47-46-70, fax: (0562) 47-33-16, E-mail: ugxtu@dicht.dnepropetrovsk.ua

The system  $\text{CoCl}_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  by methods of residual concentration of Tananaev, potentiometry, measurement of optical density is investigated. It is found out, that the reaction of interaction between  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{NaOH}$  proceeds in two stages with formation at first of basic salt and then hydroxide. The deposit  $\text{Co(OH)}_2$  does not grasp alkali from a solution. In solutions with concentration  $0.545$  mol/l and  $0.1195$  mol/l – the basic salt of structure  $\text{Co(OH)}_{1,8}\text{Cl}_{0,2}$ , ( $< 0.1$  mol/l)  $\text{Co(OH)}_{3,8}\text{Cl}_{0,05}$  are formed.