

ФИЗИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.733

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗЕЛЕНОГО
ГИДРОКСИДА КОБАЛЬТА(III)

© 2013 г. Д. А. Панкратов*, А. А. Велигжанин**, Я. В. Зубавичус**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru

**Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

Поступила в редакцию 20.12.2011 г.

Методами эмиссионной мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии изучены структурные особенности зеленого гидроксида кобальта(III). На основании анализа данных для известных гидроксо-соединений кобальта(II) и кобальта(III) показано, что параметры локального окружения атома кобальта в зеленом гидроксиде кобальта(III) значительно отличаются от аналогов.

DOI: 10.7868/S0044457X13010145

В [1, 2] описано выделение темно-зеленого “пероксида кобальта(II)” при низкотемпературном взаимодействии спиртовых растворов хлорида кобальта(II) с пероксидом водорода под действием гидроксида натрия. Данная методика синтеза попала в систематически переиздающийся с 1965 г. “классический” сборник по неорганическому синтезу Н.Г. Ключникова [3–7], однако образование простого перекисного соединения кобальта(II) представляется маловероятным. Действительно, для кобальта известно значительное число веществ, в которых он связан координационной связью с дикислородной группировкой [8–10], но все они относятся к сложным разнолигандным комплексным соединениям. Дикислородный лиганд может быть связан как с одним атомом кобальта-комплексообразователя [11], так и с двумя, выступая в качестве мостика в биядерных комплексах [12]. В любом случае, в зависимости от перераспределения электронной плотности между разрыхляющими орбиталями дикислородной группировки и орбиталями π -симметрии кобальта, подобные соединения описываются как пероксо- или супероксокомплексы кобальта(III) или кобальта(III, III) и кобальта(III, IV) для моно- или биядерных комплексов соответственно [8]. Образование кобальтом(II) (d^7 -конфигурация) соединений с перекисной группой энергетически невыгодно (см., например, [13]) и маловероятно, учитывая легкую поляризуемость пары электронов на разрыхляющих орбиталях пероксид-иона и их донорные свойства [14]. Это косвенно подтверждено нами ранее на примере аналогичных дикислородных соединений тяжелых переходных металлов [15, 16].

С учетом сказанного нами были воспроизведены методики получения темно-зеленого продукта, описанные в [1–7], обнаружены и исправлены методические ошибки в синтезе [17]. Исследование образующегося соединения методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии [17] показало, что оно содержит кобальт в с.о. +3, очевидно, не связанный с пероксидной группой. В [17] высказано предположение, что данный продукт представляет собой новую – “зеленую” – форму гидроксида кобальта(III). Цель настоящей работы – установление особенностей строения внутренней координационной сферы кобальта в “зеленом” гидроксиде кобальта(III) в сравнении с аналогичными данными для других известных гидроксо-соединений кобальта(II) и кобальта(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез “синей” и “розовой” модификаций гидроксида кобальта(II) проводили по методикам [7, 18]. Образующиеся продукты стабильны в инертной атмосфере в виде водной суспензии, однако при высушивании или при контакте с воздухом претерпевают существенные изменения. Так, “синий” гидроксид кобальта(II) при контакте с воздухом сначала быстро зеленеет, а затем буреет; “розовый” гидроксид кобальта(II), хотя и более стабилен, со временем также изменяет окраску до бурой. Поэтому пробы гидроксидов кобальта(II) для исследования физическими методами готовили непосредственно после синтеза, используя их водные суспензии, изолированные от контакта с воздухом. Помимо этого дополнительно изучали свойства тех же образцов, изме-

нивших окраску со временем или вследствие контакта с воздухом.

Гидроксид кобальта(III) получали как по методикам [7, 18], так и по методике, специально разработанной нами для осуществления радиохимического синтеза препарата, содержащего ^{57}Co , и не требующей применения брома. Для этого 165 мг $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ растворяли при нагревании в 1 мл воды, к раствору последовательно при перемешивании добавляли 0.5 мл 30%-ного раствора пероксида водорода, аликвоту раствора, содержащего 0.75 мКи $^{57}\text{CoCl}_2$, 1 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 2.5 мл 16 М раствора NaOH. Полученный раствор доводили водой до 5 мл и озонировали в течение 3 ч с последующим нагреванием до 100°C на 15 мин. Полученный черный осадок отделяли от бесцветного раствора центрифугированием, промывали водой до pH 13, а затем ацетоном. После высушивания в эксикаторе над CaCl_2 продукт представлял собой стабильный во времени черно-бурый порошок.

Как было установлено в [17], методика синтеза темно-зеленого продукта, описанная в [1, 2], некорректна из-за фактического проведения работ в атмосфере углекислого газа. Строгое следование указаниям [3–7] приводит к образованию черно-бурых осадков гидроксида кобальта(III) [18]. Искомый же темно-зеленый продукт – “зеленый” гидроксид кобальта – может быть получен по методике [17]. Для этого к 20 мл 4%-ного раствора CoCl_2 (в случае необходимости содержащего ^{57}Co в количестве, соответствующем активности 1 мКи) в 96%-ном этаноле, охлажденного до –30...–35°C, прибавляли 10 мл 30%-ного раствора пероксида водорода. Полученный розовый раствор вновь охлаждали и при энергичном перемешивании по каплям прибавляли 6 мл 15%-ного водного раствора Na_2CO_3 . Полученную суспензию осадка темно-зеленого цвета медленно нагревали, не допуская быстрого разложения избыточного пероксида водорода и, как следствие, резкого повышения температуры смеси. По достижении комнатной температуры осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием и последовательно промывали этиловым спиртом и ацетоном. Окончательное осушение темно-зеленого порошка проводили в вакуум-эксикаторе над кристаллическим гидроксидом калия.

Полученный по описанной методике препарат стабилен при температуре жидкого азота по крайней мере в течение месяца, тогда как при комнатной температуре за 3–7 сут он изменяет цвет до темно-коричневого.

В качестве исходных веществ в работе применяли реагенты марки не ниже “ч.д.а.”. В качестве источника радиоактивного кобальта-57 использовали водный раствор хлорида кобальта(II) без носителя в 0.1 М HCl.

Реагенты охлаждали в термостате с предварительно охлажденным водным раствором этиленгликоля.

Эмиссионные мессбауэровские спектры поглощения получали на экспрессных мессбауэровских спектрометрах MC1101-Э и MC1104EM производства МНПП “МосТек” (Ростов-на-Дону). Измерения мессбауэровских спектров проводили как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. При этом поглотитель (гексацианоферрат(II) калия с шириной линии 0.32 мм/с и ее интенсивностью 29% при использовании стандартного источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$) находился при комнатной температуре. Полученные спектры обрабатывали методом наименьших квадратов с помощью соответствующего программного обеспечения (Univem MS 9.08, НИИ физики РГУ, Ростов-на-Дону). Изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Спектры EXAFS/XANES измеряли на станции “Структурное материаловедение” [19] Курчатовского источника синхротронного излучения. Измерения проводили “на пропускание” с использованием двух газоплотных ионизационных камер, первая из которых была заполнена азотом, а вторая смесью 50% Ag + 50% N_2 для оптимизации поглощения в камерах. Измерения проводили при 150 К в токе гелия для подавления (существенного замедления) химической и структурной модификации образца при взаимодействии с атмосферой. Обработку спектров поглощения проводили в программном пакете Iffit 1.2.11c [20]. Нормировку энергетической шкалы осуществляли по положению предпика, соответствующего переходу $1s \rightarrow 3d$ (7709 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для кобальта известны четыре формы существования гидроксидов: два гидроксида кобальта(II) – розовый и синий и два гидроксида кобальта(III) – черно-бурый и зеленый.

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии были исследованы зеленый и черно-бурый гидроксиды кобальта(III), а также продукты их самопроизвольного разложения. Предварительные результаты исследования “зеленого” гидроксида кобальта и его изменения во времени представлены в [17]¹. В настоящей работе приводятся уточненные параметры для описанных спектров.

Эмиссионные мессбауэровские спектры свежеприготовленного зеленого гидроксида кобальта(III) при 78 и 298 К представляют собой хорошо разрешенный дублет (рис. 1), удовлетворительно

¹ В [17] допущена счетная ошибка; это привело к смещению значений величины изомерного сдвига, что в целом не изменяет сделанных там выводов.

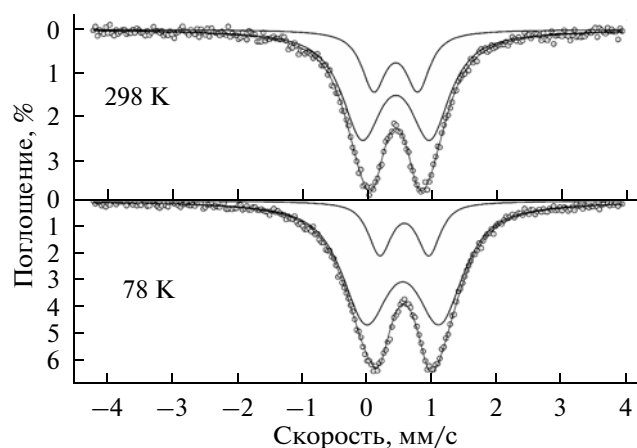


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры зеленого гидроксида кобальта(III) при 78 и 298 К (модель 1).

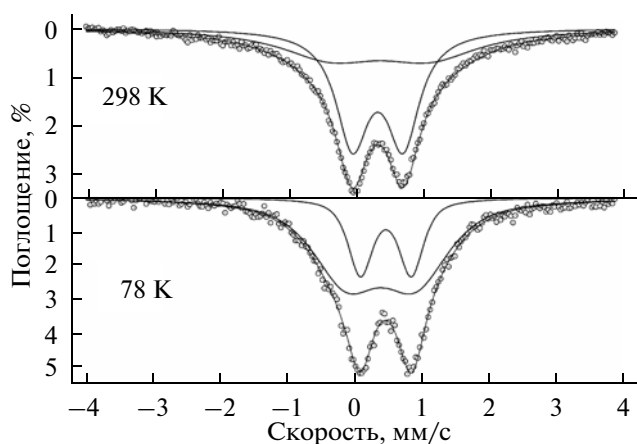


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры гидроксида кобальта(III) при 78 и 298 К (модель 1).

описываемый суперпозицией двух вложенных дублетов с близкими значениями изомерных сдвигов (табл. 1, модель 1). Изомерные сдвиги парциальных дублетов близки и соответствуют атомам железа (а значит и материнским атомам кобальта) с зарядом +3 в октаэдрическом кислородном окружении [21]. Отличия наблюдаются в основном только для квадрупольных расщеплений и ширин линий, поэтому можно предположить, что оба подспектра соответствуют материнским атомам кобальта в одинаковом окружении, но с различным упорядочением. Так, дублет с меньшим значением квадрупольного расщепления и меньшей шириной линии должен соответствовать атомам в хорошо сформированной кристаллической решетке, тогда как дублет с большим значением квадрупольного расщепления и большей шириной линии – “аморфной” части образца или атомам в приповерхностном слое кристаллитов. Учитывая неравновесные условия синтеза, можно предположить высокую дефектность исследуемого вещества, что согласуется с данными по ди-

фракции (на дифрактограммах наблюдаются только слабые и широкие рефлексы).

Эмиссионные мессбауэровские спектры гидроксида кобальта(III) черно-бурого цвета (рис. 2), приготовленного озонированием щелочных растворов хлорида гексаамминокобальта(III), также представляют собой хорошо разрешенный, слегка асимметричный дублет, описываемый суперпозицией двух дублетов (табл. 2, модель 1). Однако по сравнению с эмиссионными мессбауэровскими спектрами зеленого гидроксида кобальта(III) наблюдается ряд отличий. Прежде всего, при комнатной температуре доля упорядоченных атомов железа (материнского кобальта) – с меньшим значением квадрупольного расщепления и меньшей шириной линий больше, чем неупорядоченных – с большими значениями квадрупольного расщепления и ширины. При этом для спектров, полученных при комнатной температуре, значение изомерного сдвига парциального дублета, соответствующего “упорядоченной” фазе, отличается от аналогичного значения для “неупорядоченной” фазы и дублетов зеленого гидроксида на

Таблица 1. Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров зеленого гидроксида кобальта(III)

Модель	T, К	№ подспектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Ширина линии Γ_{exp} , мм/с	Относительная площадь S/S_0 , $\pm 5\%$	χ^2
1	78	1	0.57 ± 0.01	0.75 ± 0.01	0.42 ± 0.09	19	1.3
		2	0.54 ± 0.01	1.13 ± 0.07	0.87 ± 0.13	81	
	298	1	0.44 ± 0.01	0.68 ± 0.02	0.44 ± 0.04	26	
		2	0.44 ± 0.01	1.04 ± 0.02	0.74 ± 0.03	74	
2	78	1	0.46 ± 0.01		2.52 ± 0.05	38	2.9
		2	0.56 ± 0.01	1.00 ± 0.01	0.69 ± 0.01	62	
	298	1	0.44 ± 0.02		2.25 ± 0.07	36	
		2	0.44 ± 0.01	0.90 ± 0.01	0.61 ± 0.01	64	

Таблица 2. Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров черно-бурого гидроксида кобальта(III)

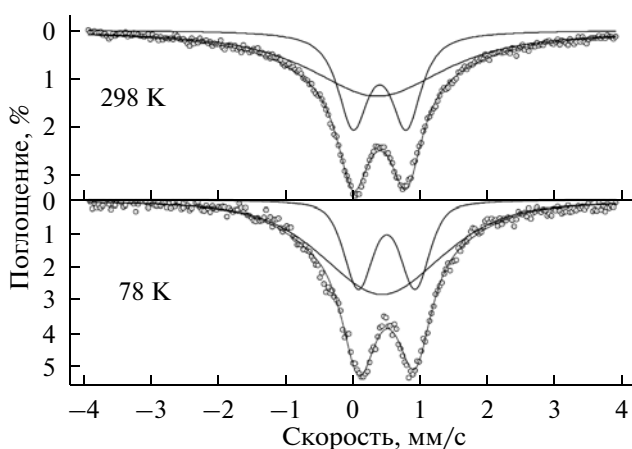
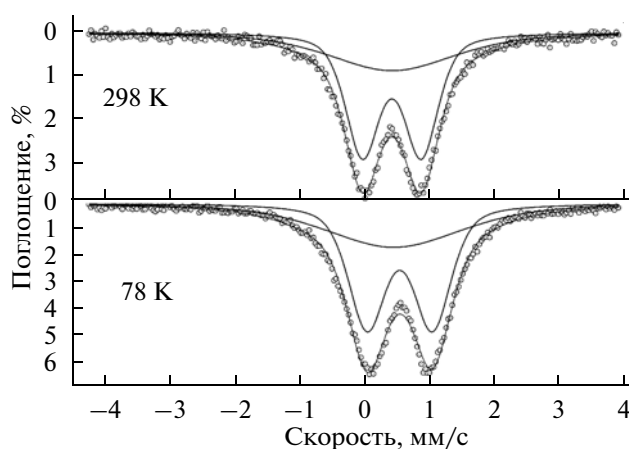
Модель	T, К	№ подспектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Ширина линии Γ_{exp} , мм/с	Относительная площадь S/S_0 , $\pm 5\%$	χ^2
1	78	1	0.51 ± 0.01	0.75 ± 0.01	0.43 ± 0.03	27	1.1
		2	0.44 ± 0.01	1.03 ± 0.04	1.18 ± 0.04	73	
	298	1	0.39 ± 0.01	0.75 ± 0.01	0.60 ± 0.01	62	1.8
		2	0.44 ± 0.01	1.54 ± 0.06	1.80 ± 0.08	38	
2	78	1	0.44 ± 0.01		2.10 ± 0.03	68	1.7
		2	0.51 ± 0.01	0.84 ± 0.01	0.50 ± 0.02	32	
	298	1	0.37 ± 0.01		2.42 ± 0.04	59	2.0
		2	0.40 ± 0.01	0.79 ± 0.01	0.53 ± 0.01	41	

0.05 мм/с, что превышает величину ошибки определения. При температуре жидкого азота при описании спектров суперпозицией двух дублетов наблюдается изменение соотношения площадей “упорядоченной” и “неупорядоченной” фаз. Кроме того, для подспектра, отвечающего менее упорядоченному состоянию атомов железа (кобальта), наблюдается нетипичная температурная зависимость для таких параметров, как изомерный сдвиг (не изменяется) и квадрупольное расщепление (уменьшается) (табл. 2, модель 1). Таким образом, анализ температурной зависимости мессбауэровских параметров свидетельствует, что либо в указанном температурном интервале для исследуемого вещества существует фазовый переход, либо предложенная модель описания спектра суперпозицией двух вложенных дублетов неверна.

Избежать противоречий, присущих модели 1, позволяет рассмотрение еще одной модели, представляющей собой суперпозицию дублета, соответствующего упорядоченному состоянию веще-

ства, и широкого синглета, имеющего, возможно, релаксационную природу (табл. 2, модель 2, рис. 3).

Применение подобной модели (один синглет и один дублет) для описания эмиссионного мессбауэровского спектра зеленого гидроксида кобальта(III) (табл. 1, модель 2, рис. 4) дает, с точки зрения статистики, менее достоверное описание по сравнению с моделью 1 (табл. 1), однако позволяет провести сравнительный анализ мессбауэровских параметров двух образцов (ср. табл. 1, модель 2 и табл. 2, модель 2). В любом случае хорошо видно, что для зеленого гидроксида кобальта при различных температурах значение изомерного сдвига и величина квадрупольного расщепления выше соответствующих параметров гидроксида кобальта(III), что свидетельствует о различиях в локальном окружении атомов железа (а следовательно, и материнских атомов кобальта). Так, повышение значения изомерного сдвига обусловлено увеличением электронной плотности на атоме металла, а увеличение значения квадрупольного расщепления – понижением симметрии локального окружения. Причиной указанных явлений

**Рис. 3.** Эмиссионные мессбауэровские спектры гидроксида кобальта(III) при 78 и 298 К (модель 2).**Рис. 4.** Эмиссионные мессбауэровские спектры зеленого гидроксида кобальта(III) при 78 и 298 К (модель 2).

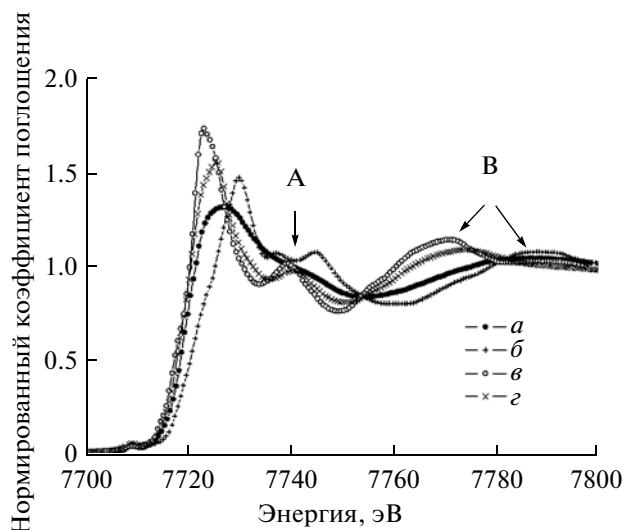


Рис. 5. Спектры XANES гидроксидов кобальта(III): *a* – зеленого, *b* – черно-бурого; кобальта(II): *v* – розового, *z* – синего.

может быть уменьшение длины связей кобальт–кислород в зеленом гидроксиде кобальта(III) по сравнению с черно-бурым гидроксидом кобальта(III), что также подтверждается данными спектроскопии поглощения EXAFS (см. ниже).

Так, методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей на *K*-крае кобальта было охарактеризовано локальное окружение кобальта в зеленом гидроксиде кобальта и родственных соединениях, таких как черно-бурый гидроксид кобальта(III) и розовый и синий гидроксиды кобальта(II).

Сравнение прикраевой области (XANES) нормированных спектров поглощения исследованных образцов проведено на рис. 5. Спектр для зеленого гидроксида кобальта(III) существенно отличается от спектров образцов сравнения. Он имеет более размытую тонкую структуру, что указывает на заметное разупорядочение и понижение симметрии локального окружения кобальта. При этом положение края поглощения, коррелирующее со степенью окисления исследуемого атома, – промежуточное между двухвалентными и трехвалентными образцами. Спектры характеризуются специфическими для каждого образца особенностями, связанными с электронными переходами и геометрическими параметрами локального окружения возбуждаемого атома. Спектральная особенность “А” ~7740 эВ (рис. 5), форма и энергетическое положение которой отличает черно-бурый гидроксид кобальта от всех других образцов, для образца зеленого гидроксида кобальта(III) сильно размыта, что не позволяет соотносить его с каким-либо из используемых стандартов. Однако энергетическое положение спектральной особенности “В” (рис. 5) демонстрирует некоторое сходство зеленого гидроксида кобальта с черным.

Осциллирующая часть спектров поглощения и соответствующие им Фурье-трансформанты приведены на рис. 6. Пики в Фурье-трансформанте спектра поглощения соответствуют положению координационных сфер вокруг атома кобальта. Качественный анализ показывает, что положения пиков для зеленого гидроксида кобальта(III) практически совпадают с пиками для черного гидроксида кобальта(III) и значительно отличаются от положений пиков для гидроксидов ко-

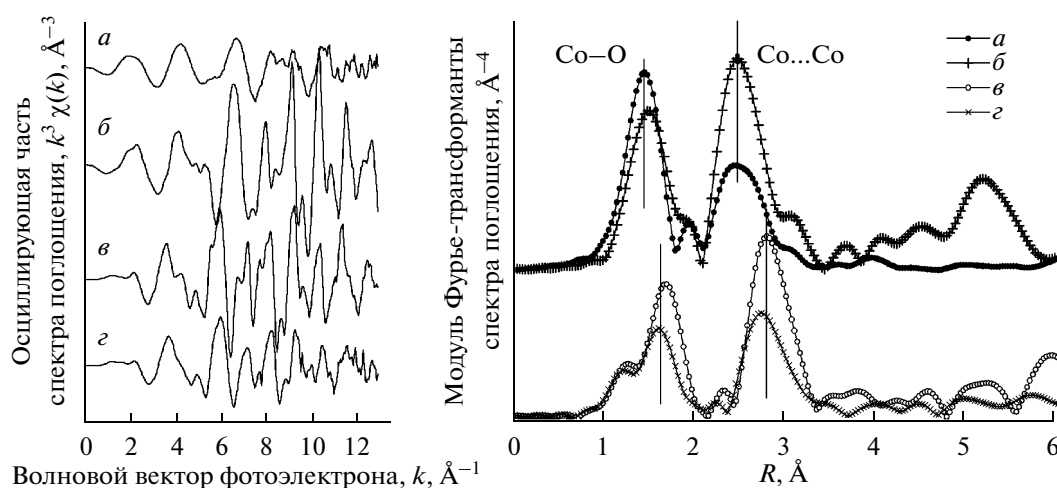


Рис. 6. Осциллирующая часть спектров поглощения (слева) и Фурье-трансформанта спектра (справа) для гидроксидов кобальта(III): *a* – зеленого, *b* – черно-бурого; кобальта(II): *v* – розового, *z* – синего. (Для удобства восприятия указано положение координационных сфер Co–O и Co...Co, а Фурье-трансформанта зеленого гидроксида кобальта увеличено в 2 раза.)

Таблица 3. Уточненные параметры локальной структуры по данным спектроскопии EXAFS

Образец	Фактор сходимости R_f , %	Амплитудный множитель, сдвиг энергии, эВ	Путь рассеяния	Координационное число	Межатомное расстояние R , Å	Фактор Дебая–Валлера, σ^2 , $\times 10^{-3}$, Å ²
Гидроксид кобальта(III) – зеленый	1.5	$S_2 = 0.56(6)$, $e_0 = -3.7(1.6)$	Co–O	6	1.893(7)	5.2 ± 0.9
			Co–Co ₁	3.9(6)	2.806(8)	8 ± 2
			Co–Co ₂	2.1(6)	3.087(8)	6 ± 2
Гидроксид кобальта(III) – черно-бурый	0.55	$S_2 = 0.70(4)$, $e_0 = -1.1(8)$	Co–O	6	1.901(4)	2.9 ± 0.3
			Co–Co	6	2.854(3)	2.5 ± 0.4
Гидроксид кобальта(II) – розовый	1.9	$S_2 = 0.94(8)$, $e_0 = 2(1)$	Co–O	6	2.105(7)	5.5 ± 0.9
			Co–Co	6	3.176(6)	4.7 ± 0.5
Гидроксид кобальта(II) – синий	3.9	$S_2 = 0.93(13)$, $e_0 = 1.6(1.5)$	Co–O	6	2.082(13)	10 ± 2
			Co–Co	6	3.135(10)	8 ± 1

бальта(II). Короткое расстояние до окружающих кобальт атомов кислорода объясняется меньшими размерами иона кобальта, что очевидно для кобальта в состоянии Co^{3+} . Важно, однако, отметить различие между зеленым и черным гидроксидами. Пики Фурье-трансформанты спектра имеют существенно меньшую интенсивность (рис. 6). Обращают на себя внимание заметное подавление интенсивности второй координационной сферы для зеленого гидроксида кобальта(III), а также практически полное отсутствие более далеких координационных сфер. Это говорит о значительном разупорядочении локального окружения, что подтверждает выводы, сделанные на основе данных спектроскопии XANES.

Количественный анализ спектров EXAFS проводили путем подгонки модельного спектра поглощения к экспериментальным данным. Для расчета исходной модели использовали кристаллографические данные для черно-бурого гидроксида кобальта(III) [22] и розового гидроксида кобальта(II) [23]. В моделировании использовались первые две координационные сферы. В гидроксидах кобальта первая координационная сфера составлена из 6 атомов кислорода, вторая – из 6 атомов кобальта в цепочках Co–O–Co, соответствующие пути рассеяния фотоэлектрона доминируют в полученных спектрах EXAFS. Гидроксиды двух- и трехвалентного кобальта характеризуются существенно разными расстояниями до этих координационных сфер.

Свободными параметрами, используемыми для минимизации разницы между экспериментальными и теоретическими спектрами, являлись расстояния до двух первых координационных сфер, параметры Дебая–Валлера, описывающие как структурно обусловленный разброс расстояний в координационной сфере, так и амплитуду тепловых колебаний атомов. Также варьировались сдвиг положения энергии Ферми и общий

амплитудный множитель, учитывающий ненулевую вероятность многоэлектронных возбуждений, которые задавались одинаковыми для всех путей рассеяния, используемых в подгонке спектра одного образца. Результаты уточнения параметров представлены в табл. 3. Полученные параметры используемых стандартов (гидроксида кобальта(III) и гидроксидов кобальта(II)) удовлетворительно согласуются с данными литературы. Отметим, кроме того, что для образцов гидроксидов кобальта(II), изменивших окраску со временем или вследствие контакта с воздухом помимо незначительного упорядочения, выраженного в уменьшении факторов Дебая–Валлера, существенной разницы в EXAFS спектрах по сравнению с исходными веществами не наблюдалось.

Адекватного описания спектров поглощения образца зеленого гидроксида кобальта(III) удалось достичь только при использовании более сложной модели локального окружения. В этой модели вторая координационная сфера расщепляется на две, состоящие из 4 и 2 атомов кобальта соответственно и заметно различающиеся по расстоянию до центрального атома. Эти расстояния нехарактерны также для используемых стандартов и тем самым являются уникальной характеристикой данного образца. Расстояние до ближайшего атома кислорода в пределах ошибки согласуется с расстоянием в образце черного гидроксида кобальта(III), что служит признаком валентного состояния кобальта в этом материале – во всех используемых стандартах двухвалентных соединений расстояние кобальт–кислород существенно больше. Факторы Дебая–Валлера для зеленого гидроксида кобальта(III) заметно выше, чем для черного гидроксида кобальта(III), что свидетельствует о сильном разупорядочении локального окружения кобальта и объясняет отсутствие дальнего порядка в этом образце.

Отметим, что для зеленого гидроксида кобальта(III) авторами рассматривались модели, пред-

полагающие дополнительное вхождение карбонат-ионов в координационное окружение атома кобальта. При этом в качестве модельного соединения использовали основной карбонат кобальта(II), а также литературные данные по структуре карбоната кобальта(II) [24]. В этом случае помимо однократных путей рассеяния $\text{Co}-\text{O}'$ и $\text{Co}\dots\text{Co}$ учитывали дополнительные пути рассеяния: однократные $\text{Co}\dots\text{C}$, $\text{Co}\dots\text{O}''$ и многократный $-\text{Co}-\text{O}'-\text{C}-\text{O}''$. Несмотря на более сложную структурную модель и неразличимость легких атомов во второй координационной сфере, анализ “карбонатной” модели указывает на ее несостоятельность.

Итак, на основании данных спектроскопии поглощения EXAFS можно утверждать, что кобальт в зеленом гидроксиде имеет степень окисления +3, а его локальное окружение характеризуется высокой степенью разупорядоченности, проявляющейся в размытии тонкой структуры спектра XANES, и высокими параметрами фактора Дебая–Валлера. В то же время вторая координационная сфера оказывается расщепленной на две компоненты, состоящие из 4 и 2 атомов кобальта на расстояниях 2.81 и 3.09 Å соответственно, что нехарактерно для других гидроксидов кобальта, описанных в литературе.

Таким образом, методами эмиссионной мессбауэровской спектроскопии и EXAFS/XANES спектроскопии на основании анализа данных для известных гидроксосоединений кобальта(II) и (III) показано, что строение ближайших координационных сфер атома кобальта в зеленом гидроксиде кобальта(III) значительно отличается от аналогов. Их отличительными особенностями являются укороченные расстояния кобальт–кислород в первой координационной сфере, наличие более высокого градиента электрического поля и большей электронной плотности на атоме кобальта по сравнению с гидроксидом кобальта(III) и расщепление второй координационной сферы ($\text{Co}-\text{Co}$) на две компоненты. В целом зеленый гидроксид кобальта(III) менее упорядочен, чем гидроксид кобальта(III) черно-бурого цвета.

Авторы выражают благодарность проф. Ю.Д. Перфильеву (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-03-01041, 10-03-01198). Измерение спектров EXAFS и XANES проводилось с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Курчатовский центр синхро-

тронного излучения и нанотехнологий” в рамках государственного контракта № 16.552.11.7003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербинин В.А., Богданов Г.А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 12. С. 2761.
2. Щербинин В.А., Богданов Г.А. // Журн. неорганической химии. 1959. Т. 4. № 2. С. 260.
3. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. 392 с.
4. Ключников Н.Г. Практикум по неорганическому синтезу. М.: Просвещение, 1979. 272 с.
5. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1983. 304 с.
6. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1988. 265 с.
7. Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Киприянов Н.А. и др. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1997. 320 с.
8. Connor J.A., Ebsworth E.A.V. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1964. V. 6. P. 279.
9. Vaska L. // Acc. Chem. Res. 1976. V. 9. P. 175.
10. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наук. думка, 1987. 168 с.
11. Valentine J.S. // Chem. Rev. 1973. V. 73. № 3. P. 235.
12. Lever A.B.P., Gray H.B. // Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 348.
13. McLendon G., Pickens S.R., Martell A.E. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 6. P. 1551.
14. Панкратов Д.А., Приходченко П.В., Перфильев Ю.Д., Ипполитов Е.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 7. С. 1030.
15. Панкратов Д.А., Дементьев А.И., Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 2. С. 289.
16. Панкратов Д.А., Комозин П.Н., Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 11. С. 1877.
17. Панкратов Д.А., Портаченко Т.А., Перфильев Ю.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 5. С. 343.
18. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра Г. В 6 т. М.: Мир, 1985. Т. 5. 1864 с.
19. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
20. Newville M. // J. Synch. Rad. 2001. V. 8. P. 322.
21. Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 763.
22. Deliens M., Goethals H. // Mineral. Mag. 1973. V. 39. P. 152.
23. Pertlik F. // Monatsh. Chem. verwandte Teile and. Wissenschaften. 1999. V. 130. P. 1083.
24. Pertlik F. // Acta Crystallogr. C. 1986. V. 42. P. 4.