

PACS numbers: 65.40.gk, 75.50.Gg, 81.10.Dn, 81.15.Lm, 81.20.Fw, 82.45.Yz, 82.80.Fk

Дослідження процесу співосадження подвійних гідроксидів Fe–Co

Л. А. Фролова, Т. Є. Бутиріна

*Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»,
просп. Гагаріна, 8,
49005 Дніпро, Україна*

Ферити Кобальту, що мають шпінельну кубічну структуру, широко досліджуються впродовж багатьох років. Це, перш за все, зумовлено надзвичайно широким спектром використання їх, що охоплює такі галузі застосування як магнетний запис високої щільності, медицина (комп'ютерна томографія, контрастні речовини магнетно-резонансної томографії, цільове введення ліків і гіпертермія), електроніка, телекомунікаційне та космічне обладнання, природоохоронні технології, газові сенсори, суперконденсатори та ін. Застосування рідкофазних технологій одержання феритів Кобальту дає змогу змінювати структуру, склад і, як наслідок, функціональні властивості кінцевого продукту. Поширеною є гідрофазна метода, що включає стадію співосадження три- та двовалентних гідроксидів з подальшим термообробленням за високих температур. Більш перспективною є технологія, що базується на співосадженні гідроксидів Феруму(II) та Кобальту(II). Однак цей процес вивчено недостатньо. В даній роботі за допомогою термодинамічних розрахунків, циклічної вольтамперометрії (ЦВА) досліджено системи $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$. Встановлено послідовні стадії утворення гідроксокомплексів. Термодинамічні розрахунки показали, що рН осаження гідроксидів мають схожі значення. Одержані дані ЦВА при мольному співвідношенні $n = [\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ у системі $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ показали, що хід катодних ділянок кривих послідовно змінюється для циклів 1–5, що свідчить про руйнування утворених проміжних сполук.

Cobalt ferrites, which have a spinel cubic structure, have been widely studied for many years. This is primarily due to the extremely wide range of their use, covering such areas of application as high-density magnetic recording, medicine (computed tomography, contrast agents of magnetic resonance imaging, targeted introduction of drugs and hyperthermia), electronic, telecommunication and space equipment, environmental tech-

nologies, gas sensors, supercapacitors, etc. The use of liquid-phase technologies for producing cobalt ferrites allows us to change the structure, composition and, as a result, the functional properties of a final product. The hydrophase method is widespread, including the step of coprecipitation of trivalent and divalent hydroxides with further heat treatment at high temperatures. Technologies that are more promising based on the coprecipitation of the iron(II) and cobalt(II) hydroxides. However, this process has not been sufficiently studied. In this work, using the thermodynamic calculations and cyclic voltammetry (CVA), we study the $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ systems. Successive stages of the formation of hydroxocomplexes are established. Thermodynamic calculations show that the pH values for the deposition of hydroxides have similar values. The CVA data were obtained with a molar ratio $n = [\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ in the $\text{Fe}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ system. The course of the cathode sections of the curves changes sequentially for cycles 1–5 that indicates the degradation of the formed intermediate compounds.

Ключові слова: гідроксид, ферит Кобальту, гідроксокомплекс, вольтамперометрія, співосадження.

Key words: hydroxide, cobalt ferrite, hydroxocomplex, voltammetry, coprecipitation.

(Отримано 6 липня 2020 р.; в остаточній формі — 17 серпня 2020 р.)

1. ВСТУП

Ферити Кобальту, що має шпінельну кубічну структуру, широко досліджуються впродовж багатьох років. Це, перш за все, зумовлено надзвичайно широким спектром його використання, що охоплює такі галузі застосування як магнетний запис високої щільності, медицина (комп'ютерна томографія, контрастні речовини магнетно-резонансної томографії, цільове введення ліків і гіпертермія), електроніка, телекомунікаційне та космічне обладнання, природоохоронні технології, газові сенсори, суперконденсатори та ін. [1–7]. Зростаючий інтерес до таких матеріалів зумовлено унікальним поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей фериту Кобальту. Прогнозоване регулювання складу шпінелевих феритів розширює можливості ефективного використання таких матеріалів. Основними методами одержання CoFe_2O_4 є твердофазна синтеза з вихідних оксидів, золь-гель-методи та метода хімічного співосадження.

Для реалізації твердофазної синтези потрібні високі температури випалу, що приводить до спікання та агломерації кінцевого продукту [8]. Головним недоліком золь-гель-методи є тривалість проведення синтезу внаслідок того, що в основі процесу лежить перетворення колоїдного розчину у колоїдний осад. Даний пере-

хід здійснюється впродовж тривалого інтервалу часу [9]. Метода хемічного осадження є простою та не вимагає дорогої апаратури, а також дає змогу понизити температуру термооброблення [10–12]. Є варіанти синтезу феритів із застосуванням йонного обміну [13], плазмового розряду [14], ультразвуку [15].

Найпоширенішою є метода, що включає стадію співосадження три- та двовалентних гідрооксидів з подальшим термообробленням за високих температур [16, 17]. Процеси осадження Кобальт(II)-гідроксиду досліджувалися багатьма авторами [18–20]. Однак процес співосадження Ферум(II)- та Кобальт(II)-гідрооксидів було досліджено недостатньо.

Використання у якості осаджувальних агентів лугів дає змогу одержати кількісно однорідний продукт. Згідно з існуючим уявленням, осадження перебігає у декілька стадій; на першій йони металів утворюють комплекси з водним розчином, а потім утворюється гідроксид. Такі ступінчасті процеси сприяють спочатку утворенню зародків твердої фази з подальшим утворенням вторинних частинок шляхом агрегації наявних. При формуванні ланцюжкової структури подвійних шаруватих гідрооксидів (ПШГ) важлива участь аніонів утворених основних солей. Експерименти показали можливість утворення однорідних осадів гідрооксидів різноманітних складів: Mg-Al-ПШГ, Zn-Al-ПШГ, Ca-Al-ПШГ, Ni-Fe-ПШГ, Mg-Fe-ПШГ, Co-Fe-ПШГ [21–24]. Можливість утворення співосаджених сполук пояснювалася близькими значеннями рН осадження відповідних гідрооксидів. Утворення шпінельних фаз зі співосаджених гідрооксидів за значно нижчих температур спостерігали в системах NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ [12, 16].

Метою даної статті є встановлення механізму співосадження Ферум(II)- та Кобальт(II)-гідрооксидів на основі використання термодинамічної аналізи та циклічної вольтамперометрії.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження процесу співосадження проводили в реакторі, забезпеченому мішалкою, ртутним термометром. Постійну температуру підтримували за допомогою термостата ІТЖ-0-03.

Термодинамічні розрахунки виконували згідно з методикою, наведеною в [25].

Співвідношення компонентів у розчині визначали за формулою $n = [\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$.

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) одержували за допомогою потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry) у потенціодинамічному режимі за швидкості розгортання потенціалу у 100 мВ/с. Робочою електродою слугувала платина площею у 2,0 см². Допоміжна електрода була також платиновою. Елект-

рода порівняння — насичена хлоридсрібна електрода марки ЕВЛ-1М1, з'єднана з коміркою електролітичним містком.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для кількісного опису процесу осадження Кобальт(II)-гідроксиду та Ферум(II)-гідроксиду було розраховано та побудовано залежність логаритму концентрації компонентів від значення рН.

На рисунку 1 представлено розрахунки розподілу йонів Кобальту та Феруму, розчинність гідроксидів в залежності від значення рН. У розчині до рН = 8,9 Кобальт є у формі Co^{2+} та CoOH^+ ; за рН = 9 утворюється малорозчинний Кобальт(II)-гідроксид. Концентрація $\text{Co}(\text{OH})_2$ збільшується зі збільшенням рН. Крива, що представляє $\lg S_{\text{Co}}$, має гіперболічну форму, та за рН = 8,9 загальна розчинність $\text{Co}(\text{OH})_2$ виходить на плато.

Аналогічні розрахунки було проведено для визначення розподілу гідроксидних сполук Феруму. Одержані дані свідчать про те, що за рН = 8,2 осаджується Ферум(II)-гідроксид, і повне осадження досягається при рН = 10,5. Таким чином, підтверджено, що рН осадження гідроксидів Феруму та Кобальту мають близькі значення. Наявність такого плато є загальною рисою діаграми розчинності для Fe^{2+} і Co^{2+} і кількісно описує діапазон рН, де йони металів можуть ефективно співосаджуватися з розчину шляхом утворення гідроксидів.

Можливість утворення гетерогідроксокомплексів вивчали за допомогою циклічної вольтамперометрії.

Циклічні вольтамперограми для досліджуваних систем харак-

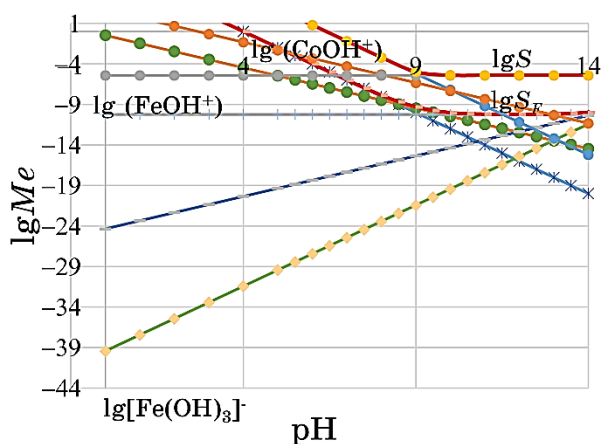


Рис. 1. Залежність логаритму концентрації йонів і гідроксокомплексів Кобальту(II) та Феруму(II) від рН.¹

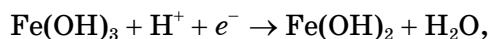
теризують стадії окиснення-відновлення в розчині. На рисунках 2-5 наведено ЦВА, одержані для розчинів з різним складом ($\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}-\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) за $n = 1$. Обране співвідношення компонентів $n = 1$ відповідає присутності в розчині як катіонів металів, так і гідроксокомплексів. В залежності від складу вони характеризуються наявністю низки характерних ділянок.

На рисунку 2 показано послідовні ЦВА, одержані для системи $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ за $n = 1$ і $n = 0$ для циклів 1-5.

За $n = 0$ спостерігається практично повний збіг кривих при циклуванні. Катодні ділянки відповідають процесам відновлення катіонів Феруму(II); анодні ділянки — окисненню до Феруму(II) та виділенню кисню.

За $n = 1$ при анодній поляризації спостерігається різке зростання струму, яке відповідає перебігу процесів виділення кисню та окисненню сполук Феруму(II) (рис. 2).

На катодній гілці ЦВА спостерігається декілька піків струму, зумовлених електрохімічним відновленням. Пік відновлення $+0,28$ В відповідає віднові Fe(III) до Fe(II) за реакцією:



а $E = -0,38$ В відповідає реакції:

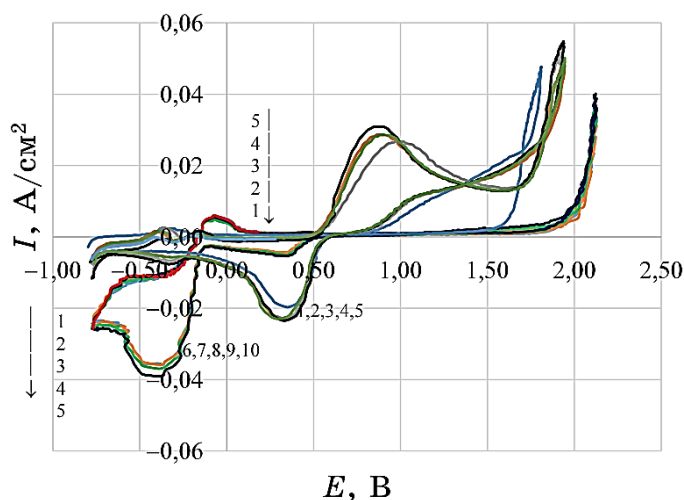
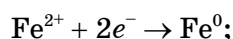


Рис. 2. ЦВА розчинів систем $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ (п'ять циклів — 1, 2, 3, 4, 5) та за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0$ (п'ять циклів — 6, 7, 8, 9, 10).²

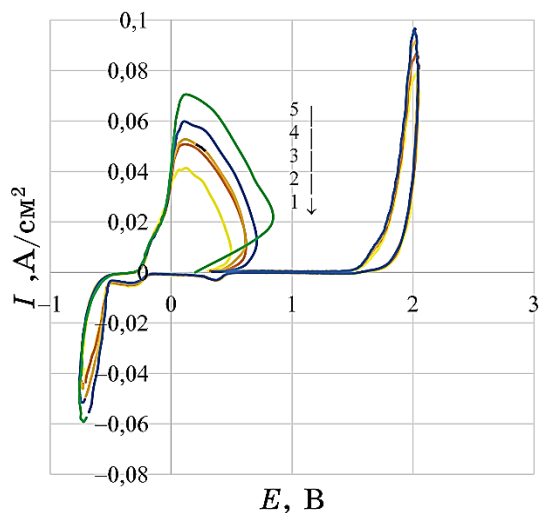


Рис. 3. ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ (п'ять циклів).³

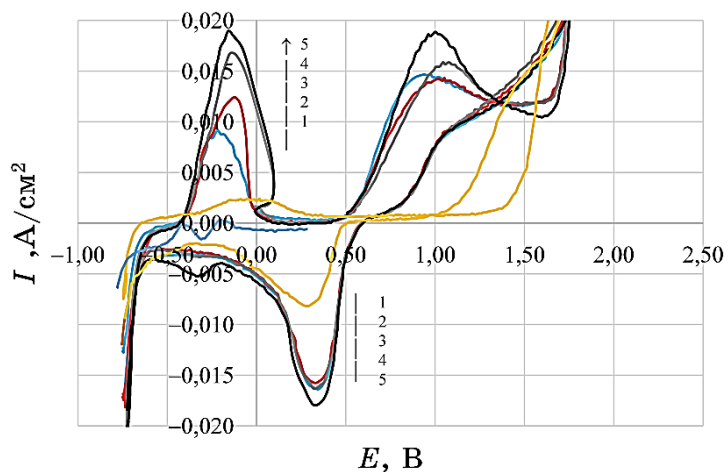


Рис. 4. ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ (п'ять циклів).⁴

вони практично збігаються на прямій і зворотній розгортках. Хоча в даний час налічується велика кількість оксигідроксидних сполук Феруму, можна припустити саме такий набір анодних і катодних реакцій, який зумовлений також обраним діапазоном циклування.

При цьому площа піків може бути використаною як критерій,

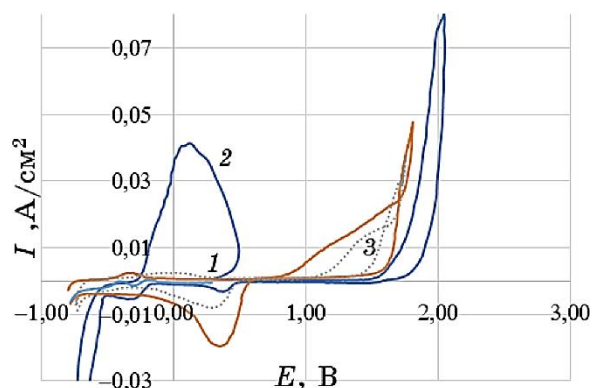


Рис. 5. ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (1) (перший цикл) і $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (2), $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (3) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[M^{2+}] = 1.5$

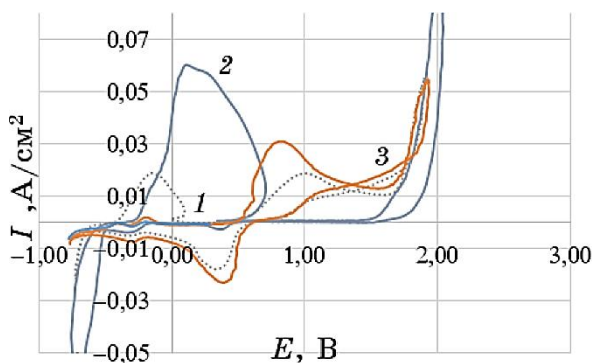


Рис. 6. ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (1) (п'ятий цикл) і $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (2), $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (3) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[M^{2+}] = 1.6$

що характеризує інтегральну швидкість процесу розкладання гідроксокомплексів, тобто концентрацію відповідних йонів у розчині (рис. 3). У кожному з них піки окиснення $E_1 = -0,38$ В, $E_2 = -0,6$ В і $E_3 = +0,87$ В не збігаються між собою та збільшуються від 1-го до 5-го циклу.

ЦВА для п'ятих послідовних циклів для розчинів системи $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за $n = 1$ показано на рис. 3. Очевидно, що при першому скануванні розчину відбувається двостадійне окиснення при $E_1 = -0,2$ В і $E_2 = 0,12$ В та відновлення при $-0,4$ В і $-0,27$ В. При подальшому циклуванні перший анодний пік не змінюється, а другий значно збільшується.

Як впливає з одержаних даних (рис. 4) за $n = 1$, за наявності

в розчині одночасно катіонів Феруму(II) та Кобальту(II) присутні піки, що не є адитивними до індивідуальних розчинів $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ та $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$.

Крім того, на спільному графіку за $n = 1$ на катодних та анодних кривих присутні піки, які відповідають окиснювально-відновним процесам руйнування Кобальт(II)- та Ферум(II)-гетерогідроксокомплексів. Поступове збільшення піків і деякий зсув катодного піку в бік позитивних значень можна пояснити утворенням більш стійких, порівняно з вихідними, проміжних комплексів (рис. 5, 6).

Необхідно також відзначити, що прямий і зворотній ходи катодних ділянок ЦВА не збігаються між собою, що вказує на значний вплив поступового вивільнення катіонів із утворених гідроксокомплексів. Тобто спостерігається поступове руйнування гетерогідроксокомплексів, що фіксується появою відповідних піків ЦВА.

Оскільки у атома Кобальту радіус менше, ніж у атома Феруму, енергія зв'язку Co-O більше; тому, відповідно до схеми Коссея, основні властивості зменшуються в ряді $\text{Fe(OH)}_2\text{...Co(OH)}_2$ та зростає стійкість комплексів, що пов'язане з заповненням електронами d -орбіталей з низькою енергією при октаедричному оточенні лігандами [26], тобто при додаванні луку утворюються сполуки $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe(OH)-O-(OH)Co}(\text{H}_2\text{O})_5]_n$, які поступово руйнуються.

4. ВИСНОВКИ

В роботі запропоновано використання методи циклічної вольтамперометрії для вивчення процесу утворення Кобальт(II)- та Ферум(II)-гетерогідроксокомплексів.

З'ясовано, що реакція взаємодії між розчинами FeSO_4 , CoSO_4 та NaOH перебігає в декілька стадій. На початковій стадії утворюються акваіони. Потім відбувається формування осаду гетерогідроксокомплексів. За результатами ЦВА гідроксиди формуються у вигляді Кобальт(II)- та Ферум(II)-гетерогідроксокомплексів, які є нестійкими та поступово руйнуються.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. S. Kumbhar et al., *Applied Surface Science*, **259**: 39 (2012); <https://www.semanticscholar.org/paper/Chemical-synthesis-of-spinel-cobalt-ferrite-for-Kumbhar-Jagadale/e832ad35ce28ca0609e03354093ff904db9227a6>
2. F. R. Mariosi et al., *Ceramics International*, **46**, No. 3: 2772 (2020); <https://www.x-mol.com/paper/5871517>
3. K. L. Routray, S. Saha, and D. Behera, *Materials Science and Engineering*:

- B*, 257: 114548 (2020);
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510720300556?via%3Dihub>
4. T. R. R. Naik et al., *J. of Materials NanoScience*, **6**, No. 2: 67 (2019);
<http://www.pubs.iscience.in/journal/index.php/jmns/article/view/856>
 5. N. Heydari, M. Kheirmand, and H. Heli, *Int. J. of Green Energy*, **16**, No. 6: 476 (2019); <https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1580198>
 6. S. Pansambal et al., *J. of Water and Environmental Nanotechnology*, **4**, No. 3: 174 (2019); http://www.jwent.net/article_36844.html
 7. B. C. Keswani et al., *J. of Applied Physics*, **126**, No. 17: 174503 (2019);
<https://doi.org/10.1063/1.5114815>
 8. F. Sharifianjazi et al., *Ceramics International*, **46**, No. 11: 18391 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
 9. L. E. Caldeira et al., *Ceramics International*, **46**, No. 2: 2465 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.240>
 10. A. M. Wahba and M. B. Mohamed, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **378**: 246 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.164>
 11. J. Revathi et al., *Physica B: Condensed Matter*, **587**: 412136 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412136>
 12. L. Frolova, A. Pivovarov, and T. Butyrina, *Pigment and Resin Technology*, **46**, No. 5: 356 (2017); <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2016-0073>
 13. S. V. Saikova et al., *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **65**: 291 (2020);
<https://doi.org/10.1134/S0036023620030110>
 14. L. Frolova, A. Pivovarov, and E. Tsepich, *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications* (Cham: Springer: 2016), p. 213;
<https://www.springer.com/gp/book/9783319307367#>
 15. L. Frolova, A. Pivovarov, and E. Tsepich, *J. Chem. Technol. Metallurgy*, **51**, No. 2: 163 (2016); <https://dl.uctm.edu/journal/node/j2016-2/5-Florova-163-167.pdf>
 16. L. Frolova, *Pigment & Resin Technology*, **48**, No. 6: 487 (2019);
<https://doi.org/10.1108/PRT-12-2018-0126>
 17. F. Sharifianjazi et al., *Ceramics International*, **46**, No. 11: 18391 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
 18. H. Tahara, S. Tajima, and T. Tani, *J. of the Ceramic Society of Japan*, **110**, No. 1288: 1048 (2002).
 19. T. N. Ramesh, M. Rajamathi, and P. V. Kamath, *Solid State Sciences*, **5**, No. 5: 751 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00086-4)
 20. J. Liu et al., *Particuology*, **10**, No. 1: 24 (2012).
 21. F. L. Theiss, G. A. Ayoko, and R. L. Frost, *Applied Surface Science*, **383**: 200 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>
 22. B. Grégoire, C. Ruby, and C. Carteret, *Dalton Transactions*, **42**, No. 44: 15687 (2013); <https://doi.org/10.1039/c3dt51521d>
 23. K. Y. Ma et al., *Electrochimica Acta*, **198**: 231 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.082>
 24. X. Li et al., *J. of Materials Chem. A*, **5**, No. 30: 15460 (2017);
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ta/c7ta04001f#!divAbstract>
 25. V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, and E. M. Nevskaya, *Gidroliz Ionov Metallov v Razbavlennykh Rastvorakh* (Moscow: Atomizdat: 1979) (in Russian);

- В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская, *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах* (Москва: 1979).
26. S. Yu. Chundak and I. Ye. Barchiy, *Osnovy Khimii Kompleksnykh Spoluk: Navchal'nyy Posibnyk* (Uzhhorod: Vyd-vo UzhNU 'Goverla': 2019) (in Ukrainian); С. Ю. Чундак, І. Є. Барчій, *Основи хімії комплексних сполук: навчальний посібник* (Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла»: 2019).

*SHEI 'Ukrainian State University of Chemical Technology',
8, Gagarin Ave.,
UA-49005 Dnipro, Ukraine*

¹ Fig. 1. Dependence of the logarithm of concentration of ions and hydroxocomplexes of cobalt(I) and iron(I) on pH.

² Fig. 2. Cyclic voltamperegrams of $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ (five cycles: 1, 2, 3, 4, 5) and at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=0$ (five cycles: 6, 7, 8, 9, 10).

³ Fig. 3. Cyclic voltamperegrams of $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ (five cycles: 1, 2, 3, 4, 5).

⁴ Fig. 4. Cyclic voltamperegrams of $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ (five cycles: 1, 2, 3, 4, 5).

⁵ Fig. 5. Cyclic voltamperegrams of $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (1) (first cycle) and $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (2), $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (3) solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$.

⁶ Fig. 6. Cyclic voltamperegrams of $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (1) (fifth cycle) and $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (2), $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (3) solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$.