



*The speed of  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub> dehydration is studied. It is shown that at 300 °C and higher  $\beta$ -Cd(OH)<sub>2</sub> dehydration with forming of the product of composition CdO<sub>0,8</sub> occurs.*

А. С. ПАНАСЮГИН, Д. П. МИХАЛАП, В. Л. ТРИБУШЕВСКИЙ,  
С. Л. РИМОШЕВСКИЙ, Д. Э. ИВАНОВ, БНТУ

УДК 541.183

## ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ИХ ОКСИДНЫХ ФОРМ (СОЕДИНЕНИЯ Co И Cd)

Данное сообщение продолжает цикл работ, посвященных изучению генезиса ионов переходных металлов, начиная с момента образования растворов водных солей и кончая термическим обезвоживанием [1–4]. Цель настоящей работы – выяснение закономерностей процессов кристаллизации и условий образования соединений кобальта и кадмия – той или иной морфологической и кристаллической структуры гидроксидов и оксидов. Они хотя не являются основными компонентами оводненных гальваношламов, но достаточно часто присутствуют в их составе.

Более глубокий анализ происхождения гальваношламов позволит в дальнейшем выбрать правильное направление их переработки с целью извлечения полезных элементов для нужд металлургии Республики Беларусь. Это позволяет на основе гальваношламов изготавливать различные лигатуры и дает возможность полного восстановления и переход в металл находящихся в них оксидов, гидроксидов и солей никеля, меди, кобальта, кадмия, железа, алюминия и т.д.

Принято считать, что гидроксид кобальта (II) Co(OH)<sub>2</sub> можно легко получить при взаимодействии растворов щелочей (чаще всего берут раствор NaOH) и солей этого металла (обычно CoSO<sub>4</sub>, CoCl<sub>2</sub> и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). В действительности же, как будет показано ниже, реакция протекает через промежуточную стадию образования основных солей, загрязняющих осадок гидроксида [5].

Из растворов CoSO<sub>4</sub> средней концентрации при температуре до 75 °C образуется сравнительно устойчивая основная соль синего цвета – CoSO<sub>4</sub>·3Co(OH)<sub>2</sub>, а из разбавленных растворов при избытке щелочи выпадает бледно-розовый осадок Co(OH)<sub>2</sub> [6]. При этом pH начала осаждения основного сульфата кобальта понижается с

6,4 до 4,8 с увеличением концентрации раствора исходной соли от 0,07 до 104 г/л.

Описаны два основных сульфата – синий CoSO<sub>4</sub>·3Co(OH)<sub>2</sub> и фиолетовый 2CoSO<sub>4</sub>·3Co(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O. Первый из них при длительном выдерживании в маточном растворе образует листочки, обладающие гексагональной слоистой структурой, в которой чередуются слои гидроксида и сульфата, вследствие чего получается рентгенограмма с размытыми линиями. Фиолетовый основной сульфат кобальта представляет собой агрегаты мелких ромбических или моноклинных кристалликов, дающих уже иную рентгенограмму. При его нагревании происходит отщепление молекул воды цеолитного типа и переход окраски из фиолетовой в синюю.

Условия осаждения гидроксида кобальта (II) из растворов CoCl<sub>2</sub> изучали в [7], где наряду с Co(OH)<sub>2</sub> отмечено также образование основной соли CoCl<sub>2</sub>·3Co(OH)<sub>2</sub> розового цвета. Ее гексагональную решетку можно рассматривать как решетку Co(OH)<sub>2</sub>, в которой часть OH-групп в слоях статистически замещена хлор-ионами. Такие слоистые структуры называют «простыми слоистыми» в отличие от «сложных слоистых» как у CoSO<sub>4</sub>·5Co(OH)<sub>2</sub>. Для CoBr<sub>2</sub>·3Co(OH)<sub>2</sub> характерна гексагональная структура. Замещение OH-групп анионами Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> подчиняется правилу аддитивности, которое четко проявляется при построении графика в координатах «объем элементарной ячейки решетки – состав основной соли». Замещение OH-групп анионами NO<sub>3</sub><sup>-</sup> вызывает изменение параметров гексагональной решетки, что было показано при рентгенографическом исследовании синтезированной розовой формы Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3Co(OH)<sub>2</sub>. Для синей формы этого основного нитрата кобальта характерны «двойная

слоистая» решетка, как у  $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ , и размытая рентгенограмма.

Гидроксид кобальта (II) существует в двух формах — неустойчивой синей и устойчивой розовой, которые нельзя считать модификациями  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в строгом понимании этого термина. Синяя форма образуется при низкой температуре и малой щелочности маточного раствора, а розовая — в противоположных условиях. Первая из них, названная  $\alpha$ -формой, характеризуется нечеткой рентгенограммой. Это можно объяснить тем, что данная форма построена из двумерных частиц, которые следует рассматривать как начальную структуру, из которой затем формируется гексагональная слоистая решетка типа  $\text{CdI}_2$  стабильной одноморфной  $\text{Co}(\text{OH})_2$  розового цвета, именуемой еще  $\beta$ -формой [8].

Меньшие размеры частиц и степень совершенства кристаллической структуры для синей формы по сравнению с розовой сказываются, как это и должно быть, на их термической устойчивости: синяя ( $\alpha$ -форма)  $\text{Co}(\text{OH})_2$  начинает дегидратироваться уже при температуре 170 °С, а розовая ( $\beta$ -форма)  $\text{Co}(\text{OH})_2$  устойчива даже при 300 °С. Это обстоятельство послужило основанием для различного написания химических формул обеих форм: для синей —  $\text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а для розовой —  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , хотя для гидроксида кобальта (II) надо всегда писать только одну формулу —  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , что находится в полном согласии с результатами рентгенографических исследований ее кристаллической структуры (тип  $\text{CdI}_2$ ), характерной для многих гидроксидов двухвалентных металлов (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cd).

В связи с дегидратацией  $\text{Co}(\text{OH})_2$  необходимо рассмотреть следующие важные вопросы: влияние различных факторов на изменение ее температуры дегидратации, природу образующихся при этом соединений; состав и структуру гидроксида кобальта (III) как продукта окисления  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Известно, что температура дегидратации соединений сильно зависит от внешнего давления [9]. Эта зависимость для  $\text{Co}(\text{OH})_2$  изучена в [10], где было показано, что падение давления от 727 до 50 мм рт. ст. снижает температуру дегидратации с 200 до 155 °С, причем введение добавок (5 вес.%  $\text{CoO}$ ) мало изменяет эти величины — температура повышается всего на 4°. При давлении ~80 тыс. атм температура дегидратации  $\text{Co}(\text{OH})_2$  повышается до  $320 \pm 10$  °С. Продуктом дегидратации  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в вакууме является  $\text{CoO}$ . Структурные изменения, протекающие при дегидратации  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , состоящей из гексагональных пластинок размером от 800 до 4000 Å, исследовали электронографически.

Полагают, что  $\text{Co}(\text{OH})_2$  на воздухе не окисляется, если осаждение ее производят при недостатке щелочи. Однако при этом, как отмечалось выше, образуется не чистый гидроксид кобальта (II), а

основные соли. В щелочной среде окисление  $\text{Co}(\text{OH})_2$  кислородом воздуха протекает довольно интенсивно, но не заканчивается полным превращением ее в гидроксид кобальта (III). Имеются указания, что ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и другие предотвращают окисление  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Показано, что в случае совместного осаждения с гидроксидом железа (III) степень окисления  $\text{Co}(\text{OH})_2$  зависит от соотношения гидроксида и природы анионов исходных солей этих металлов.

Степень окисления всегда больше для хлоридов, чем сульфатов, достигая соответственно величины 90 и 45% (при соотношении  $\text{Co} : \text{Fe} = 2:1$ ) или 87 и 50% (1:2). Старение этих осадков в течение 3 мес. при комнатной температуре в присутствии маточного раствора приводит к уменьшению степени окисления  $\text{Co}(\text{OH})_2$  с 50 до 9%. Данные легко объяснить, приняв во внимание результаты по изучению кинетики превращения основных солей в гидроксид при старении.

Во многих работах и особенно учебниках состав гидроксида кобальта (III) как продукта окисления  $\text{Co}(\text{OH})_2$  выражается формулой  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Эту формулу можно признать правильной лишь формально, поскольку в ней число  $\text{OH}$ -групп равно валентности кобальта. Однако, учитывая структуру гидроксида кобальта (III), следует писать ее химическую формулу в виде, отвечающем составу оксигидроксида  $\text{CoOON}$ , что находится в согласии с рентгеноструктурными исследованиями. В этом смысле наблюдается сходство в составе и структуре гидроксидов трехвалентных металлов всей триады  $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ .

По данным [11], полученный при  $\text{pH} > 3,5$  в отсутствие кислорода воздуха по реакции  $4\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{NaOH} + \text{NaClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Co}(\text{OH})_3 + 8\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$  гидроксид кобальта (III) состава  $\text{Co}(\text{OH})_3$  следует выражать формулой  $\text{CoOON}(\text{H}_2\text{O})_{>0 \text{ до } 1}$  (иначе  $\text{CoO}_{1,485-1,500}(\text{H}_2\text{O})_{0,70-1,50}$ ), принимая во внимание результаты дериватографических и рентгенографических исследований. Свежеосажденная  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , как показано в [12, 13], состоит из очень мелких частиц, характеризующихся зародышем искаженной структуры  $\text{CoOON}$  из-за вхождения молекул воды в межслоевые пространства слоистой решетки  $\text{CoOON}$ . При старении осадка происходит постепенное превращение  $\text{CoOON}(\text{H}_2\text{O})_{>0 \text{ до } 1}$  в  $\text{CoOON}$  с упорядочением кристаллической решетки последней. На термограмме свежеосажденного (состав  $\text{CoO}_{1,492} \cdot 1,0-75\text{H}_2\text{O}$ ) и постаревшего в гидротермальных условиях (250 °С, 40 атм, 6 ч) осадков наблюдается по два эндозффекта. Первый — при 108 и 110 °С соответственно для свежеосажденного и постаревшего осадков связан с уходом молекул неструктурной (адсорбированной и межслоевой) воды. Второй — при 287 и 335 °С (соответственно для тех же состояний осадка) обусловлен дегидратацией гидроксида кобальта (III) до  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Термо-

гравиметрические кривые почти полностью подтверждают положение этих эндоэффектов: первого – при 92 и 100 °С, второго – при 287 и 326 °С.

Кристаллическая структура оксигидроксида кобальта  $\text{CoOОН}$  установлена рентгенографически. Объектом исследования служил осадок розовый  $\beta\text{-Co(ОН)}_2$ , окисленный на воздухе 50-часовым кипячением в воде (степень окисления, по данным химического анализа, соответствовала формуле  $\text{CoO}_{1,489}$ ). Рентгенограмма полученного темно-коричневого продукта оказалась весьма схожей с рентгенограммой ранее исследованного минерала стейниерита  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Формально структура  $\text{CoOОН}$  близка к структуре  $\beta\text{-Co(ОН)}_2$ , отличаясь от последней лишь небольшим сдвигом слоев заполненных октаэдров  $\text{CoO}_6$ . Сдвиг и превращение незаполненных октаэдров и тетраэдров в трехгранные призмы связаны с существованием очень коротких Н-связей между ионами  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{ОН}^-$ , в результате чего появляются почти симметричные группы  $\text{O}_2\text{H}^{3-}$ .

Расстояние между связанными Н-связью ионами  $\text{O}^{2-}$  равно 2,36 Å. Такая малая величина этого расстояния обуславливает и малый объем молекулы  $\text{CoOОН}$  (30,8 Å<sup>3</sup>) по сравнению с объемом молекул  $\text{MnOОН}$  (34 Å<sup>3</sup>) и  $\text{FeOОН}$  (36 Å<sup>3</sup>).

Предложена [14] классификация гидроксидных и оксидных соединений кобальта, которые разделены на две основные группы: соединения постоянного (определенного) и переменного состава.

К гидроксидным соединениям кобальта постоянного состава отнесены неустойчивый синий и устойчивый розовый гидроксид  $\text{Co(ОН)}_2$ , оксигидроксид  $\text{CoOОН}$ , гидратированная закись-оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , гидратированный двуоксид  $\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Гидроксидные соединения кобальта переменного состава разделены на три класса:

- $\alpha$ -фаза – продукты буро-зеленого цвета, образующиеся при окислении синего гидроксида, степень окисления от  $\text{CoO}_{1,05}$  до  $\text{CoO}_{1,25}$ , имеют слоистую ромбоэдрическую решетку, при нагревании в вакууме или инертной среде разлагаются с непрерывным выделением кислорода, образуя  $\text{CoO}$  (выше 850 °С);

- $\beta$ -фаза – продукты состава от  $\text{CoO}_{1,33}$  до  $\text{CoO}_{1,45}$ , при нагревании в вакууме или инертной среде также непрерывно теряют кислород, превращаясь сначала в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (при 800 °С), а затем в  $\text{CoO}_{1,07}$  (выше 900 °С), при нагревании на воздухе переходят в  $\gamma$ -фазу;

- $\gamma$ -фаза – продукты состава от  $\text{CoO}_{1,50}$  до  $\text{CoO}_{1,85}$ , названные еще стейниеритовой фазой, образуются либо при нагревании на воздухе  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы, либо при окислении в водных растворах  $\text{Co(ОН)}_2$ , при нагревании непрерывно теряют кислород, давая  $\text{CoO}_{1,07}$  (при 900 °С) и  $\text{CoO}$  (выше 1000 °С).

Оксидными соединениями кобальта постоянного состава являются  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , на их основе образуются уже соединения переменного состава.

Помимо соединений кобальта, присутствующих в составе гальванических шламов, также достаточно часто содержится соединения кадмия.

Минералы кадмия в природе не встречаются. Источником для получения его соединений, в частности гидроксида, служит металлический кадмий, являющийся одним из побочных продуктов цинкового производства.

Гидроксид кадмия получают, главным образом, осаждением едким натром из растворов  $\text{Cd(NO}_3)_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{CdSO}_4$ .

В зависимости от условий осаждения различают [15] мелко- и крупнокристаллические осадки  $\text{Cd(ОН)}_2$ , свободные от примесей основных солей и содержащие последние. В более поздних работах сведения о составе основных солей, полученных препаративно-аналитическим методом, весьма противоречивы, что обусловлено неодинаковыми условиями их приготовления и старения. В работах последнего времени приводятся совпадающие данные, основанные на детальном изучении реакций образования гидроксида кадмия из растворов его солей.

Система  $\text{CdSO}_4\text{--NaOH--H}_2\text{O}$  изучена при концентрации 0,025 мол/л  $\text{CdSO}_4$  различными методами. Подтверждено образование гидроосновного сульфата кадмия  $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{Cd(ОН)}_2$  [16]. Осаждение  $\text{Cd(ОН)}_2$  наряду с этой основной солью происходит при pH от 6,2 до 7,5 или соотношении (*n*)  $\text{NaOH}:\text{CdSO}_4$  от 1,6 до 2,0. Характерно, что переход основной соли в гидроксид с изменением соотношения осадитель: соль сопровождается резким сокращением кажущегося объема осадков (больше чем в 3 раза).

Данные о реакции образования  $\text{Cd(ОН)}_2$  позволили [16] рекомендовать отфильтрованный, промытый и прокаленный до  $\text{CdO}$  осадок гидроксида для количественного определения кадмия, поскольку при  $n > 2$  осадок  $\text{Cd(ОН)}_2$  не поглощает избытка осадителя.

При термическом разложении  $\text{CdSO}_4$  [17, 18] и при взаимодействии  $\text{CdO}$  с  $\text{CdSO}_4$  в твердом состоянии [19] образуется основной сульфат кадмия  $2\text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$ , переходящий при обработке водой в гидроосновной сульфат  $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd(ОН)}_2$  [17].

Для системы  $\text{CdCl}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$  установлено образование основных солей переменного и постоянного состава. Соединения первого типа получают при отношении (*n*)  $\text{NaOH}:\text{CdCl}_2$  меньшем 1,5, а второго – при *n* точно равном 1,5. Основной хлорид кадмия постоянного состава  $\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{Cd(ОН)}_2$  очень медленно и не полностью переходит в  $\text{Cd(ОН)}_2$ ; даже при  $n=4:1$  после 8-суточного старения в осадке обнаруживается большое количество ионов  $\text{Cl}^-$ .

Образование основных хлоридов кадмия переменного состава подтверждено в [20]. Методом потенциометрического измерения рН отмечен аномальный порядок выпадения основных хлоридов кадмия: при меньших значениях рН осадки содержат больше ОН-групп (например,  $\text{CdOHCl}$ ), а при больших значениях рН — меньше ОН-групп (например,  $\text{Cd}_4(\text{OH})_3\text{Cl}_5$ ). Это необъяснимое, с точки зрения термодинамики, явление связывают [20] с кинетическим фактором — быстрым старением осадков. Выпадающий из разбавленных растворов  $\text{CdOHCl}$  значительно «упрочается» уже в течение первых минут, в то время как метастабильный осадок  $\text{Cd}_4(\text{OH})_3\text{Cl}_5$  в этих условиях подвергается значительным изменениям.

Из растворов нитрата и ацетата кадмия во всем интервале отношений осадитель: соль образуются основные соли переменного состава, легко переходящие в  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  под действием небольшого избытка  $\text{NaOH}$ .

Выполнена серия работ по изучению взаимодействия аммиака с водными растворами  $\text{CdSO}_4$  [21, 22],  $\text{CdCl}_2$  [23],  $\text{CdBr}_2$  [24, 25] и  $\text{CdI}_2$  [26]. Основные результаты оказались сходными с данными для солей меди и цинка. Также доказано образование двух типов основных солей кадмия: безаммиачных  $\text{CdA} \cdot n\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и аммиакосодержащих  $\text{CdA} \cdot n\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot s\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где А-анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Величины  $n$ ,  $s$  и  $x$  в этих солях зависят от концентрации исходных растворов и соотношения осадитель: соль. Соли первого типа осаждаются из разбавленных растворов, а второго — из более концентрированных. Специфика поведения солей кадмия по сравнению с аналогичными солями меди и цинка, обусловленная большим сродством кадмия к галогенам, чем к гидроксиду, заключается в следующем: аммиак выступает чаще как комплексообразователь, а не основание (осадитель); молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ , а также ОН-группы не замещают изоморфно друг друга; из концентрированных растворов одновременно выпадают основные соли и малорастворимый гидрат диаминокадмийгалогенида  $\text{CdA} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где А —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ . При определенном отношении  $\text{NH}_3 : \text{CdA}$  первым осаждается аммиакат, гидролиз которого по мере разбавления растворов усиливается; в разбавленных растворах процесс гидролиза преобладает над процессом комплексообразования, поэтому здесь образуются только безаммиачные основные соли. Так, показано [23], что аммиак осаждаст основной хлорид  $\text{CdCl}_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  из растворов, содержащих 0,025 мол/л и меньше хлористого кадмия.

По своей кристаллической структуре  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$  изоморфна с гидроксидами магния и никеля (II). Она имеет слоистую гексагональную решетку. Высказано мнение о существовании двух модификаций гидроксида кадмия, которое не сразу подтвердилось дальнейшими исследованиями.

На этом основании продолжительное время его считали монокристаллическим соединением.

При гидролизе диметилкадмия  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  в 96%-ном этаноле при температуре от  $-10$  до  $0$  °С получена [27] новая модификация  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ; обычный же гидроксид кадмия с гексагональной слоистой решеткой назван  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ . Он менее устойчив, чем  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ . При нагревании в воде при  $150$  °С переход  $\gamma \rightarrow \beta$  завершается за 4 сут, а при  $10$  мм рт. ст. и  $115$  °С он разлагается до  $\text{CdO}$ .

По термогравиметрическим данным [28], дегидратация  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$  до  $\text{CdO}$  в зависимости от условий осаждения гидроксида начинается при  $170\text{--}200$  °С и заканчивается при  $325\text{--}350$  °С. Никаких промежуточных продуктов дегидратации рентгенографически не обнаружено. Изучена скорость обезвоживания  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ . Показано, что при  $300$  °С и выше происходит дегидратация  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$  с образованием продукта состава  $\text{CdO}_{0,8}$ .

### Литература

1. Панасюгин А.С., Римошевский С.Л., Иванов Д.Э., Михалап Д.П. и др. Анализ источников образования гальваношламов и возможностей эффективной их утилизации с использованием в машиностроительном комплексе Республики Беларусь // *Литье и металлургия*. 2005. №1. С. 79–82.
2. Трибушевский В.Л., Римошевский С.Л., Панасюгин А.С., Иванов Д.Э. и др. Перспективные источники ресурсов металлов (Cu, Ni) для легирования чугунов, образующиеся на территории Республики Беларусь // *Литье и металлургия*. 2005. №1. С. 103–104.
3. Панасюгин А.С., Михалап Д.П., Римошевский С.Л. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (соединения  $\text{Al}^{3+}$ ) // *Литье и металлургия*. 2005. №3. С. 64–68.
4. Панасюгин А.С., Михалап Д.П., Римошевский С.Л. и др. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (Fe) // *Литье и металлургия*. 2006. №1. С. 44–51.
5. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. 2-е изд. М.: Химия, 1965.
6. Доброхотов Г.Н. Величина рН в процессах осаждения гидроокисей металлов из сернокислых растворов // *Журн. прикл. химии*. 1954. Т. 27. С. 1056.
7. Маковская Г.В., Спиваковский В.Б. Основные хлориды и гидроокиси никеля (II) и кобальта (II) и условия их осаждения из хлоридных растворов // *Журн. неорг. химии*. 1969. Т. 14. С. 1478.
8. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я., Гудима Н.В. Кобальт. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
9. Берг Л.Б. Введение в термографию. 2-е доп. изд. М.: Наука, 1969.
10. Буздов К.А., Тешова С.Ш. Свойства гидратов окисей меди, кадмия и гидрата закиси кобальта // *Журн. неорг. химии*. 1968. Т. 13.
11. Schrader R., Petzold D. Über die Verhältnisse bei der Fällung von Kobalt (III) — hydroxid mit Natriumchlorid in saurer Lösung // *Z. anorg. allg. Chem.* 1967. Vol. 353. P. 174.
12. Schrader R., Petzold D. Zur Phase  $\text{CoOOH}$  // *Z. anorg. allg. Chem.* 1967. Vol. 353. P. 186.
13. Petzold D., Schrader R. Untersuchungen über die Phase  $\text{CoOOH}$  // *Z. Chem.* 1967. Vol. 7. P. 281.

14. Роде Е.Я. Физико-химическое изучение окислов и гидроокислов металлов // Журн. неорг. химии. 1956. Т. 1. С. 1430.
15. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Г. Брауера (пер. с нем.). М.: ИЛ., 1956.
16. Тананаев И.В., Мзареулишвили Н.В. Изучение реакции образования гидроокиси кадмия // Журн. неорг. химии. 1956. Т. 1. С. 2225.
17. Кетов А.Н., Печковский В.В., Старков Н.П., Варской Б.Н. О получении, составе и некоторых свойствах основного сульфата кадмия // Журн. неорг. химии. 1961. Т. 6. С. 2009.
18. Маргулис Е.В., Копылов Н.И., Гришанкина Н.С. Об образовании жидкой фазы при термическом разложении сульфата кадмия в системе  $\text{CdSO}_4 - 2\text{CdO} - \text{CdSO}_4$  // Журн. неорг. химии. 1965. Т. 10. С. 1002.
19. Маргулис Е.В., Ремизов Ю.С., Копылов Н.И. О твердофазном взаимодействии между окислами и сульфатами цинка, кадмия и меди // Журн. неорг. химии. 1963. Т. 8. С. 1862.
20. Аксельруд Н.В., Спиваковский В.Б. Изучение основных солей и гидроокисей металлов. Основные хлориды кадмия // Журн. неорг. химии. 1958. Т. 3. С. 1748.
21. Киракосян А.К. О взаимодействии сернокислого кадмия с аммиаком в водной среде // Журн. неорг. химии. 1959. Т. 4. С. 2779.
22. Киракосян А.К., Елисеев А.А. О взаимодействии сернокислого кадмия с аммиаком в водной среде // Журн. неорг. химии. 1960. Т. 5. С. 2095.
23. Киракосян А.К. Осаждение основных хлоридов кадмия аммиаком // Журн. неорг. химии. 1962. Т. 7. С. 2557.
24. Киракосян А.К. Растворимость бромистого кадмия в водноаммиачных растворах // Журн. неорг. химии. 1960. Т. 5. С. 214.
25. Киракосян А.К. Изучение реакции осаждения основных бромидов кадмия аммиаком // Журн. неорг. химии. 1963. Т. 8. С. 622.
26. Киракосян А.К., Сачков С.И. Осаждение основных йодидов кадмия аммиаком // Журн. неорг. химии. 1964. Т. 9. С. 2719.
27. Glemser O., Hauschild U., Richert H. Uber eine neue polymorphe Modifikation des Cadmiumhydroxyds // Z. anorg. allg. Chem. 1957. Vol. 290. P. 58.
28. Cabannes-Ott Gh. Sur la constitution de quelques oxydes metalliques hydrates // Ann. Chimie. 1960. Vol. 5. P. 905.