

Е. Д. ДЗЮБА, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. И. САЛОНЕЦ,
Т. И. БАРАННИКОВА

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТОВ СРЕДНЕГО ОРТОФОСФАТА КОБАЛЬТА

Известно существование двух гидратов среднего ортофосфата кобальта: $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1]. Ранее нами [2, 3] изучен процесс дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ методом термического анализа; приведены ИК спектры поглощения $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его дегидратации, выделенных в характерных точках кривой ДТА. Работ по изучению тетрагидрата ортофосфата кобальта в литературе не обнаружено. Отсутствуют также сведения о структуре как $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, так и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Цель данной работы — изучение состояния воды в тетрагидрате среднего ортофосфата кобальта и сопоставление его с таковым в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Для идентификации частот колебаний ОН-содержащих групп и молекул H_2O проанализированы также ИК спектры поглощения дейтероаналогов изучаемых гидратов, записанные при комнатной температуре и при охлаждении до температуры жидкого азота.

Тетрагидрат среднего ортофосфата кобальта получали гидротермальной обработкой $\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ при 120° в течение 24 час. Кристаллогидрат состава $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получали при взаимодействии водных растворов хлорида кобальта и тринатрийфосфата, взятых в стехиометрическом соотношении. Индивидуальность синтезированных гидратов устанавливали методами химического и рентгенофазового анализа. Дейтероаналоги синтезированы в аналогичных условиях с использованием растворов в тяжелой воде.

ИК спектры поглощения в области $400-3800 \text{ см}^{-1}$ записывали на спектрофотометре UR-20. Рабочая концентрация исследуемого вещества по массе в таблетке из KBr составляла 2%. Оптические спектры поглощения в видимой области спектра ($30\,000-12\,500 \text{ см}^{-1}$) регистрировали на спектрофотометре Specord-UV VIS, образцы готовили в виде суспензии порошков в вазелиновом масле.

ИК спектры поглощения $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и их дейтероаналогов, записанные при комнатной температуре и температуре жидкого азота, приведены на рис. 1, 2. Значения максимумов полос поглощения в спектрах этих соединений сведены в таблицу.

В спектре поглощения $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, кривая 1) можно выделить три области колебаний молекул гидратной воды: область валентных ($2800-3600 \text{ см}^{-1}$), деформационных ($1550-1670 \text{ см}^{-1}$) и либрационных ($500-920 \text{ см}^{-1}$) колебаний. В области валентных ОН-колебаний проявляется несколько очень широких полос с размытыми максимумами, которые при охлаждении образца разрешаются более четко и дают четыре максимума поглощения: $3410, 3310, 3125, 2930 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кривая 2), а при дейтерировании смещаются с изотопическим коэффициентом $k = 1,34-1,36$ (рис. 1, кривая 3). Деформационные колебания молекул воды дают сравнительно широкую полосу поглощения с максимумом при 1655 см^{-1} (рис. 1,

Волновые числа (см⁻¹) максимумов полос поглощения в ИК спектрах гидратов среднего ортофосфата кобальта

Co ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O		Co ₃ (PO ₄) ₂ ·4D ₂ O		Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O		Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8D ₂ O		Отнесение
t _{комн}	t _{ж. N₂}	t _{комн}	t _{ж. N₂}	t _{комн}	t _{ж. N₂}	t _{комн}	t _{ж. N₂}	
—	3475 пл	2640 пл	2587	—	—	—	—	ν(OH) (OD)
3420 пл	3410	2545	2533	3470	3455	2585	2560	
3330 пл	3310	2470	2450	3200 пл	3215	2345 пл	2405	
3125 пл	3125	2325	2335	—	—	—	2325	δ(H ₂ O) (D ₂ O)
2960 пл	2930	2240	2210	3080 пл	3050 пл	2310	2285	
1655 пл	1670	1215	1233	1640	1650	1210	1210	
—	1600 пл	—	—	1595	1595	—	1180	ν _{as} (PO ₄), F ₂ (ν ₁)
1110	1115	1112	1113	1078 пл	1080	1075 пл	1070 пл	
—	—	1090 пл	1075 пл	1045	1053	1047	1053	ν _s (PO ₄), A ₁ (ν ₃)
1052	1050	1052	1053	—	—	—	980	
1022	1027	1022	1025	—	—	—	942	ν _R (H ₂ O) (D ₂ O)
—	990 пл	—	994 пл	986	988	—	—	
977	980	975	978	950	950	945	—	ν(Co—O _{H₂O}) ν ₂ (PO ₄), F ₂ , ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
905 пл	915	—	918 пл	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	~890 пл	880	—	—	—	—	
853	850	—	805	863	878	860 пл	863 пл	ν ₂ (PO ₄), F ₂ , ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	805	—	825	—	828	
795	805	~805	797	—	—	—	808	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	~790	763 пл	—	—	—	—	
—	—	765	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
708	735	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	705	—	683	—	—	—	—	
—	652	670 пл	646	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
637	643	642	608 пл	—	—	—	—	
606	610	605 пл	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	532 пл	—	—	—	—	
—	—	522 о. сл	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
595	500	—	484 пл	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	596	593	593	—	—	—	—	
572	573	572	573	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	478	474	474	—	—	—	—	
480	478	474	432	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	430	432	—	—	—	—	
428	—	405 пл	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	ν ₁ (PO ₄), E
—	—	—	—	—	—	—	—	

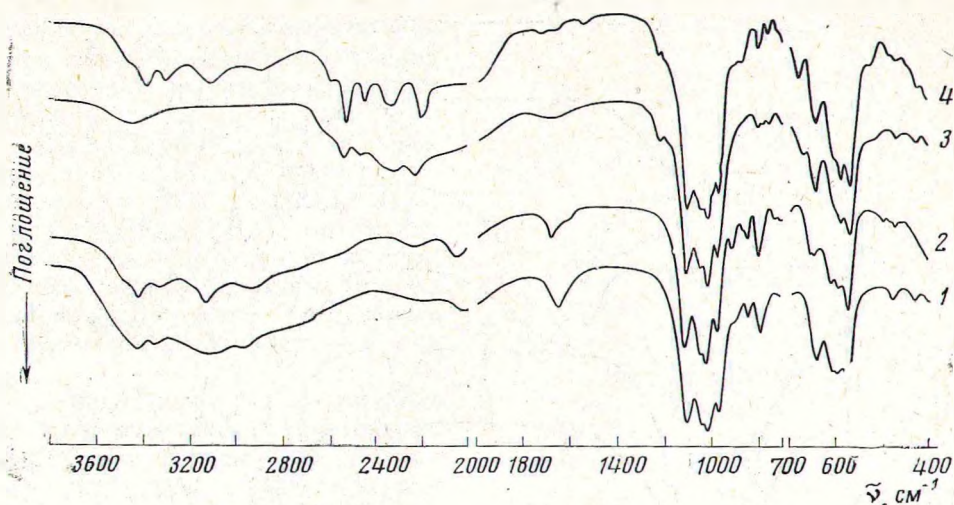


Рис. 1. ИК спектры поглощения $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1, 2) и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ (3, 4), записанные при температуре 20° (1, 3) и жидкого азота (2, 4)

кривая 1), которая при охлаждении образца разделяется на две компоненты: узкую средней интенсивности при 1670 см^{-1} и вторую — около 1600 см^{-1} , проявляющуюся в виде четкого не очень интенсивного плеча. Высокое значение частоты деформационного колебания воды (1670 см^{-1} по сравнению с частотой 1595 см^{-1} для свободной молекулы H_2O) дает основание предположить, что молекулы воды в структуре $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сильно нагружены, а проявление двух компонент деформационного колебания может быть следствием существования двух неэквивалентных типов молекул воды в этом гидрате, причем высокочастотная компонента в соответствии с известной антибатностью сдвига частот валентных и деформационных колебаний воды при ассоциации молекул [4] должна быть отнесена к колебаниям более сильно связанной воды. Подтверждением наличия неэквивалентных типов молекул воды в структуре $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ может служить также проявление в ИК спектре указанного гидрата большого числа полос либрационных колебаний H_2O : $915, 850, 805, 735, 705, 652, 643$ и 610 см^{-1} . Причиной проявления такого большого набора либрационных частот может быть также и низкая симметрия молекул воды, входящих в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что приводит к проявлению наряду с маятниковыми и верными частот крутильных колебаний молекул воды, обычно неактивных в ИК спектрах поглощения [5]. Отнесение частот к тому или иному типу либрационных колебаний в данном случае затруднительно. Отсутствие структурных данных для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ затрудняет однозначную интерпретацию наблюдаемых полос валентных колебаний молекул воды в ИК спектре указанного гидрата. Однако, основываясь на приведенных в литературе сведениях [4, 6], можно заключить, что молекулы воды в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ координированы ионами кобальта и участвуют в образовании водородных связей. Наибольшая величина энергии Н-связи, оцененная по величине низкочастотного сдвига относительно $\nu_0 = 3700 \text{ см}^{-1}$ [6], составляет $\sim 15 \text{ ккал/моль}$.

К валентному колебанию связи $\text{Co}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ может быть отнесена полоса $\sim 500 \text{ см}^{-1}$, слабо чувствительная к дейтерированию ($\Delta\nu = 16 \text{ см}^{-1}$).

Спектр $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в области колебаний иона PO_4^{3-} может быть интерпретирован в предположении понижения симметрии свободного иона PO_4^{3-} . Проявление в ИК спектре поглощения полос, соответствующих

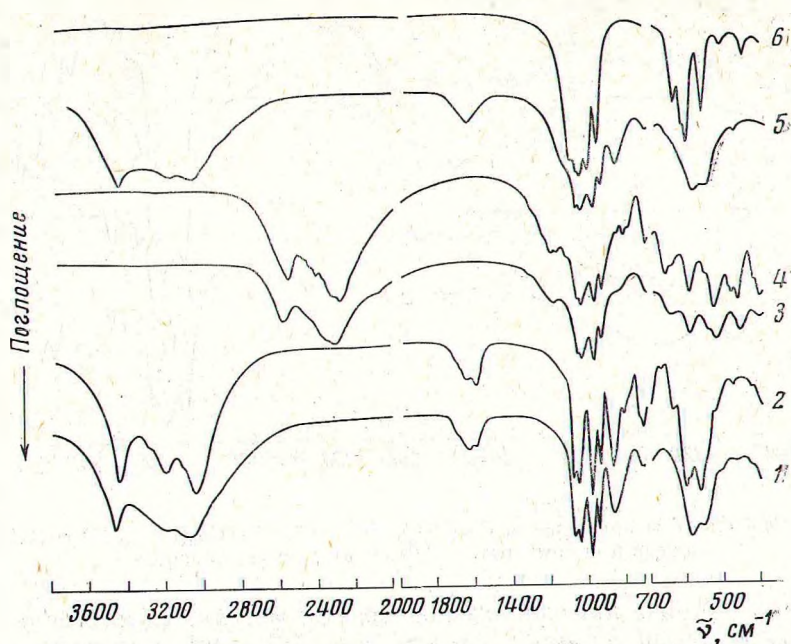


Рис. 2. ИК спектры поглощения $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1, 2) и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{D}_2\text{O}$ (3, 4), записанные при температуре 20° (1, 3) и жидкого азота (2, 4), а также продуктов дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = 50\%$ (5) и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (6)

щих запрещенным вырожденным колебаниям группы PO_4 ν_3 , ν_1 и ν_4 (таблица), свидетельствует о низкой симметрии тетраэдра PO_4^{3-} вследствие искажения его за счет различного рода взаимодействий.

ИК спектр поглощения гидрата $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ также довольно сложный (рис. 2). Дейтерирование указанного кристаллогидрата и охлаждение образцов в процессе записи позволили выделить в ИК спектре поглощения частоты, относящиеся к колебаниям групп OH и молекул H_2O в целом (таблица). Наличие трех компонент частоты деформационного колебания H_2O обусловлено, вероятно, существованием в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ трех видов структурно неравноценных молекул воды, на что уже указывалось ранее [3, 7].

Удаление 4 молей H_2O из $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = 50\%$) не приводит к принципиальному изменению ИК спектра поглощения по сравнению с исходным, и спектр полученного образца условного состава $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, кривая 5) совершенно отличен от ИК спектра, синтезированного независимым путем тетрагидрата $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Потеря 4 молей H_2O из $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ обратима, и при регидратации в гидротермальных условиях снова образуется исходный октагидрат фосфата кобальта.

Состояние воды в гидратах среднего ортофосфата кобальта, содержащего 4 и 8 молекул H_2O , существенно различно. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что одна молекула воды в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ связана слабыми водородными связями, а три другие прочно связаны с катионом и анионом координационными и водородными связями. В кристаллогидрате $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ шесть молекул H_2O находятся во внешней координационной сфере и имеют, вероятно, цеолитный характер, поскольку их удаление при нагревании не оказывает существенного влияния на структуру фосфата. Остальные две молекулы H_2O входят в

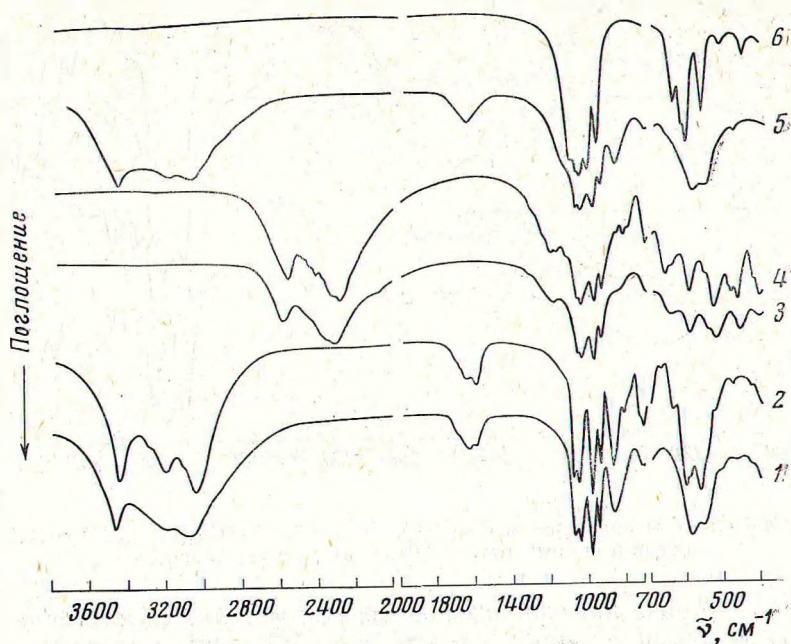


Рис. 2. ИК спектры поглощения $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1, 2) и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{D}_2\text{O}$ (3, 4), записанные при температуре 20° (1, 3) и жидкого азота (2, 4), а также продуктов дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = 50\%$ (5) и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (6)

щих запрещенным вырожденным колебаниям группы PO_4 ν_3 , ν_1 и ν_4 (таблица), свидетельствует о низкой симметрии тетраэдра PO_4^{3-} вследствие искажения его за счет различного рода взаимодействий.

ИК спектр поглощения гидрата $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ также довольно сложный (рис. 2). Дейтерирование указанного кристаллогидрата и охлаждение образцов в процессе записи позволили выделить в ИК спектре поглощения частоты, относящиеся к колебаниям групп OH и молекул H_2O в целом (таблица). Наличие трех компонент частоты деформационного колебания H_2O обусловлено, вероятно, существованием в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ трех видов структурно неравноценных молекул воды, на что уже указывалось ранее [3, 7].

Удаление 4 молей H_2O из $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = 50\%$) не приводит к принципиальному изменению ИК спектра поглощения по сравнению с исходным, и спектр полученного образца условного состава $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, кривая 5) совершенно отличен от ИК спектра, синтезированного независимым путем тетрагидрата $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Потеря 4 молей H_2O из $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ обратима, и при регидратации в гидротермальных условиях снова образуется исходный октагидрат фосфата кобальта.

Состояние воды в гидратах среднего ортофосфата кобальта, содержащего 4 и 8 молекул H_2O , существенно различно. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что одна молекула воды в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ связана слабыми водородными связями, а три другие прочно связаны с катионом и анионом координационными и водородными связями. В кристаллогидрате $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ шесть молекул H_2O находятся во внешней координационной сфере и имеют, вероятно, цеолитный характер, поскольку их удаление при нагревании не оказывает существенного влияния на структуру фосфата. Остальные две молекулы H_2O входят в

фосфатную решетку более прочно и их выделение ведет к глубокой перестройке структуры исходного фосфата.

ИК спектры поглощения образцов, полученных при полном обезвоживании как $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, так и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, идентичны; они содержат полосы поглощения, которые характеризуют колебания аниона PO_4^{3-} , симметрия которого в безводном фосфате остается низкой.

Данные термического анализа и изотермического нагревания $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах показали, что при дегидратации этого гидрата не образуется устойчивый гидрат $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Причиной этого может быть глубокое различие в строении координационного полиэдра ионов кобальта в указанных гидратах. Для проверки этого предположения были получены электронные спектры поглощения $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3). Анализ электронных спектров этих соединений и сопоставление их с литературными данными [8] показали, что ионы Co^{2+} в структуре $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ находятся в октаэдрическом окружении (широкая полоса поглощения в области $19\,500\text{--}22\,100\text{ см}^{-1}$, расщепленная вследствие осуществления спин-орбитального взаимодействия).

В спектре $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ наблюдается сравнительно широкая полоса поглощения, значительно смещенная в сторону низких частот ($17\,100\text{--}20\,100\text{ см}^{-1}$) и имеющая три четко разрешенных максимума ($17\,100\text{--}18\,300$ и $20\,100\text{ см}^{-1}$), что дает основание полагать, что в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ осуществляется тетраэдрическая координация ионов Co^{2+} , сохраняющаяся и в безводном $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

В заключение авторы выражают благодарность зав. лабораторией спектральных исследований ИНХ АН ЛатвССР Э. А. Константу за предоставление возможности снятия электронных спектров поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Klement, H. Haselbeck. Z. anorgan. allgem. Chem., 334, 27 (1964).
2. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. Ж. прикл. химии, 42, 1454 (1969).
3. Л. Н. Щегров и др. Ж. физ. химии, 44, 64 (1970).
4. В. М. Вдовенко, Д. Н. Суглобов, А. П. Таранов. Радиохимия, 6, 559 (1964).
5. D. M. Adams, P. J. Lock. J. Chem. Soc., A, 2801 (1971).
6. L. J. Bellamy, A. J. Owen. Spectrochim. acta, 25A, 329 (1969).
7. В. В. Манк и др. Ж. прикл. спектроскопии, 12, 913 (1970).
8. О. Н. Бокша, С. В. Грум-Гржимайло. Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах. «Наука», М., 1972, стр. 19.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
6 октября 1976 г.

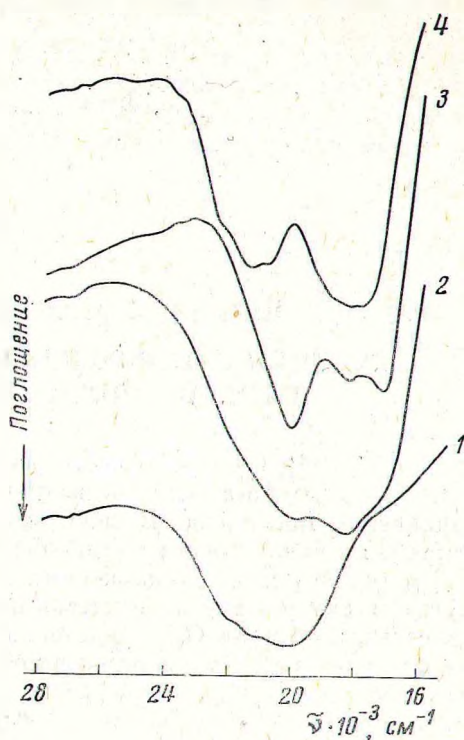


Рис. 3. Электронные спектры поглощения $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) и продуктов дегидратации $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = 50\%$ (2) и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (4)