

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ
ГИДРАТОВ ФОСФАТОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА

Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, Е.Д.Дзюба, Л.С.Ещенко,
В.Н.Яглов, Л.А.Маринова, А.Г.Брехунец, В.В.Манк

/Белорусский технологический институт им.С.М.Кирова/

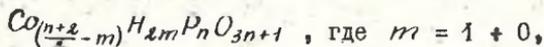
Кристаллогидраты ортофосфатов двухвалентного кобальта /одно-, двух- и трехзамещенные/ относятся к категории наименее изученных комплексных соединений. Сведений о термических превращениях этих фосфатов, используемых в качестве катализаторов и высококачественных пигментов, чрезвычайно мало.

Ниже представлены экспериментально полученные данные об условиях синтеза, составе, свойствах поликристаллических $[Co_3/PC_4/2 \cdot nH_2O/4]$, $[CoHPO_4 / H_2O/x] \cdot 1,5-x/ H_2O$, однозамещенного ортофосфата кобальта брутто-формулы $Co/H_2PO_4/2 \cdot 2H_2O$ и продуктов их термического разложения.

С помощью методов инфракрасной спектроскопии и протонного магнитного резонанса показана существенная роль молекул воды в процессах термической перестройки структуры фосфатов кобальта.

Произведена оценка параметров водородных связей типа $OH...O$ и установлено, что в структуре кристаллогидратов фосфатов кобальта существует несколько подвидов водородной связи с различной энергией.

Для установления химизма процессов термического разложения кристаллогидратов фосфатов кобальта применены методы дериватографии, рентгенофазового анализа и восходящей бумажной хроматографии /одно- и двумерной/. Показано, что процесс дегидратации фосфатов проходит ступенчато и представляет собой совокупность реакций образования конденсированных фосфатов различной степени полимеризации. Состав полифосфатов кобальта предлагается выражать формулой



$n = 1, 2, 3, \dots$

Определены условия перевода труднорастворимых конденсированных фосфатов кобальта в растворимое состояние с использованием катионообменной смолы Дауэкс - 50. Впервые количественно определен остаток продуктов дегидратации ортофосфатов кобальта, показана его зависимость от температуры и продолжительности процесса. Предложены схемы процессов дегидратации и установлены температурные интервалы существования линейных и кольцевых полифосфатов кобальта.

С помощью кварцевого мембранного нуль-манометра термодинамически исследована ступенчатая дегидратация $[Co_3(PO_4)_2 \cdot (H_2O)_4] \cdot 4H_2O$ результатом чего явилось определение $K_p, \Delta H^\circ$ и ΔS° отдельных стадий этого процесса.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ КОБАЛЬТА С АРОМАТИЧЕСКИМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В.И.Дулова, Т.В.Журба, В.А.Логачев, И.Н.Захаров

/Днепропетровский химико-технологический институт
им.Ф.Э.Дзержинского/

Спектрофотометрическим методом исследовано влияние природы азотсодержащих лигандов и природы растворителей на комплексообразование $CoCl_2$ и $CoBr_2$. Константы нестойкости образующихся комплексов рассчитывались по методу К.Б.Яцимирского и Л.И.Бударина с использованием метода наименьших квадратов.

В качестве лигандов были выбраны пиридин, пиперидин, хинолин, акридин, анилин и II его производных, содержащих различные заместители в бензольном кольце и у атома азота. Установлено, что введение заместителей и увеличение размеров лиганда при переходе от пиридина к акридину приводит к снижению устойчивости комплексов.

Исследованные растворители - ацетон, циклогексанон, метиловый спирт, н- и трет-бутиловый спирты, а также этиленгликоль, этиленхлоргидрин и ацетонитрил обладали разной электронодонорной способностью и имели различные диэлектрические проницаемости.

Галогениды кобальта в изученных растворителях /за исключением метилового спирта и этиленгликоля/ образуют комплексы тетраэдрической конфигурации с максимумом поглощения в видимой области, соответствующим переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$. В зависимости от характера лиганда и природы растворителя наблюдаются гиперхромный и гипсохромный эффекты полосы. Показано, что на комплексообразование галогенидов кобальта влияет образование Н-комплексов растворителя с лигандом.

Рассмотрена обратимость образования комплексов $CoCl_2$ с пиридином в присутствии избытка ионов хлора в ацетоне. Результаты исследования комплексообразования галогенидов кобальта с разными лигандами сопоставлены с интегральными теплотами растворения галогенидов кобальта в изученных растворителях, определенными при различных температурах и разведениях.