

**Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)**

Журнал публикует рецензированные статьи по научным исследованиям, выполненным в различных отраслях химической науки: неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, физическая химия и химия твёрдого тела. Приветствуется публикация статей по смежным отраслям. Редакционная коллегия поддерживает высокий уровень публикаций, строго придерживаясь политики независимой сторонней экспертизы, выполненной специалистами в соответствующей области, квалификация которых подтверждена общепризнанными наукометрическими показателями.

Основной целью журнала является пропаганда актуальных научных исследований и содействие формированию наиболее перспективных направлений.

**Редакционная коллегия**

д.х.н., проф. **Ким Д.Г.**

*(отв. редактор);*

д.х.н., проф. **Авдин В.В.**

*(зам. отв. редактора);*

к.х.н., доцент **Мосунова Т.В.**

*(отв. секретарь);*

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **Бамбуров В.Г.;**

д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **Русинов В.Л.;**

д.х.н., проф. **Голованов В.И.;**

д.х.н., проф. **Шарутина О.К.;**

д.х.н., проф. **Рябухин А.Г.;**

PhD, Full Professor (Spain) **Garcia J.R.;**

PhD (Spain) **Khainakov S.A.**

The journal publishes peer-reviewed papers on scientific research in various branches of chemical science: inorganic chemistry, organic chemistry, analytical chemistry, physical chemistry and solid-state chemistry. The papers in related branches are welcome. The editorial board keeps the high quality of publications, strictly adhering to the policy of independent third-party expert opinion, expressed by specialists in the corresponding branches, whose qualification is confirmed by generally recognized scientometrical indicators.

The main aim of the journal is the promotion of actual scientific research and assistance in formation of the most advanced directions.

#### **Editorial board**

**D.G. Kim** – Doctor Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**V.V. Avdin** – Doctor Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**T.V. Mosunova** – PhD (Chemistry), Associate professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**V.G. Bamburov** – Doctor Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation

**V.L. Rusinov** – Doctor Science (Chemistry), Full Professor, corresponding member of the Russian Academy of Sciences, The Institute of Organic Synthesis, Ekaterinburg, Russian Federation

**V.I. Golovanov** – Doctor Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**O.K. Sharutina** – Doctor Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**A.G. Ryabukhin** – Doctor Science (Chemistry), Full Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

**J.R. García** – PhD, Full Professor, University of Oviedo, Oviedo, Spain

**S.A. Khainakov** – PhD, Researcher, University of Oviedo, Mieres, Spain

## СОДЕРЖАНИЕ

### Неорганическая химия

ДОМОНОВ Д.П., ПЕЧЕНЮК С.И., ГОСТЕВА А.Н., КРИВЦОВ И.В. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих анион $[\text{FeMn}(\text{CN})_6]^{2-}$ .....	5
---	---

### Аналитическая химия

DANILINA E.I., AKATIEVA YU.V. Kinetic determination of beryllium using decomposition of its complex with chlorophosponazo R .....	17
---	----

### Физическая химия

ЖЕРЕБЦОВ Д.А., САПОЖНИКОВ С.Б., ГАЛИМОВ Д.М., СМОЛЯКОВА К.Р., ВИННИК Д.А., МИХАЙЛОВ Г.Г., ВАХИТОВ М.Г. Синтез мезопористых стекло- углеродных материалов .....	28
СЕМУШИН В.В. Влияние сорбированных катионов цветных металлов на старение оксигидроксидов алюминия (III), хрома (III) и циркония (IV) .....	34
ТОЛЧЕВ А.В., ПЕРМЯКОВА Т.Ю. Синтез нано- и микрокристаллов ZnO путем перекристаллизации в замкнутом объеме .....	40

### Краткие сообщения

ГРУБА О.Н., GERMANIYUK N.V., RYBUKHIN A.G. Структурные характеристики не- органических фосфат-ионов .....	45
--	----

## CONTENTS

### Inorganic Chemistry

DOMONOV D.P., PECHENYUK S.I., GOSTEVA A.N., KRIVTSOV I.V. Synthesis and thermal decomposition of double complex compounds containing anion  $[\text{FeMn}(\text{CN})_6]^{2-}$  .... 5

### Analytical Chemistry

DANILINA E.I., AKATIEVA YU.V. Kinetic determination of beryllium using decomposition of its complex with chlorophosphonazo R..... 17

### Physical Chemistry

ZHEREBTSOV D.A., SAPOZHNIKOV S.B., GALIMOV D.M., SMOLYAKOVA K.R., VINNIK D.A., MIKHAILOV G.G., VAKHITOV M.G. Synthesis of mesoporous glassy carbon material ..... 28

SEMUSHIN V.V. Influence of the adsorbed metal cations on the aging of aluminum (III), chromium (III) and zirconium (IV) oxyhydroxides ..... 34

TOLCHEV A.V., PERMYAKOVA T.U. Synthesis of ZnO nano- and microcrystals by recrystallization in enclosed volume ..... 40

### Brief reports

GRUBA O.N., GERMANYUK N.V., RYABUKHIN A.G. Structural characteristics of inorganic phosphate ions ..... 45

# Неорганическая химия

УДК 546.7+546.56

## СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АНИОН $[\text{FeMn}(\text{CN})_6]^{2-}$

*Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, А.Н. Гостева, И.В. Кривцов*

Изучен синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений состава  $[\text{Ni}_2(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})_6][\text{FeMn}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]_x \times [\text{FeMn}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (II), где en – этилендиамин. Термолиз проводили в окислительной (воздух), инертной (аргон) и восстановительной (водород) атмосферах в области температур 20–1000 °С. Изучен состав твердых и газообразных продуктов термолиза. Показано, что в атмосфере воздуха углерод лигандов удаляется в виде CO и CO<sub>2</sub>, в качестве продукта деструкции этилендиамина выделяется аммиак. Твердые остатки представляют собой смеси оксидов центральных ионов. В атмосфере аргона наблюдается незначительное выделение CO и аммиака. Твердыми остатками в атмосфере аргона являются ферроцианиды никеля, марганца и меди, интерметаллид NiFe, Cu, FeC и MnO. В атмосфере водорода большая часть азота выделяется в виде аммиака. Остаточное содержание углерода в остатках от прокаливания при 900 °С меньше 1 %. При термолизе в атмосфере водорода образуются высокодисперсные три- и биметаллические фазы, которые легко окисляются на воздухе до NiFe+MnO и Cu+FeC+FeO+MnO.

*Ключевые слова:* двойное комплексное соединение, синтез, термолиз, остаток от прокаливания, газообразные продукты.

### Введение

Двойные комплексные соединения (ДКС), в зарубежной литературе часто называемые гетероядерными, представляют большой интерес для получения биметаллических оксидных и металлических порошков в качестве композиционных материалов различного назначения [1]. Систематические исследования по этому направлению проводятся в ИНХ СО РАН [2–6], где изучен термолиз ДКС, содержащих платиновые металлы, а также одновременно благородный и неблагородный металл. Исследовано влияние геометрической конфигурации катиона и аниона ДКС и природы газовой среды (окислительной, восстановительной и инертной), в которой протекает термолиз, на состав и свойства продуктов термолиза. Получено большое количество биметаллических гомо- и гетерогенных наноразмерных материалов [2–6].

В последние годы наш авторский коллектив также занимается изучением термического разложения ДКС с целью получения биметаллических материалов [7–10]. Предметом наших исследований являлись исключительно ДКС 3d-металлов. Мы убедились, что 3d-металлы менее охотно, чем благородные металлы, образуют в результате термолиза ДКС твердые растворы и интерметаллиды. В настоящее время таковые получены нами только при восстановительном термолизе для ДКС с сочетаниями Co–Fe и Ni–Fe, в остальных случаях образуются гетерогенные металлические или металл–оксидные смеси [11–13]. Работа [14] навела нас на мысль о возможности получения триметаллических материалов, в состав которых входит железо и марганец. В ней описаны биметаллические цианомостиковые магнитные ансамбли, содержащие квадратные структурные единицы  $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{Mn}]$ , из которых наиболее устойчив комплекс  $\text{Na}_2[\text{FeMn}(\text{CN})_6]$  с кубической кристаллической решеткой.

Целью настоящей работы был синтез и изучение процесса и продуктов термического разложения двух–триметаллических комплексов Ni–Fe–Mn и Cu–Fe–Mn, содержащих анион  $[\text{FeMn}(\text{CN})_6]^{2-}$ , в атмосфере воздуха, водорода и аргона.

### Экспериментальная часть

#### Синтез и идентификация соединений

Оба соединения отличаются повышенным и переменным содержанием воды.

**[Ni<sub>2</sub>en<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][FeMn(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (I).** 8 мл 0,5 М раствора K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (4 ммоль) разбавили водой до 800 мл (раствор 1). В водно-спиртовой смеси 5:1 (666 мл воды + 133 мл изопропанола) растворили 1,46 г (4 ммоль) [Ni(en)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, затем добавили 22 мл 0,18 М раствора Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (4 ммоль, раствор 2). На дно сосуда с раствором 2 опустили тонкий каучуковый шланг, через который медленно добавили раствор 1 (условием получения биметаллического аниона является медленное смешивание компонентов). Сразу появляется коричневый мелкокристаллический осадок. Реакционную смесь выдержали около 1 ч при ~10 °С, затем отфильтровали осадок, промыли его 100 мл этанола и высушили в эксикаторе над щелочью до постоянной массы. Было получено две партии продукта.

В первой партии x=0. Выход составил 2,2 г (69 % от теоретически возможного). Соединение обозначается как **I-1**.

Для **I-1** найдено, масс. %: С – 23,4; N – 26,4; Ni – 12,5; Mn – 12,1; Fe – 12,2.

Для C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Ni<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> вычислено, %: С – 23,0; N – 26,8; Ni – 12,5; Mn – 11,7; Fe – 11,9.

По данным кристаллооптического анализа, **I-1** представляет собой очень мелкие желто-коричневые оптически изотропные кристаллы неправильной формы. Показатель преломления N<sub>ср</sub>=1,71.

Во второй партии x=3. Выход составил 3,3 г (69 % от теоретически возможного). Соединение обозначается как **I-2**.

Для **I-2** найдено, масс. %: С – 21,6; Ni – 11,9; Mn – 12,7; Fe – 11,1.

Для C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>N<sub>18</sub>O<sub>9</sub>Ni<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> вычислено, %: С – 21,6; Ni – 11,8; Mn – 11,1; Fe – 11,2.

По внешнему виду продукты **I-1** и **I-2** не отличаются и имеют одинаковые дифрактограммы.

Синтез **[Cu(en)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][FeMn(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (II)** проводили аналогично, за исключением того, что в составе раствора 2 четыре моля [Ni(en)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> были заменены на 4 ммоль [Cu(en)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>. Были также получены 2 партии продукта. Для **II-1** x = 1. Выход **II-1** составил 1,46 г (74 % от теоретически возможного).

Для **II-1** найдено, масс. %: С – 21,6; N – 24,6; Cu – 14,5; Fe – 12,1; Mn – 12,1.

Для C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O<sub>3</sub>CuFeMn вычислено, %: С – 21,6; N – 25,2; Cu – 14,3; Fe – 12,6; Mn – 12,4.

По данным кристаллооптического анализа, **II-1** представляет собой очень мелкие светло-коричневые оптически изотропные кристаллы неправильной формы. Показатель преломления N<sub>ср</sub>=1,73.

Для второй партии **II-2**x=3. Выход **II-2** составил 2,8 г (72 % от теоретически возможного).

Для **II-2** найдено, масс. %: С – 20,0; Cu – 13,6; Fe – 10,9; Mn – 11,2.

Для C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>8</sub>O<sub>5</sub>CuFeMn вычислено, %: С – 19,9; Cu – 13,2; Fe – 11,6; Mn – 11,4.

По внешнему виду продукты **II-1** и **II-2** не отличаются и имеют одинаковые дифрактограммы.

При хранении на воздухе оба соединения выветриваются (теряют воду).

Для идентификации соединений использовали элементный анализ, рентгенодифракционный анализ (РДА), ИК-спектроскопию и кристаллооптический анализ. Для определения содержания металлов навески комплексов и продуктов их термолитиза прокаливали для удаления углерода при 700 °С в течение 1,5 ч и затем растворяли в смеси кислот HCl и HNO<sub>3</sub>. Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре «AAAnalyst 400». Анализ веществ на содержание углерода проводили методом автоматического кулонометрического титрования на экспресс-анализаторе «CS-2000». РДА проводили на дифрактометрах ДРОН-2 и Shimadzu 6000 с использованием Cu-Kα-излучения (монохроматор – графит). ИК-спектры получали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках с KBr. Для идентификации соединений пользовались источниками [15, 16]. Кристаллооптический анализ выполняли с помощью микроскопа LeicaDM 2500 и стандартного набора иммерсионных жидкостей.

Приводим наиболее интенсивные рефлексы с межплоскостными расстояниями. Аналогичные данные для этих соединений в литературе не приводились.

**I**, (d/n, нм)/I: 0,69/54; 0,51/69; 0,46/69; 0,41/100; 0,36/43; 0,25/33; 0,21/32.

**II**, (d/n, нм)/I: 0,53/91; 0,50/82; 0,38/100; 0,36/72; 0,31/38; 0,25/59; 0,23/32.

Оба комплекса дают очень сходные ИК-спектры с характеристическими полосами поглощения,  $\text{см}^{-1}$ :

**I-1:**  $\nu(\text{OH}_2)$  3428;  $\nu(\text{NH})$  3255, 3217, 3094;  $\nu(\text{CH})$  2972, 2912;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2050, 2028;  $\delta(\text{NH}_2)$  1567;  $\delta(\text{CH}_2)$  1464;  $\rho_w(\text{CH}_2)$  1365;  $\rho_w(\text{NH}_2)$  1326, 1157;  $\rho_r(\text{CH}_2)$  1285;  $\nu(\text{C}-\text{C})$  1056;  $\rho_r(\text{NH}_2)$  1008;  $\rho_r(\text{CH}_2)$  898;  $\rho(\text{OH}_2)$  796;  $\delta(\text{MCN})$  584.

**II-1:**  $\nu(\text{OH}_2)$  3403;  $\nu(\text{NH})$  3263, 3215, 3093;  $\nu(\text{CH})$  2974, 2908;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2050, 2028;  $\delta(\text{NH}_2)$  1565;  $\delta(\text{CH}_2)$  1464;  $\rho_w(\text{CH}_2)$  1367;  $\rho_w(\text{NH}_2)$  1325, 1155;  $\rho_r(\text{CH}_2)$  1284;  $\nu(\text{C}-\text{C})$  1056;  $\rho_r(\text{NH}_2)$  1003;  $\rho_r(\text{CH}_2)$  892;  $\rho(\text{OH}_2)$  799;  $\delta(\text{MCN})$  584.

#### Изучение термолиза

Термический анализ ДКС в атмосфере воздуха и аргона проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG и NETZSCH STA 449C. Навеску образца массой 9–11 мг помещали в кварцевый тигель, затем в течение 2 часов выдерживали в атмосфере продувочного газа с целью удаления адсорбированных газов и стабилизации состава атмосферы. Затем образец нагревали со скоростью 10 К/мин от 25 до 900 °С, при этом регистрировали кривые ТГ, ДТГ и ДСК. Изучали также состав продуктов, соответствующих нескольким температурам, которые отвечали экстремальным точкам на кривых ДТА и ДТГ (отсечки, табл. 1, 2). Комплексы выдерживали при этих температурах в течение 1 часа. Методика, условия и установка для изучения термолиза в проточном реакторе подробно описаны в предыдущих работах [7–10].

Твердые продукты восстановления идентифицировали методом РДА, используя базу данных JCPDS-JCDD-2002; все продукты термического разложения ДКС анализировали на содержание металлов и углерода. Как и в работах [7–10], анализировали газообразные продукты термолиза в атмосфере водорода и аргона. Анализ газообразных продуктов термолиза осуществляли на масс-спектрометре AeolosQMS 403, совмещенном с синхронным термическим анализатором, результаты ТГ-МС экспериментов приведены на рис. 1–4. Кроме триметаллических соединений, делали также ТГ-МС анализ  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в атмосфере аргона. Кроме того, исследовали термическое разложение этих ДКС в токе воздуха и аргона с помощью проточного газоанализатора «МАГ» производства ООО «Мониторинг» (Россия, Санкт-Петербург). Прибор определяет содержание в газовой фазе  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и органического вещества в пересчете на метан. Для эксперимента брали навеску ДКС около 0,2 г в кварцевую лодочку, которую помещали в проточный трубчатый кварцевый реактор, вставленный в трубчатую печь SNOL-0,2/1250. Скорость нагрева печи – 5 °/мин, скорость газового потока – 1 л/мин. По площади выходных кривых в координатах С, моль/л – V, л, находили выход компонентов газового потока в % от общего содержания углерода. Результаты газового анализа представлены в табл. 3.

#### Обсуждение результатов

В результате анализа и идентификации полученных веществ мы установили, что при образовании ДКС исходные комплексные катионы претерпевают существенные изменения, теряя часть координированного этилендиамина, что довольно необычно для бидентатного лиганда. Объяснить это можно, по-видимому, сильным разбавлением реакционной смеси в соответствии с прописью синтеза [14] (концентрации катиона и аниона порядка 2 ммоль/л). Комплексы показывают почти идентичные ИК-спектры, что обусловлено, очевидно, главным образом, строением аниона. Формулы обоих соединений построены исходя из того, что Ni(II) обычно имеет координационное число (к.ч.) 6, а Cu(II) – 4.

#### Термолиз в атмосфере воздуха

Найдено, что ДКС **I-1** и **I-2** устойчивы до 80 °С. Затем в интервале 80–150 °С имеет место потеря массы порядка 5 %, что соответствует отщеплению ~3 молекул координированной воды (рис. 1, а). В интервале 200–380 °С, очевидно, происходит удаление оставшейся воды и полное выгорание этилендиамина и цианида. На кривой ДТГ в этой области имеется два отдельных, но близкорасположенных пика. При ~390 °С разложение **I-1** и **I-2** полностью заканчивается. На кривых МС (рис. 1, б) наблюдается 2 пика выделения воды (массовое число,  $m/e = 18$ ). Максимум первого пика находится в области 100 °С, второго около 320 °С. В области 250–390 °С наблюдается выделение некоторого количества аммиака ( $m/e = 17$ ), который, по-видимому, является

Таблица 1

Продукты термического разложения ДКС I

Брутто-состав / молекулярная масса	Температура получения, °С	Остаток, %		Фазовый состав	Содержание элементов, масс. %								Количество N, в % от исх., выделившегося в виде NH <sub>3</sub>	
		эсп.	расч.		Ni		Fe		Mn		C			
					эсп.	расч.	эсп.	расч.	эсп.	расч.	эсп.	расч.		% от исх.
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>18</sub> N <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> ; 939	Исходный	100	100	Исходный	12,5	12,5	12,2	11,9	12,1	11,7	23,4	23,0	100	–
<b>I-1 в атмосфере воздуха</b>														
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>9</sub> C <sub>0,26</sub> N <sub>2,6</sub> ; 517	230	55,1	55,0	NiO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22,9	22,7	22,1	21,6	21,8	21,3	0,6	0,6	1,4	–
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>9</sub> N <sub>2</sub> ; 506	300	54,4	53,9	NiO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23,1	23,2	22,4	22,1	22,4	21,7	0,2	–	0,5	–
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>9</sub> N; 492	900	53,0	52,4	NiO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	–	n/o	–	–	–
<b>I-1 в атмосфере водорода</b>														
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 533,3	350	56,8	56,9	NiO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22,0	22,0	21,5	21,0	21,4	20,6	25,0	24,7	60,7	63,9
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 506	500	53,9	53,9	NiFe, MnO	23,2	23,2	22,6	22,1	22,5	21,7	16,8	16,6	38,7	79,0
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 394	900	42,0	42,0	NiFe, MnO	–	–	–	–	–	–	1,0	–	1,7	97,0
<b>I-2 в атмосфере аргона</b>														
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>18</sub> N <sub>18</sub> H <sub>42</sub> O <sub>9</sub> ; 993	Исходный	100	100	Исходный	11,9	11,8	11,1	11,2	12,1	11,1	21,6	21,6	100	–
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>12</sub> N <sub>12</sub> O <sub>9</sub> H <sub>14</sub> ; 777	400	77,1	78,2	Ni <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , Mn <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	14,5	15,1	13,8	14,4	15,4	14,1	19,1	18,5	68,2	11,4
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>12</sub> N <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ; 669	660	62,5	61,9	NiFe, MnO	17,4	17,5	16,5	16,7	18,8	16,4	21,9	21,5	63,4	13,1
Ni <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>11</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ; 587	1000	56,3	59,1	NiFe, MnO	19,9	20,0	19,3	19,0	20,9	18,7	22,8	22,5	59,4	19,9



Таблица 2

Продукты термического разложения ДКС II

Брутто-состав / молекулярная масса	Темпера- тура получения, °С	Остаток, %		Фазовый состав	Содержание элементов, масс. %								Количество N, в % от исх., выделившегося в виде NH <sub>3</sub>		
		эсп.	расч.		Cu		Fe		Mn		C				
					эсп.	расч.	эсп.	расч.	эсп.	расч.	эсп.	расч.		% от исх.	
CuMnFeC <sub>8</sub> N <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ; 444,3	Исходный	100	100	Исходный	14,5	14,3	12,1	12,6	12,1	12,4	21,6	21,6	100	—	
<b>II-1 в атмосфере воздуха</b>															
CuMnFeN <sub>1,5</sub> O <sub>4,5</sub> ; 270,1	250	60,8	60,8	CuO, MnO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,0	23,5	19,8	20,7	19,9	20,4	0,4	—	—	1,1	—
CuMnFeN <sub>0,5</sub> O <sub>4,5</sub> ; 256,8	900	57,8	57,8	CuO, MnO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	н/о	—	—	—	—
<b>II-1 в атмосфере водорода</b>															
CuMnFeC <sub>5,7</sub> N <sub>5,3</sub> O; 332,7	350	74,9	74,9	Cu, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , РА	19,4	19,1	16,3	16,8	16,4	16,5	20,0	20,6	69,4	36,9	
CuMnFeC <sub>4,1</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 284	500	63,7	63,7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnO, Cu, FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22,9	22,4	19,1	19,7	19,0	19,4	16,7	17,3	49,2	48,4	
CuMnFeC <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 230	900	50,4	50,4	Cu, Fe, MnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	—	—	—	—	—	—	<1	—	<2,3	88,1	
<b>II-2 в атмосфере аргона</b>															
CuMnFeC <sub>8</sub> N <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> ; 480,3	Исходный	100	100	Исходный	13,6	13,2	10,9	11,6	11,2	11,4	20,0	20,0	100	—	
CuMnFeC <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ; 378	240	82,5	78,7	Cu <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	17,1	16,8	—	14,8	14,8	14,5	19,5	19,0	80,4	18,4	
CuMnFeC <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ; 336	400	75,6	67,9	Cu, FeC, Cu <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	19,0	18,9	—	16,6	16,9	16,4	17,8	17,9	67,3	20,8	
CuMnFeC <sub>3,8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2,5</sub> ; 288	630	62,0	60,0	Cu, FeC, FeO, MnO	22,3	22,1	—	19,4	19,2	19,1	16,1	15,8	49,9	22,7	

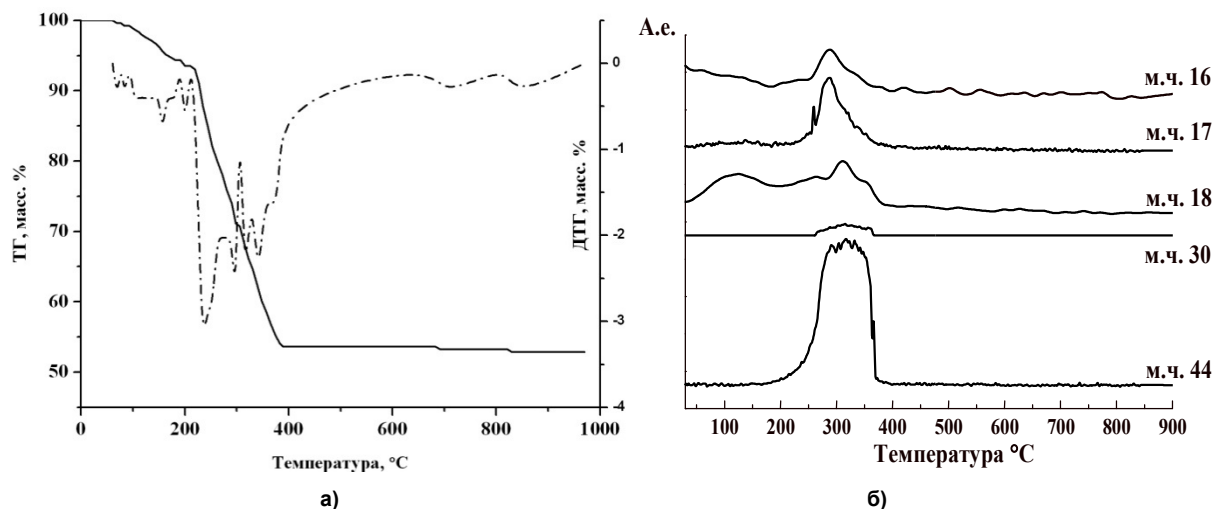


Рис. 1. Термоаналитические кривые (а) и масс-спектрометрический анализ (б) ДКС I в атмосфере воздуха

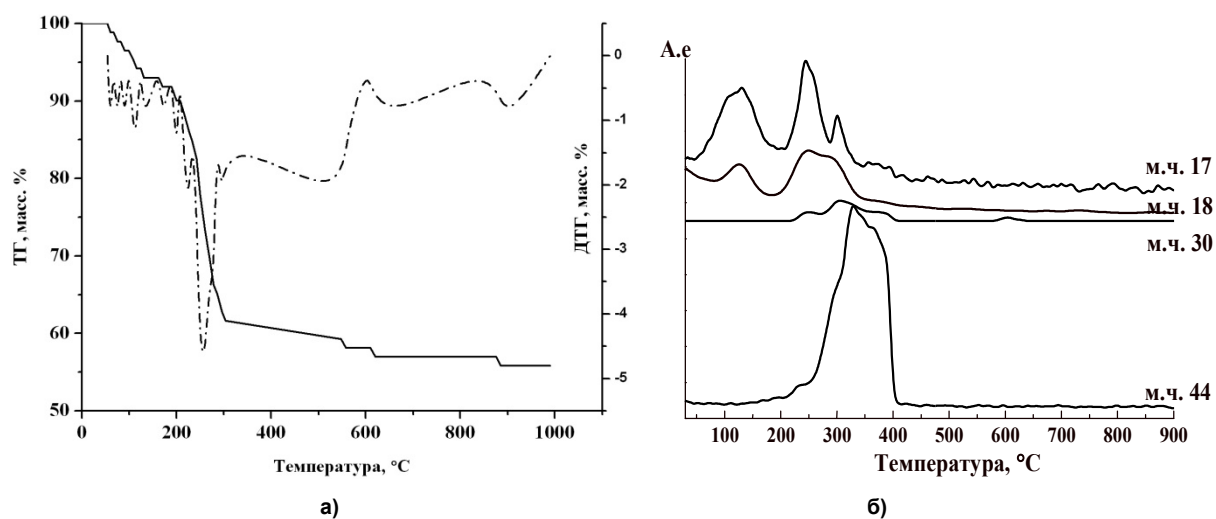


Рис. 2. Термоаналитические кривые (а) и масс-спектрометрический анализ (б) ДКС II в атмосфере воздуха

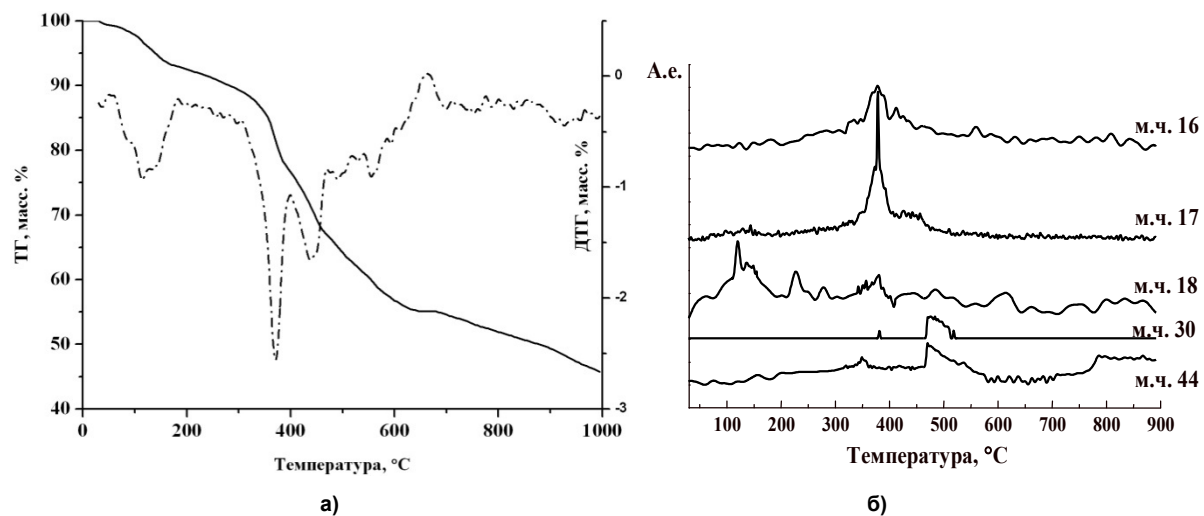


Рис. 3. Термоаналитические кривые (а) и масс-спектрометрический анализ (б) ДКС I в атмосфере аргона

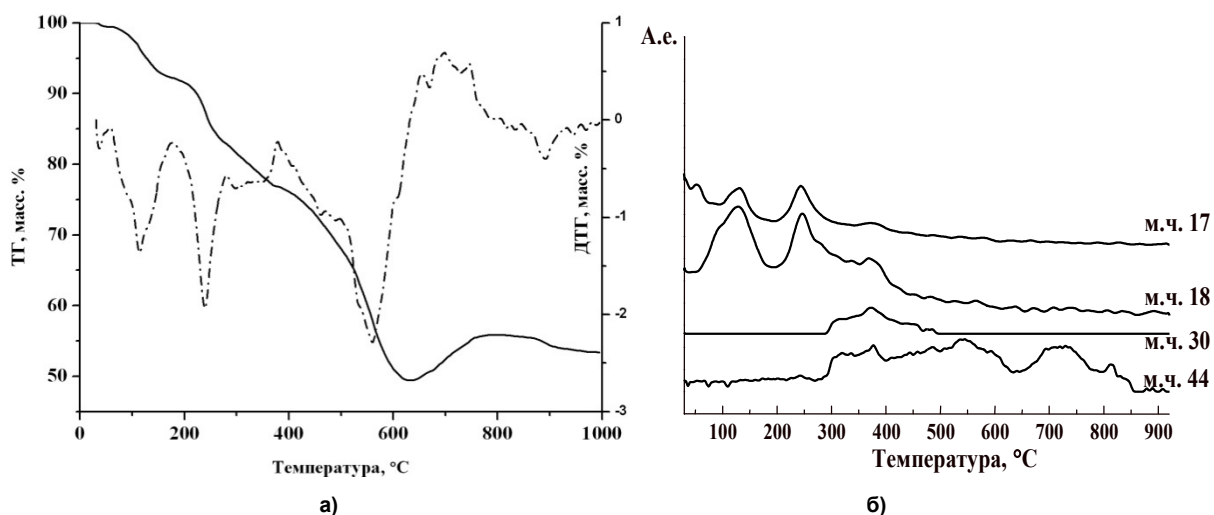


Рис. 4. Термоаналитические кривые (а) и масс-спектрометрический анализ (б) ДКС II в атмосфере аргона

продуктом деструкции этилендиамина. Широкий пик выделения  $CO_2$  ( $m/e = 44$ ) находится в области 200–380 °С. Зарегистрирован небольшой пик для  $m/e = 30$ , который, вероятно, соответствует NO. По данным газового анализа, при термическом разложении **I-2** происходит выделение  $CO_2$  и CO в количестве 66,3 и 14,3 % от общего содержания углерода (табл. 3) в интервале температур 300–330 °С.

Опираясь на данные термического анализа, для соединения **I-1** делали отсечки при 230, 300 и 900 °С. РДА продуктов разложения **I-1** на воздухе свидетельствует о том, что природа продуктов при всех температурах практически одинакова, но, в отличие от более низких температур, при 900 °С они лучше кристаллизованы. Результаты РДА и элементного анализа (табл. 1) позволяют утверждать, что продукты термолиза **I-1** представляют собой смесь оксидов  $NiO+Fe_3O_4+FeMn_2O_4$ . В отличие от термического анализа, при отсечках степень разложения комплекса значительно больше из-за длительной выдержки. Так, например, при 230 °С в термическом анализе остаток от прокаливания ДКС составляет 93 %, в то время как после двухчасовой выдержки – 55,1 масс. %.

Потеря массы у ДКС **II-1** начинается уже при 60 °С и продолжается вплоть до 880 °С (рис. 2, а). Наиболее интенсивно этот процесс идет в области температур 200–300 °С, что соответствует резкому минимуму на кривой ДТГ. Можно предположить, что до ~216 °С идет постепенная дегидратация **II-1**. Потеря массы на первой стадии составляет ~ 11 %, что соответствует содержанию  $H_2O$  в целом. Далее следует выгорание этилендиамина и CN-групп до ~ 400 °С. Основная потеря массы заканчивается при 300 °С, но постепенное выгорание остатков лигандов происходит до 400–500 °С.

Таблица 3

Результаты газового анализа при термолизе I-II

ДКС	Навеска, г(моль)	C, г-атом	CO, моль в температурном интервале, °С	$\Sigma$ CO, %	CO <sub>2</sub> , моль в температурном интервале, °С	$\Sigma$ CO <sub>2</sub> , %
<b>В атмосфере воздуха</b>						
I	0,221(2,23·10 <sup>-4</sup> )	4,01·10 <sup>-3</sup>	5,72·10 <sup>-4</sup> 305–335	14,3	26,54·10 <sup>-4</sup> 300–330	66,3
II	0,1952(4,06·10 <sup>-4</sup> )	3,25·10 <sup>-3</sup>	0,96·10 <sup>-4</sup> 325–335	3,0	19,38·10 <sup>-4</sup> 310–340	59,6
<b>В атмосфере аргона</b>						
I	0,23185(2,33·10 <sup>-4</sup> )	4,19·10 <sup>-3</sup>	1,45·10 <sup>-4</sup> 450–590	3,5	отсутствует	
II	0,20665(4,30·10 <sup>-4</sup> )	3,44·10 <sup>-3</sup>	3,30·10 <sup>-4</sup> 545–710	9,6	отсутствует	

Отсечки для **II-1** делали при 250 и 900 °С. По данным РДА, состав образующихся фаз для обеих температур одинаков, но при 900 °С продукты термоллиза лучше кристаллизованы, и, кроме того, из них полностью удаляются остатки лигандов (табл. 2): если при 250 °С ещё наблюдается незначительное количество углерода, то при 900 °С его уже нет. Таким образом, элементный анализ и РДА позволяют считать, что продукты термоллиза **II-1** при высоких температурах представляют собой следующую смесь оксидов:  $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$  (табл. 2). Как и в других случаях, выдержка при определенной температуре значительно увеличивает степень разложения ДКС. Для соединения **II-2** термическое разложение заканчивается при 400 °С и происходит в 3 чётко определённых стадии. На кривой ДТГ присутствует пик с максимумом около 120 °С (потеря ~ 7 % массы), что соответствует удалению 2 молекул воды. Следующая стадия происходит в интервале 200–300 °С и соответствует потере еще 13 % массы, т. е. отщеплению оставшейся воды и части этилендиамина. На третьей стадии удаляются все остатки лигандов.

Соответственно, на кривых МС для **II-2** (рис. 2, б) наблюдаются две стадии дегидратации в области 100–150 и 200–350 °С и три стадии удаления аммиака в области 100–150, 200–280 и 280–340 °С, а также выделение  $\text{CO}_2$  в области 250–400 °С. Регистрируется также небольшой пик NO при 300 °С. По данным газового анализа для **II-2**, в интервале температур 310–340 °С происходит выделение  $\text{CO}_2$  и CO в количестве 59,6 и 3 % от общего содержания углерода (табл. 3). Выгорание остаточного углерода происходит ~ до 600 °С.

### *Термоллиз в атмосфере аргона*

Поскольку одной из задач работы является исследование поведения циангрупп, содержащихся в анионе ДКС, было проведено ТГ-МС исследование красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В атмосфере аргона соединение остается устойчивым примерно до 360 °С, в интервале 360–370 °С имеет место потеря массы ~ 5 %. Выделяющийся при этом газообразный продукт представляет собой дициан с  $m/e = 52$ , что приблизительно соответствует потере 0,3 моль  $(\text{CN})_2$  на 1 моль  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и составу остатка  $3\text{KCN} + \text{Fe}(\text{CN})_2$ . Далее до ~ 600 °С наблюдается плато и, начиная с 650 °С, происходит интенсивная потеря массы. Таким образом, красная кровяная соль гораздо более термически устойчива, чем ДКС, содержащее ее анион. Эти данные согласуются с ранее опубликованными для гексацианометаллатов [17].

Термоллиз в атмосфере аргона выполняли только для соединений **I-2** и **II-2**.

Для **I-2** на кривой ТГ можно выделить несколько стадий (рис. 3, а). На первой стадии в интервале температур 25–200 °С потеря массы составляет 7,1 %, что можно отнести к отщеплению 3 молекул кристаллизационной воды и 1 молекулы внутрисферной воды, на второй стадии (200–310 °С) потеря массы 3,8 %, что соответствует потере еще 2 молекул воды, на третьей стадии (310–400 °С) потеря массы составляет 12,4 % что соответствует отщеплению оставшихся 3 молекул воды и 1 молекулы en. Последующие стадии идентифицировать очень трудно, но в интервале температур 450–600 °С, согласно данным газового анализа, наблюдается выделение CO в количестве ~ 3 % от общего содержания углерода (табл. 3). Потеря массы прослеживается до 1000 °С. Остаточная масса при этой температуре составляет 45,6 %. В остатке содержится 22,8 % углерода (табл. 1).

На кривых МС регистрируются несколько пиков, соответствующих удалению  $\text{H}_2\text{O}$  в области 50–450 °С, и один пик, соответствующий удалению  $\text{NH}_3$  – около 380 °С (рис. 3,б). Небольшой пик, соответствующий NO, наблюдается около 500 °С. Кроме того, в атмосфере как воздуха, так и аргона, наблюдается выделение производного с  $m/e = 16$ , которое, согласно [18], является радикалом  $\text{NH}_2$  – продуктом деструкции  $\text{NH}_3$ .

Для **II-2** на кривой ТГ можно выделить 5 стадий потери массы (рис. 4, а), первая и вторая из которых в области 50–150 °С и 150–250 °С соответствуют потере воды и частично этилендиамина (расчетное содержание воды – 18,7 %, этилендиамина 12,5 %). Выделение воды и этилендиамина продолжается примерно до 400 °С. Остальные лиганды удаляются в интервале 400–700 °С.

Для **II-2** МС зарегистрированы производные с  $m/e = 17$ , 18 и 30 (рис. 4, б), т. е.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и NO. Продукт деструкции аммиака здесь отсутствует, в отличие от **I-2**. По данным газового анализа в широком интервале (545–710 °С) наблюдается выделение CO в количестве 9,6 % от общего содержания углерода (табл. 3). Потеря массы прослеживается до 630 °С. Остаток составляет 49,5 %. Содержание C в остатке 16,1 % (табл. 2).

В атмосфере аргона для обоих комплексов наблюдается выделение неразложившегося этилендиамина.

#### Термолиз I-I и II-I в атмосфере водорода

Восстановление I-I проводили при температурах 350, 500 и 900 °С. Результаты элементного анализа твердых остатков и поглотительной жидкости представлены в табл. 1. Следует отметить, что в отличие от других ДКС [7–10] продукт восстановления I-I обладает хорошо выраженными пирофорными свойствами. Лодочка с твердыми продуктами термолиза после извлечения из реактора на воздух самопроизвольно нагревается до 80–90 °С. РДА продуктов термолиза показывает наличие оксидных фаз. Температуры 350 и 500 °С явно недостаточно высоки для полного разложения ДКС. Даже при 500 °С в остатках содержится ~ 40 % углерода от содержания в исходном комплексе. Металлическая фаза – твердый раствор NiFe – появляется, начиная с 500 °С. Что касается марганца, то во всех продуктах восстановления он присутствует в виде оксида. Предположительно, пирофорность продуктов восстановления обусловлена окислением металлического марганца. Примечательно, что координированный этилендиамин гидрируется и удаляется в виде аммиака (табл. 1), а не в неизменном состоянии, как можно было ожидать, учитывая результаты, полученные для других ДКС [7–13].

Восстановление II-I проводили при температурах 350, 500 и 900 °С. Как и в случае с ДКС I-I, после вынесения лодочки с продуктами термолиза на воздух, у последних также наблюдаются пирофорные свойства, выражающиеся в самопроизвольном нагревании на 20–30 °С. На дифрактограмме для продуктов, полученных при 350 и 500 °С, наблюдаются рефлексы оксидных продуктов и металлической меди (табл. 2). Даже при 500 °С в твердых остатках присутствует ~ 50 % от исходного количества углерода и азота. При 900 °С, по данным РДА, образуются металлическая медь и железо, а марганец, как и в случае соединения I-I, по-видимому, окисляется на воздухе до MnO.

Как уже было указано, в числе газообразных продуктов термолиза I и II во всех атмосферах обнаружен аммиак. Количественно определить его в атмосфере воздуха нам не удалось, в атмосфере аргона в виде аммиака выделяется до 20 % от общего содержания N и до 97 % в атмосфере водорода. В твердом остатке от прокаливания в атмосфере аргона остается 50–60 % от исходного содержания углерода. Образующийся аммиак может быть продуктом как термолиза этилендиамина, так и продуктом гидрирования цианогрупп. Учитывая, что в составе координированного этилендиамина в соединении I находится 33 %, а в соединении II 25 % от общего содержания азота, очевидно, что в атмосфере водорода в обоих случаях имеют место оба эти процесса, так как количество азота, выделяющегося в виде аммиака, близко к 100 %, а в атмосфере воздуха и аргона только первый. Остаточный углерод в твердых продуктах прокаливания в атмосфере аргона, согласно [17], принадлежит цианидам, которые образуются в результате термического разложения цианометаллатов. В случае ДКС II (табл. 2), содержание остаточных цианидов значительно ниже, чем для I (табл. 1). Различие в термическом поведении I и II объясняются, возможно, наличием в структуре I мостиковой молекулы этилендиамина.

#### Заключение

Полученные нами триметаллические соединения отличаются очень низкой термической устойчивостью, что характерно для комплексов, содержащих внутрисферную воду. При термолизе в инертной атмосфере образуются оксидные фазы, очевидно, за счет внутрисферной воды. При этом высоко содержание остаточного углерода, который, по-видимому, образует отдельную аморфную фазу. При термолизе в атмосфере водорода образуются высокодисперсные три- и биметаллические фазы, которые легко окисляются на воздухе.

#### Литература

1. Печенюк, С.И. Свойства двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов // Журн. структур. химии. – 2011. – Т. 52, № 2. – С. 419–435.
2. Корнев, С.В. Восстановительный термолиз  $[Rh(NH_3)_5Cl][PdCl_4] \cdot xH_2O$  / С.В. Корнев, Ю.В. Шубин, А.В. Беляев // Журн. неорганич. химии. – 2001. – Т. 46, № 1. – С. 70–72.
3. Синтез  $[Rh(NH_3)_5Cl][MCl_6]$  (M=Re, Os, Ir), изучение продуктов их термолиза. Кристал-

лическая структура  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$  / С.А. Громилов, С.В. Коренев, И.А. Байдина и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – Т. 43, № 3. – С. 527–533.

4. Шубин, Ю.В. Исследование комплексных солей  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]\cdot x\text{H}_2\text{O}$  и продуктов их термического разложения / Ю.В.Шубин, С.В. Коренев // Журн. неорган. химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1812–1816.

5. Шубин, Ю.В. Рентгенографическое исследование двойных комплексов  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}'\text{Cl}_4]$  – предшественников металлических порошков ( $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Co}$ ;  $\text{M}' = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) / Ю.В.Шубин, С.В.Коренев, К.В. Юсенко и др. // Изв. АН. Серия хим. – 2002. – № 1. – С. 39–43.

6. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов – предшественников металлических материалов. / С.В. Коренев, А.Б. Венедиктов, Ю.В. Шубин и др. // Журнал структур. химии. – 2003. – Т. 44, № 1. – С. 58–73.

7. О влиянии природы аниона на процесс термолитиза двойных комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, Д.Л. Рогачев и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 7. – С. 1110–1115.

8. О влиянии природы лигандов на процесс термолитиза двойных комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{C}_2\text{O}_4[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]$  / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, Н.Л. Михайлова и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 7. – С. 1104–1110.

9. Печенюк, С.И. Термическое разложение  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Т. Беляевский // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 8. – С. 1313–1319.

10. Домонов, Д.П. Термическое разложение некоторых двойных комплексов, содержащих катион  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, А.Т. Беляевский. – Деп. в ВИНТИ 31.07.2007, № 797-В2007.

11. Термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих катион  $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$  / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Изв. СПбГТИ(ТУ). – 2012. – № 15(41). – С. 18–22.

12. Синтез и термическое разложение двойных комплексных соединений, содержащих медь и 1,3-диаминопропан / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева, Т.И. Макарова // Вестник ЮУрГУ. Серия хим. – 2012. – № 3(26). – С. 4–12.

13. Синтез, свойства и термическое разложение соединений  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева и др. // Коорд. химия. – 2012. – Т. 38, № 9. – С. 618–625.

14. Synthesis, structure and magnetic properties of a series of cyanobridges Fe–Mn bimetallic complexes / Jiang Long, Feng Xiao-Long, Lu Tong Bu a.o. // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45, no. 13. – P. 5018–5026.

15. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

16. Atlas of thermoanalytical curves. – Budapest: Acad. Kiado, 1976.

17. Mohai, Von B. Uber die thermischen Zersetzungsreaktionen der Hexacyanokobalte (III); Ligandenumlagerungen bei der Thermolyse / Von B. Mohai // Z. anorg. Allg. Chem. – 1972. – V. 392. – P. 287–294.

18. Rejitha, K.S. Thermal decomposition studies of  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) in the solid state using TG-MS and TR-XRD / K.S. Rejitha, T. Ishikawa, S. Mathew // J. Therm. Anal. Calorim. – 2011. – V. 103. – P. 515–523.

**Домонов Денис Петрович** – кандидат химических наук, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26 а. E-mail: domonov@chemy.kolasc.net.ru

**Печенюк София Ивановна** – доктор химических наук, профессор, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26 а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

**Гостева Алевтина Николаевна** – аспирант, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26 а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

**Кривцов Игорь Владимирович** – кандидат химических наук, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zapasoul@gmail.com

## SYNTHESIS AND THERMAL DECOMPOSITION OF DOUBLE COMPLEX COMPOUNDS CONTAINING ANION $[\text{FeMn}(\text{CN})_6]^{2-}$

**D.P. Domonov**, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation, domonov@chemy.kolasc.net.ru  
**S.I. Pechenyuk**, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru  
**A.N. Gosteva**, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru  
**I.V. Krivtsov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zapasoul@gmail.com

Synthesis and thermal decomposition of double complex compounds  $[\text{Ni}_2(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})_6][\text{FeMn}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (I) and  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{FeMn}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (II) have been studied. The thermolysis has been carried out in oxidizing (air), inert (argon) and reducing (hydrogen) atmosphere in the temperature range 20–1000 °C. The composition of solid and gaseous products of thermolysis has been studied. It has been shown that the carbon of ligands in air is removed as CO and CO<sub>2</sub>, while ammonia escapes as a degradation product of ethylenediamine. The solid residues are mixtures of the central ion oxides. There is slight evolution of CO and ammonia in the argon atmosphere. The solid residues in argon are nickel, manganese and copper ferrocyanides, intermetallic NiFe, Cu, FeC and MnO. In the hydrogen atmosphere the most of nitrogen is emitted in the form of ammonia. The residual carbon content in the residues of calcination at 900 °C is less than 1 %. The thermolysis in the hydrogen atmosphere produces the highly disperse tri- and bimetallic phases, which are easily oxidized in air to NiFe+MnO and Cu+FeC+FeO+MnO.

*Keywords:* double complex compound, synthesis, thermolysis, residue of calcination, gaseous products.

### References

1. Pechenyuk S.I., Domonov D.P. Properties of Binary Complex Compounds. *J. of Structural Chemistry*, 2011, vol. 52, issue 2, pp. 412–427.
2. Korenev S.V., Shubin Yu.V., Belyaev A.V. Reducing Thermolysis of  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]\text{H}_2\text{O}$ . *Russian J. Inorg. Chem.*, 2001, vol. 46, no. 1, pp. 62–64.
3. Gromilov S.A., Korenev S.V., Baidina I.A. a.o. Syntheses of  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  (M = Re, Os, Ir) and Investigation of Their Thermolysis Products. Crystal Structure of  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ . *J. of Structural Chemistry*, 2002, vol. 43, issue 3, pp. 488–494.
4. Shubin Yu.V., Korenev S.V. Study of Complex Salts  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$  and  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  and the Products of their Thermal Decomposition. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2002, vol. 47, no 11, pp. 1663–1667.
5. Shubin Yu.V., Korenev S.V., Yusenko K.V. a.o. Powder X-ray Diffraction Study of the Double Complexes  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}''\text{Cl}_4]$  as Precursors of Metal Powders (M = Ir, Rh, Co; M'' = Pt, Pd). *Russian Chemical Bulletin*, 2002, vol. 51, issue 1, pp. 41–45.
6. Korenev S.V., Venediktov A.B., Shubin Yu.V. a.o. Synthesis and Structure of Binary Complexes of Platinum Group Metals – Precursors of Metallic Materials. *J. of Structural Chemistry*, 2003, vol. 44, issue 1, pp. 46–59.
7. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Rogachev D.L., Belyavskii A.T. Anion Effect on the Thermolysis of Double Complexes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . *Russian J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, issue 7, pp. 1033–1038.
8. Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Mikhailova N.L., Belyavskii A.T. Effect of Ligands on the Thermolysis of the Double Complexes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{C}_2\text{O}_4[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$  and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]$ . *Russian J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, issue 7, pp. 1027–1032.

9. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Belyavskii A.T. Thermolysis of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ . *Russian J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, issue 8, pp. 1221–1226.
10. Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Belyavskii A.T. Thermal Decomposition of Some Double Complexes Containing Cation  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  [Termicheskoe razlozhenie nekotorykh dvoynykh kompleksov, sodержashchikh kation  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ]. VINITI 31.07.2007, №797-B2007.
11. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N. a.o. Thermal Decomposition of Double Complex Compounds Containing Cation  $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$  [Termicheskoe razlozhenie dvoynykh kompleksnykh soedineniy sodержashchikh kation  $[\text{Cr}(\text{ur})_6]^{3+}$ ]. *Izvestiya SPbGTI(TU) [Bulletin of Sankt-Petersburg State Institute of Technology]*, 2012, no. 15(41), pp. 18–22.
12. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N., Makarova T.I. Synthesis and Thermal Decomposition of Double Complex Compounds Containing Copper and 1,3-Diaminopropane [Sintez i Termicheskoe razlozhenie dvoynykh kompleksnykh soedineniy sodержashchikh med' i 1,3-diaminopropan]. *Vestnik YuUrGU. Seriya Khimiya*, 2012, no. 3(26), pp. 4–12.
13. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N. a.o. Synthesis, Properties, and Thermal Decomposition of Compounds  $[\text{Co}(\text{En})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Co}(\text{En})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . *Russian J. of Coord. Chem.*, 2012, vol. 38, issue 9, pp. 596–603.
14. Long Jiang, Xiao-Long Feng, BuLu Tong a.o. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Series of Cyanobridges Fe–Mn Bimetallic Complexes. *Inorg. Chem.*, 2006, vol. 45, no. 13, pp. 5018–5026.
15. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Parts A and B*, New York, John Wiley & Sons, 1997.
16. Atlas of thermoanalytical curves. Budapest: Acad. Kiado, 1976.
17. Von B. Mohai Uber die thermischen Zersetzungsreaktionen der Hexacyanokobalte (III); Ligandenumlagerungen bei der Thermolyse *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1972, vol. 392, pp. 287–294.
18. Rejitha K.S., Ishikawa T., Mathew S. Thermal Decomposition Studies of  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$  (X=Cl, Br) in the Solid State Using TG-MS and TR-XRD. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2011, vol. 103, pp. 515–523.

*Поступила в редакцию 7 ноября 2013 г.*



## KINETIC DETERMINATION OF BERYLLIUM USING DECOMPOSITION OF ITS COMPLEX WITH CHLOROPHOSPHONAZO R

*E.I. Danilina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, deicu@mai.ru*

*Yu.V. Akatieva, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, deicu@mai.ru*

**Fast decomposition of beryllium complex with Chlorophosphonazo R in the absence of acetylacetone can be used for its kinetic determination by the tangent method. Analysis time drops from 30 min to 2 min. Optimal conditions and metrological characteristics of the procedure have been found. In the presence of EDTA selectivity, precision and sensitivity increase. The lower limit of concentration range is 0.15 µg/mL, the relative error does not exceed 2 %, while the observed errors of reproducibility are less than 3.3 %. Selectivity factors for a number of interfering cations and anions have been determined.**

*Keywords: kinetic analysis, tangent method, photometric analysis, beryllium, chlorophosphonazo R.*

### Introduction

Due to application of beryllium and its compounds in industries, toxic beryllium-containing wastewaters can contaminate natural waters, leading to a serious environmental hazard. Maximum permissible concentration of beryllium in drinking water is one of the lowest among allowable limits for various chemical elements. For example, in this country it equals 0.0002 mg/L [1], i.e. 0.2 µg/L, and the values of the same magnitude in other countries. Different national guides suggest that beryllium concentrations should not exceed a limit of 0.1 µg/L for tap water and 0.2 µg/L for surface water, to the maximum of 0.5 µg/L [2]. Obviously, these low amounts demand combination of determination methods with concentration processes.

Thus, in the State Standard currently in force, GOST 18294–2004 [3], separation and concentration of beryllium is carried out by sorption on silica gel, and then the spectrofluorimetric method of determination is used, based upon the ability of beryllium when reacting with morin in highly basic aqueous medium (pH 13) to produce a compound with green fluorescence (a non-structured band with the maximum 510–530 nm, under the emission light within the 410–450 nm range). Besides, a number of other fluorimetric reagents have been used [2, 4]. Fluorimetry is a sensitive method, but it has been shown that its sensitivity depends upon many factors, including the reagent ratio, which means a very narrow concentration range for determination proper (luminescence quenching); furthermore, in order to ensure the necessary reaction yield it is necessary to keep pH values higher than 12, it makes the choice of laboratory difficult and the work itself hazardous. For optical methods of beryllium determination one more difficulty to take into account touches upon instability of the complexes, their tendency to decomposition, at greater or lesser rates. In particular, the morin complex luminescence drops at 5–10 % an hour [3]. However, it has been suggested that addition of specific beryllium-binding components, such as  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  or acetylacetone, increases stability [4].

Among other methods of trace determination the group of photometric methods is widely used. These techniques are simple, fast, and cheap, they offer much wider optimal concentration intervals of reactants influencing the formation process of the colored compound; the reaction products are more stable, as a rule. Nowadays many organic reagents for photometric determination of beryllium are known, such as Eriochrome Cyanin R, Thorin I, Chlorophosphonazo R, Calcichrome, Sulphochlorophenol S, Beryllon II, Chrome Azurol S, including determination in waters [5–7], and new reagents are suggested all the time [8, 9]. Unfortunately, almost all the reagents used for the photometric determination of beryllium are not free from shortcomings. For example,  $\text{Be}^{2+}$  complexes with polyoxyquinones are unstable and necessitate close control of analysis conditions. Sensitivity of the reaction with Thorin, Aluminon, p-Nitrobenzol-resorcine is comparatively low. The use of Eriochrome Cyanine R, Pentach-

rome Azurol Blue B, and Chrome Azurol S is significantly limited by high absorbance of the dye solution at the determination conditions, and for Eriochrome Cyanine R temperature greatly influences photometric intensity of the complex [2]. That's why many researches resort to one or another of modified methods of spectrophotometric determination.

A conventional method of ternary complex formation with surfactants in concentrations higher than critical micelle concentration has some application. In particular, the complex formation of beryllium with Chrome Azurol S in the presence of nonionic surfactants, and with aspartic acid for use in test-methods [10], as well as addition of a cationic surfactant (cetyltrimethylammonium bromide or chloride) at photometric determination of beryllium with Chrome Azurol S [6, 7] or Xylenol Orang [11].

Other authors rely upon mathematical treatment enabling to eliminate high absorbance of the blank solution. Specifically, a method for simultaneous determination of beryllium and aluminum has been suggested, based upon the difference between their rates of reaction with Chrome Azurol S; the fixed time method is used (with measuring at 100 s and 300 s after the beginning of complex formation) [13].

The reagents of chlorophosphonazo group (such as Chlorophosphonazo R, Chlorophosphonazo-mA and DBC-Chlorophosphonazo) provide the sensitive and selective reaction with beryllium; selectivity becomes significantly higher in the presence of ethylenediaminetetraacetate (EDTA), though at pH > 5 the absorbance and the sensitivity of photometric determination decrease, which is caused mainly by EDTA properties at these conditions [5]. However, the color reaction fully develops only after a time: thus, for Chlorophosphonazo R at pH 9.4 in 30 min after the reagent is added, and even then in the presence of acetylacetone as binding agent (without it the complex quickly decomposes) [2]. Presumably, it can be used as the basis for beryllium determination with this photometric system with the kinetic method of analysis.

The present paper studies the possibilities of beryllium kinetic determination with Chlorophosphonazo R (CPR) using the tangent method, as well as to determine the optimal conditions of analysis, its metrological characteristics and selectivity.

### Experimental

A standard solution of beryllium 0.01 M was prepared by dissolving 0.1771 g of analytical-reagent grade beryllium sulfate tetrahydrate  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in distilled water with addition of 0.5 mL concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (chemically pure) in a 100-mL volumetric flask; the solution contains 90  $\mu\text{g/mL}$  of beryllium. Working solutions were prepared daily by precise diluting in distilled water.

A stock solution of analytical-reagent grade CPR  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{P}_2\text{S}_2$  (0.1% m/v) was prepared by dissolving 0.5 g of the powder in 500 mL distilled water.

A borate buffer solution of pH 10 was prepared in the following way: 41.0 mL 0.1 M NaOH solution was brought to 100 mL by 0.05 M sodium tetraborate  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  solution. When various pH values were needed, the ratio of the components was changed according to the data of the handbook [14]. In several experiments more concentrated borate buffer solutions were used, prepared from 1 M NaOH and 0.5 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  solutions.

A sodium tetraborate solution of analytical-reagent grade  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0.05 M was prepared by dissolving 12.3670 g boric acid in small amount of distilled water, adding 100 mL 1 M NaOH and diluting to the mark by distilled water in 1000 mL volumetric flask. A 0.5 M solution was prepared from the same amounts in the same way, diluting to 100 mL by distilled water.

Sodium hydroxide solutions of various concentrations were prepared from samples of NaOH by dissolving in distilled water.

An EDTA solution 0.05 M was prepared by dissolving the standard titrimetric substance  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; in several experiments 10 % EDTA solution was used, which was prepared by dissolving the calculated sample of  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in warm distilled water.

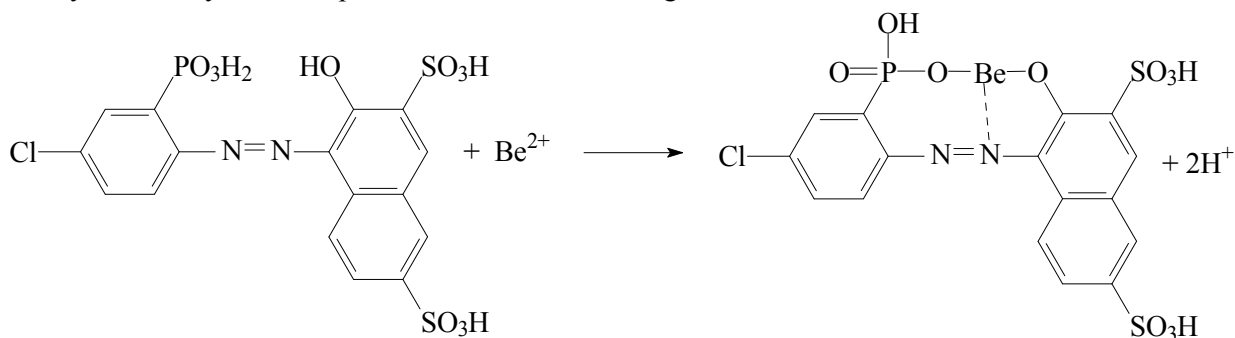
For investigation of the selectivity factor the solutions were prepared from calculated masses of water-soluble salts NaCl, KF,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; solutions of aluminum, iron (III) and zinc chlorides were prepared from calculated masses of the corresponding metals by dissolving them in HCl (1:1), at that iron was additionally oxidized by concentrated  $\text{HNO}_3$ ; while  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2$  solutions were prepared from  $\text{CaCO}_3$  and MgO by dissolving in HCl (1:1) – then the solutions were transferred into volumetric flasks and completed to the mark by distilled water.

The procedure of beryllium-CPR complex formation in the presence of acetylacetone was as following: in 50-mL volumetric flask to an aliquot of the standard solution of beryllium 10 mL of 0.05 M EDTA was added, 10 mL of triethanolamine (1:3), 1-2 drops of 0.1 % ethanol solution of thymolphthalein, the mixture was neutralized by 20% NaOH solution. Then HCl (1:1) was added dropwise until the blue solution lost its color. After addition of 1 mL acetylacetone (1:9) 2 mL of 0.1 % CPR solution was added and the mixture was diluted to the mark by the borate buffer solution of pH 9.4. The blank solution, containing all the reagents except beryllium, was submitted to the same procedure. For both analytical and blank solutions the absorbance change in time was measured at wavelength 540 nm and pathlength 1 cm in reference to distilled water.

The procedure of beryllium-CPR complex decomposition was as following: in 25-mL volumetric flask to an aliquot of the standard solution of beryllium 5 mL of 0.05 M EDTA was added, then 2.5 mL of 0.1 % CPR solution, and the mixture was diluted to the mark by the borate buffer solution of pH 10.0. The blank solution, containing all the reagents except beryllium, was submitted to the same procedure. For both analytical and blank solutions the absorbance change in time was measured in twenty-second intervals at wavelength 540 nm and pathlength 1 cm in reference to distilled water. Kinetic curves were plotted and the tangent (slope ratio) was calculated by the least-squares regression. If necessary, the pH value was controlled on pH-meter-ionometer pH-121.

### Results and Discussion

Chlorophosphonazo R (4-[(4-chloro-3-oxy-2-phosphonophenyl)azo]-2,7-naphthalenedisulphoacid slowly forms beryllium complex with 1:1 ratio according to the reaction:



First of all we have studied the possibilities of kinetic beryllium determination with the use of the photometric method of the beryllium-CPR complex formation at pH 9.4 in the presence of acetylacetone. Indeed, if the complex is not formed instantly, then it is possible to compare its formation rates (slope ratios of the initial part of a kinetic curve) at various concentrations of the analyte. The experiment has been carried out according to the procedure of complex formation used in photometric determination of beryllium. The results are shown on Fig. 1.

It can be observed that the absorbance of the blank (graph 1') does not change in time, which is not surprising: CPR is stable in aqueous solution; the rest of the components contributory to the complex formation, obviously, do not influence the reagent in the absence of beryllium. The kinetic curve is parallel to the abscissa axis, accordingly, the tangent (slope ratio) of the studied curve equals zero. It gives significant advantage to the kinetic method over the photometric one. If the absolute value of the blank absorbance is measured, it has high value, higher even than the analytical signal of a beryllium-containing solution (for the given concentrations 0.495 and 0.406, respectively), so the necessity arises to work at the analytical wavelength differing from the wavelength of the maximum absorbance for the complex, therefore, at the conditions of significant decreasing of sensitivity. Besides, though the photometric color of beryllium-CPR complex in the presence of acetylacetone develops steadily and, in fact, remains stable at least for a day, the increase of the absorbance is so slow, that for the analyte, too, the slope ratio of a kinetic curve is very small and visually indistinguishable from zero (graph 1). In this case the kinetic determination won't be sensitive, either.

However, by contrast to the direct photometric determination, the kinetic method of analysis lets use not only increasing, but also decreasing, color intensity as the analytical signal – as long as there is the concentration dependence. Well, if the presence of acetylacetone is necessary for stabilization of the chromophore system, then its absence gives the chance to compare the rates of the complex decomposition.

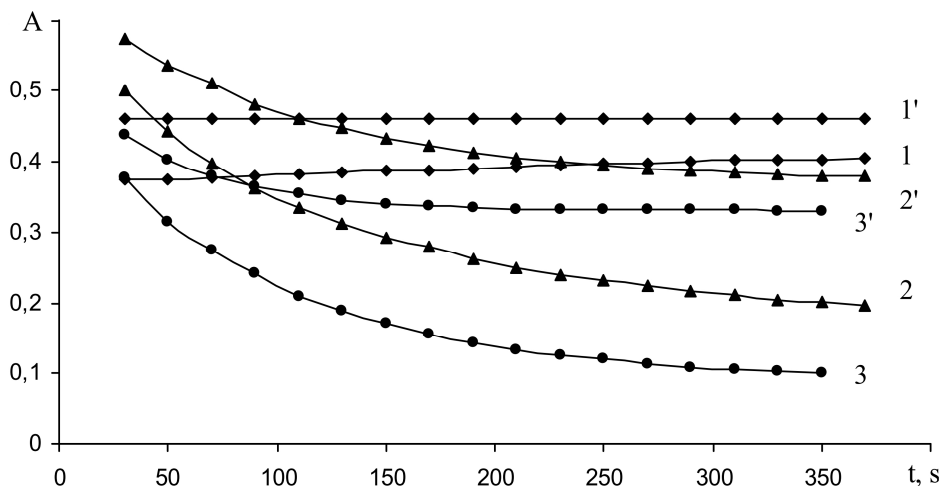


Fig. 1. Absorbance–time plots for the complex of beryllium with Chlorophosphonazo R and the blank solution (1'): 1, 1' –  $C_{CPR} = 1.38 \cdot 10^{-4}$  M;  $C_{EDTA} = 0.005$  M;  $C_{AA} = 4$  M; pH = 9.4;  $\lambda = 450$  nm;  $l = 1$  cm; 2, 2'; 3, 3' –  $C_{CPR} = 1.73 \cdot 10^{-4}$  M; pH = 10.0;  $\lambda = 450$  nm;  $l = 1$  cm; 2, 2' –  $C_{EDTA} = 0.01$  M; 3, 3' –  $C_{EDTA} = 0$ ; 1 –  $C_{Be} = 14$   $\mu\text{g/mL}$ ; 1' –  $C_{Be} = 0$ ; 2, 3 –  $C_{Be} = 4$   $\mu\text{g/mL}$ ; 2', 3' –  $C_{Be} = 2.5$   $\mu\text{g/mL}$

Appropriate experiments have been carried out according to the procedure of the complex decomposition, the results are shown on Fig.1. We have compared the behavior of the colored beryllium complex both in the presence of EDTA and in its absence, as there are data in literature that a masking agent is necessary for beryllium determination with CPR, and EDTA can influence not only the selectivity, but also the sensitivity of a photometric determination.

Kinetic curves for the blank solution are not shown in graphical form, as they are parallel to the abscissa axis, too; that is, the tangent of the slope equals zero.

Surely, if acetylacetone is not added to the system, the absorbance of a solution decreases fast enough, and the color becomes stable in few minutes, while the interval of 2–2.5 min corresponds to the rectilinear part of kinetic curves, enough to get the tangent value. The higher is the beryllium concentration, the faster the process runs. The values of slope ratios arrived at after the treatment of the rectilinear parts by the least-squares method equal  $-1.60 \cdot 10^{-3}$  and  $-2.58 \cdot 10^{-3}$  ( $C_{EDTA} = 0.01$  M), for beryllium concentration 2.5  $\mu\text{g/mL}$  and 4  $\mu\text{g/mL}$ , respectively; at  $C_{EDTA} = 0$  the values are  $-1.43 \cdot 10^{-3}$  and  $-2.57 \cdot 10^{-3}$ . From this point on we have studied how the absolute tangent values depend on several variables.

Among other things, from the chemical reaction of complex formation and from literature sources it follows that the formation of beryllium-CPR complex should depend upon pH of the solution. The reaction takes place in basic medium; as during the reaction hydrogen ions are liberated, it is necessary to add a buffer solution to the system. We used the basic tetraborate buffer solution, prepared according to the handbook [14].

The slope ratio – pH plot is shown on Fig. 2. Both photometric and kinetic determination of beryllium with CPR requires basic media; otherwise the complex does not form and, consequently, does not decompose. When pH increases in the range 8.0–10.0, the slope ratio increases also, but decreases a little from this point on. The absorbance of the blank solution remains unchanged, therefore in the absence of beryllium the tangent of the kinetic curve slope equals zero at any pH value within the studied basicity interval.

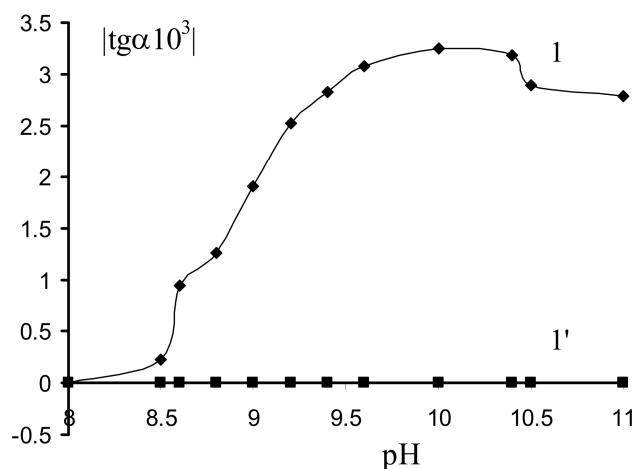


Fig. 2. Effect of the buffer solution pH value on the kinetic curve slope ratio:  $C_{CPR} = 1.38 \cdot 10^{-4}$  M;  $C_{EDTA} = 0.01$  M;  $\lambda = 450$  nm;  $l = 1$  cm; 1 –  $C_{Be} = 10$   $\mu\text{g/mL}$ ; 1' –  $C_{Be} = 0$

As for the optimal pH value of the added buffer solution, in the range 9.8–10.2 the slope ratio of kinetic curves does not change. In later experiments the tetraborate buffer solution of pH 10 is used. It should be stressed that we are referring to pH of the buffer solution, not of the photometric system. Buffer capacity of the solution with sodium tetraborate concentration in the 0.05 M area is not enough, so it cannot maintain the same pH value. The discrepancy is different on various parts of the plot, but the maximum is at pH 8.5–9. At the same time the efforts to get greater buffer capacity, using solutions of greater concentration (0.5 M sodium tetraborate) has not led to the desired result. The capacity is still insufficient, with discrepancy of pH values; and it is impossible to have it increased, as the solubility of sodium tetraborate is limited. Besides, the reaction itself begins to run at much greater rate, in this case the tangent calculation is awkward and imprecise.

However, decreasing sodium tetraborate concentration lower than 0.05 M is unpractical, as the discrepancy between pH values of the buffer solution and the photometric system becomes noticeably greater and the probability of ending with weakly basic or even neutral medium increases, with the attendant drastic drop of the analytical signal. We have observed such decreasing at 0.02 M sodium tetraborate concentration; for the same amount of beryllium (10  $\mu\text{g/mL}$ ) the tangent of the kinetic curve slope has fallen down from  $3.25 \cdot 10^{-3}$  to  $0.1 \cdot 10^{-3}$ , which is completely unacceptable, of course.

Though the chosen method is kinetic, the measurement of the analytical signal uses absorbance of the photometric system; therefore it is bound to be affected by the concentration of the chromophore.

Fig. 3 shows the dependence of reaction rate from CPR concentration. The experiment was carried out according to the procedure above, including EDTA addition, only the amount of CPR solution was changed so that its final concentration in the photometric system was within the range  $(0.35\text{--}2.77) \cdot 10^{-4}$  M. It can be seen from the plot that the blank solution slope ratio is almost the same throughout, except for the lowest CPR concentrations. It is conceivable that the equilibrium shifts towards another form of the chromophore, different from its coordinated form. In the interval corresponding to the maximum analytical signal, the blank signal is equal to zero as before, though the absorbance of the chromophore reagent itself increases sharply.

The CPR concentration, used by us earlier (according to the optimal conditions of the photometric determination), that is,  $1.38 \cdot 10^{-4}$  M, is near the maximum sensitivity of determination in the kinetic modification of the method, too. However, we have decided to increase the working concentration of the chromophore somewhat, in this case the loss of sensitivity is insignificant, but the gain in the analytical signal stability is observed (the plateau instead of the maximum). From this point on we used the CPR concentration equaling  $1.73 \cdot 10^{-4}$  M in the photometric system.

It is necessary to investigate the interference of cations and anions typically present in natural waters and waste waters, as the environmental objects are usually complex systems, they can contain many ions interfering with the beryllium determination. The experiment was carried out according to the procedure above, but in addition to beryllium in the amount near the higher limit of concentration range (3–4  $\mu\text{g/mL}$ ), specific water-soluble salts, intricate to the element composition of natural waters and waste waters, were introduced in various mass ratios to the analyte. The values of the kinetic curve slope ratios are shown in Table 1.

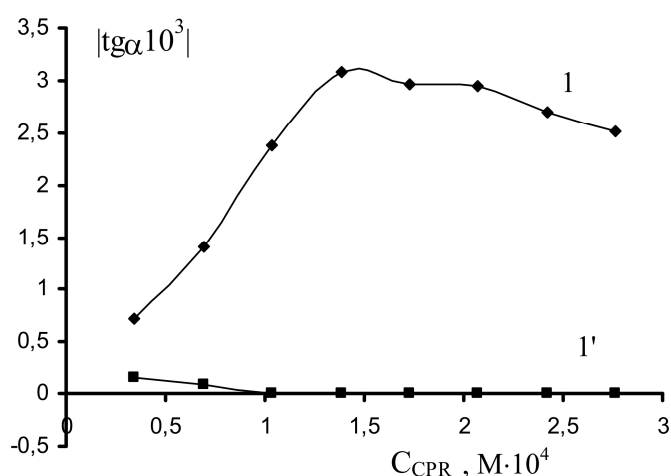


Fig. 3. Effect of Chlorophosphonazo R concentration on the kinetic curve slope ratio.  $C_{\text{EDTA}} = 0.01 \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 10.0$ ;  $\lambda = 450 \text{ nm}$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ ; 1 –  $C_{\text{Be}} = 10 \mu\text{g/mL}$ ; 1' –  $C_{\text{Be}} = 0$

Effect of mass ratios of beryllium to interfering components on the kinetic curve slope ratios

$C_{ion}, \mu\text{g/mL}$	$C_{Be} : C_{ion}$	$b \cdot 10^3$	$\Delta, \%$	$C_{ion}, \mu\text{g/mL}$	$C_{Be} : C_{ion}$	$b \cdot 10^3$	$\Delta, \%$
aluminum $\text{Al}^{3+}$				barium $\text{Ba}^{2+}$			
1	1: 0.3	-1.825	5.2	2	1: 0.6	1.887	2
1.5	1: 0.5	-1.600	16.9	4	1: 1	1.903	1.1
2	1: 0.7	-0.650	66.2	6	1: 2	1.815	5.7
3	1: 1	-0.175	90.9	8	1: 2.6	2.219	15
4	1: 1.35	-0.100	99.5	10	1: 3.3	2.750	43
calcium $\text{Ca}^{2+}$				magnesium $\text{Mg}^{2+}$			
2	1: 0.6	-1.940	0.8	1	1: 0.3	-1.999	3.9
4	1: 1.3	-1.860	3.4	2	1: 0.67	-1.825	5.2
5	1: 1.7	-1.575	18.2	2.5	1: 0.83	-1.675	13.0
6	1: 2	-1.100	43	3	1: 1	-1.300	32.5
8	1: 2.6	-0.050	97	4	1: 1.3	-0.100	94.8
iron (III) $\text{Fe}^{3+}$				copper (II) $\text{Cu}^{2+}$			
0.5	1: 0.17	-1.900	2.7	0.5	1: 0.17	-1.940	0.8
1	1: 0.3	-1.670	9.7	1	1: 0.3	-1.980	2.9
1.2	1: 0.4	-1.475	20.3	1.5	1: 0.5	-2.010	4.4
1.5	1: 0.5	-1.125	39.2	2	1: 0.6	-2.175	13.0
2	1: 0.7	-1.131	38.3	2.5	1: 0.8	-2.375	23.3
manganese $\text{Mn}^{2+}$				lead (II) $\text{Pb}^{2+}$			
0.2	1: 0.07	-1.825	5.2	2	1: 0.7	-2.025	5.2
0.4	1: 0.13	-2.025	5.2	2.5	1: 0.8	-1.275	33.8
0.6	1: 0.2	-2.125	10.4	3	1: 1	-1.125	41.6
0.8	1: 0.27	-2.125	10.4	4	1: 1.75	-1.175	39.0
0.1	1: 0.3	-2.300	19.5	6	1: 2	-0.575	70.0
zinc $\text{Zn}^{2+}$				sodium $\text{Na}^+$			
0.2	1: 0.07	-2.325	4.5	4	1: 1	-1.875	2.6
0.6	1: 0.2	-2.325	4.5	6	1: 2	-1.920	0.2
1.0	1: 0.3	-2.422	8.9	8	1: 2.6	-1.825	5.2
1.2	1: 0.4	-2.500	12.4	10	1: 3.3	-1.400	27
1.4	1: 0.47	-2.575	15.7	12	1: 4	-5.129	73
1.6	1: 0.5	-2.613	17.4	14	1: 5	-5.950	69
phosphate $\text{PO}_4^{3-}$				fluoride $\text{F}^-$			
0.02	1: 0.007	-1.925	0	2	1: 0.6	-1.985	3.1
0.04	1: 0.01	-2.100	4.7	3	1: 1	-1.840	4.4
0.06	1: 0.02	-2.035	5.7	4	1: 1.35	-1.955	1.6
0.08	1: 0.027	-2.150	11.7	5	1: 1.67	-1.950	1.3
0.1	1: 0.03	-2.175	13.0	5.5	1: 1.8	-1.995	3.6
0.12	1: 0.04	-2.251	17.0	6	1: 2	-2.150	11.7

The interference of ions manifested itself in various concentration ranges, the most characteristic selectivity factors for each of the investigated elements are shown in table 2. An ion has been taken as interfering, if its mass ratio to the analyte has changed the kinetic curve slope ratio compared to the initial value by  $\pm 10\%$ .

Dramatic effect of phosphate is probably due to formation of beryllium phosphorus-containing salts precipitation, which can exist in colloid form. The influence of heavy metal ions is characteristic for all methods, both photometric and kinetic ones; these have the characteristic feature of masking beryllium by hindering its interaction with the chromophore reagent. As for aluminum, beryllium and its compounds have properties that are close to those of aluminum and its compounds (diagonal relationship) in the periodic system of elements.

Table 2

Selectivity factors of some elements in beryllium determination

Element	Selectivity factor	Element	Selectivity factor	Element	Selectivity factor
Al	0.3	F	1.8	Na	2.7
Ba	2.0	Fe	0.3	P (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	0.02
Ca	1.3	Mg	0.7	Pb	0.7
Cu	0.5	Mn	0.13	Zn	0.3

Taken all in all, the investigated method is not highly selective, therefore it should be used with the masking agents, EDTA for example, or after separation of beryllium from the analyzed object, as in the procedure recommended in the State Standard GOST 18294–2004 [3].

The calibration graph for beryllium determination with Chlorophosphonazo R is shown on Fig. 4. For comparison purposes, a part of the calibration dependence corresponding to the kinetic curve slope ratios for development of beryllium-CPR complex color in the presence of acetylacetone is provided here (graph 3). It is linear in the range (1.6–10) µg/mL, though, obviously, cannot be compared in sensitivity to the graphs obtained from decomposition of beryllium-CPR complex.

The calibration graph for beryllium determination has been treated with the least-squares method, the straight line corresponds to the linear regression equation:

$$Y = (-0.13 \pm 0.07) + (0.68 \pm 0.03) X,$$

with correlation coefficient 0.999.

The lower limit of concentration range calculated taking into account the error of the calibration graph, has been found according to the standard formula

$$C_{\min, P} = \frac{t_{P, f} (S_a + \bar{C} S_b)}{b + t_{P, f} S_b},$$

and equals 0.15 µg/mL (at confidence level 0.95).

The linear regression equation of the calibration graph got at the same conditions without EDTA:

$$Y = (-0.6 \pm 0.5) + (0.80 \pm 0.22) X,$$

with correlation coefficient 0.989. Owing to the greater spread of points the lower limit of concentration range equals 1.1 µg/mL.

The use of acetylacetone stabilizes the beryllium-CPR complex, therefore the slope ratios of the linear parts in kinetic curves are positive in its presence. They are definitely lower in order of magnitude, the linear regression equation is  $Y = (-0.8 \pm 0.3) + (0.35 \pm 0.04) X$ , with correlation coefficient 0.998; the lower limit of concentration range equals 1.4 µg/mL.

The free terms of the linear regression equations are statistically significant, but this is a widely occurring case in kinetic analysis.

In order to evaluate the metrological characteristics of beryllium determination by the suggested method we placed the known amounts of the standard solution of beryllium into 25-mL volumetric flasks (in 6 replicate aliquots), added the necessary reagents according to the experimental procedure above, measured decreasing absorbance in time in 20-second intervals, calculated the kinetic curve slope ratios using the linear regression equation obtained in the similar conditions (in the presence and in the absence of EDTA), found the beryllium concentration in the analyzed solutions. Evaluation of metrological characteristics was carried out on the basis of conventional statistical criteria. The results are shown in Table 3.

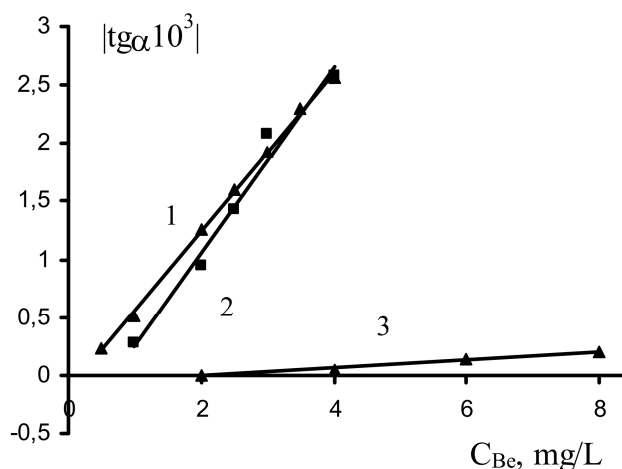


Fig. 4. Effect of beryllium concentration in the photometric system on the kinetic curve slope ratio.  $\lambda = 450$  nm;  $l = 1$  cm; 1, 2 –  $C_{CPR} = 1.73 \cdot 10^{-4}$  M;  $pH_{\text{buf}} = 10.0$ ; 1 –  $C_{EDTA} = 0.01$  M; 2 –  $C_{EDTA} = 0$ ; 3 –  $C_{CPR} = 1.38 \cdot 10^{-4}$  M;  $C_{EDTA} = 0.005$  M;  $C_{AA} = 4$  M;  $pH = 9.4$

Evaluation of beryllium determination errors ( $C_{CPR} = 1.73 \cdot 10^{-4}$  M; pH = 10;  $\lambda = 450$  nm;  $l = 1$  cm)

$-\text{tg}\alpha \cdot 10^3$	$X_i, \mu\text{g/mL}$	$\bar{X}$	S	$\Delta C$	$(\Delta C/C)100\%$	$\delta, \%$
present in sample: $C_{\text{Be}} = 1.5 \mu\text{g/mL}; C_{\text{EDTA}} = 0.01$ M						
0.800; 0.800; 0.750; 0.800; 0.775; 0.850	1.50; 1.50; 1.41; 1.50; 1.43; 1.56	1.49	0.06	0.05	3.3	0.6
present in sample: $C_{\text{Be}} = 3.5 \mu\text{g/mL}; C_{\text{EDTA}} = 0.01$ M						
2.300; 2.325; 2.325; 2.375; 2.325; 2.350	3.50; 3.51; 3.51; 3.53; 3.51; 3.52	3.51	0.01	0.008	0.2	0.3
present in sample: $C_{\text{Be}} = 3.0 \mu\text{g/mL}; C_{\text{EDTA}} = 0$						
2.000; 1.987; 1.978; 1.935; 2.005; 2.075	2.99; 2.97; 2.96; 2.94; 2.99; 3.00	2.98	0.04	0.03	1.0	0.9

According to Table 3, the reproducibility of the results of beryllium determination is expressed by the relative error 3.3% for the lowest concentration, while the relative error of determination proves to be 0.6%. Increasing beryllium concentration, we get both metrological characteristics appropriately smaller, namely 0.2 % and 0.3 %, respectively. The error of beryllium determination in the absence of EDTA (for comparable concentration) increases up to 0.9 %, while reproducibility error is 1.0 %.

In waters at our disposal, sampled on Chelyabinsk territory, beryllium has not been found in concentrations over the lower limit of concentration range (0.15  $\mu\text{g/mL}$ ), therefore we had to carry out evaluation of accuracy of beryllium determination in the presence of interfering ions with the use of imitating mixtures. In one of them beryllium concentration equaled 1 mg/L – for determination in the presence of EDTA masking agent, while in the other, it equaled 2 mg/L, with due regard to the higher limit of concentration range determined without EDTA.

In other respects the mixtures were identical and contained the following concentrations of the interfering elements usually contained in natural waters: 4 mg/L sodium, 4 mg/L calcium, 2 mg/L barium, 2 mg/L lead, 2 mg/L magnesium, 1 mg/L aluminum, 1 mg/L copper, 0.5 mg/L iron (III), 0.2 mg/L manganese, 0.2 mg/L zinc, 0.04 mg/L phosphate.

The method of standard additions was used for determination of accuracy, that is, aliquots of the standard solution of beryllium were mixed with the sample, in such a way that the sum of the concentrations wouldn't be greater than the higher limit of the linear calibration graph. Then according to the procedure described above, the slope ratios were measured. The results are shown on Fig. 5.

The average of 5 replicate analyses equals  $(0.98 \pm 0.05)$  mg/L for the solution containing 1 mg/L beryllium (determination at 0.01 M EDTA), in other words, the true value is within the confidence interval, which means the absence of systematic error, while the error of determination amounts to 2 %. In the solution containing 2 mg/L beryllium, analyzed in the absence of EDTA, the average concentration is  $(2.2 \pm 0.2)$  mg/L, that is, reproducibility is significantly lower, though determination can still be considered accurate with 10% error.

### Conclusion

1. Decomposition of beryllium-CPR complex can be the basis of kinetic determination, at that the time needed for one analytical measurement decreases from 30 min to 1-2 min compared to photometric determination, with the blank experiment nullified.

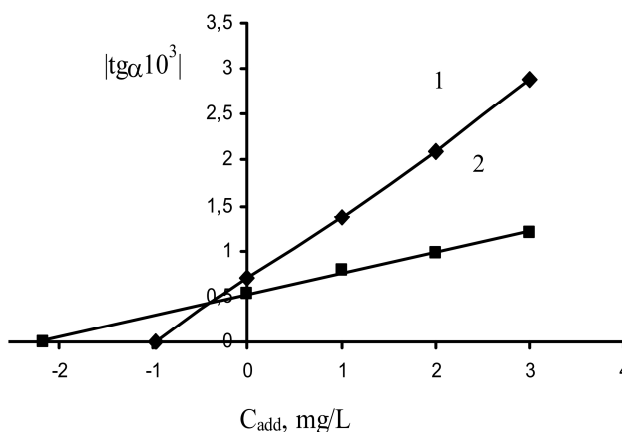


Fig. 5. Effect of beryllium standard addition concentration in the photometric system on the kinetic curve slope ratio.  $C_{\text{CPR}} = 1.73 \cdot 10^{-4}$  M;  $\text{pH}_{\text{buf}} = 10.0$ ;  $\lambda = 450$  nm;  $l = 1$  cm; 1 –  $C_{\text{EDTA}} = 0.01$  M; 2 –  $C_{\text{EDTA}} = 0$



2. Optimal pH value of buffer solutions with 0.05 M tetraborate ion is 9.8–10.2, while pH of photometric system equals 8.5–9, insufficient buffer capacity is compensated by convenience of determination. The optimal range of the chromophore concentration is  $(1.3\text{--}2.1)\cdot 10^{-4}$  M.

3. At EDTA concentration 0.01 M the lower limit of concentration range equals 0.15  $\mu\text{g/mL}$  beryllium, and only 1.1  $\mu\text{g/mL}$  without EDTA, due to more scattered calibration graph. Comparable concentrations of beryllium are found with errors of reproducibility 0.2 % and 1.0 %, while relative errors of determination are 0.3% and 0.9%, respectively with and without EDTA ( $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ).

5. Selectivity factors for a number of interfering cations and anions, typical for the composition of natural waters and wastewaters, have been found. The absence of systematic error has been proved with the use of the standard addition method, discrepancy with the beryllium concentration present in the samples equals 2 % in the presence of EDTA, and 10% in its absence.

### References

1. Bepamyatnov G.P., Krotov Yu.A. *Predel'no dopustimye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v okruzhayushchey srede* [Maximum permissible concentrations of compounds in the environment]. Leningrad, Khimiya, 1985. 528 p.

2. Brisson, Michael J., Ekechukwu Amy A. Beryllium: Environmental Analysis and Monitoring. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2009. 200 p.

3. *Gosudarstvennyi standart 18294–2004. Voda pit'evaya. Metod opredeleniya sodержaniya berilliya* [State standard 18294–2004. Drinking water. The method of determination of beryllium content]. Moscow, Isdatel'stvo standartov, 2004. 8 p.

4. Jiang, C., He F. Spectrofluorimetric Determination of Trace Amounts of Beryllium in Mineral Water and Human's Hair. *Analitica Chimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2003, vol. 59, no. 6, pp.1321-1328.

5. Marzenko Z., Balcerzak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize* [Methods of spectrophotometry in UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007. 711 p.

6. Afkhami A., Madrakian T., Bozorgzadeh E., Bahram M. Spectrophotometric Determination of Beryllium in Water Samples after Micelle-mediated Extraction Preconcentration. *Talanta*, 2007, vol. 71, no. 3, pp.1103-1109.

7. Abed Al-Hadi Bassima A. Spectrophotometric Determination of Beryllium with Chrome Azurol S – Application to Waters. *Rafidain Journal of Science*, 2012, vol. 23, no. 2, pp.85-96.

8. Beiraghi A., Babae S. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Beryllium Using 1,8-dihydroxyanthrone as a New Chromogenic Reagent. *J. Iran. Chem. Soc.*, 2007, vol. 4, no. 4, pp. 459-466.

9. Dayananda B.P., Revanasiddappa H.D., Kiran Kumar T.N. Micellanized Spectrophotometric Method for the Determination of Beryllium Using Haematoxylin. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, vol. 67, no. 5, pp.1333-1338.

10. Kozlova L.M., Chernova R.K., Selifonova E.L. Photometric and complexometric determination of beryllium (II) in alloys and sewage [Fotometricheskoye i kompleksometricheskoye opredeleniye berilliya (II) v splavakh i stochnykh vodakh]. *Tsvetnye metally [Non-ferrous metals]*, 2009, no. 11, pp.50-53.

11. Madrakian T., Afkhami A., Borazjani M, Bahram M. Partial Least-Squares Regression for the Simultaneous Determination of Aluminium and Beryllium in Geochemical Samples Using Xylenol Orang. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, vol. 61, no. 13-14, pp.2988-2994.

12. Chamsaz M., Arbabzavar M.H., Heidari T. et al. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Beryllium in Natural Water Using Mean Centering of Ratio Spectra Method and Partial Least Squares Regression. *Asian Journal of Chemistry*, 2010, vol. 22, no. 6, pp.4717-4726.

13. Afkhami A., Zarei A.R. Simultaneous Kinetic Determination of Beryllium and Aluminium by Spectrophotometric H-Point Standard Addition Method. *Analytical Sciences*, 2004, vol. 20, no. 12, pp.1711-1715.

14. Lur'ye Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [The Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Al'yans, 2007. 448 p.

УДК 543.422.7

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ ПО РАЗЛОЖЕНИЮ ЕГО КОМПЛЕКСА С ХЛОРФОСФОНАЗО Р

*Е.И. Данилина, Ю.В. Акатьева*

Быстрое разложение комплекса  $\text{Be}^{2+}$  с хлорфосфоназо Р в отсутствие ацетилацетона может служить основой для его кинетического определения методом тангенсов. Время определения падает с 30 мин до 2 мин. Определены оптимальные условия и метрологические характеристики методики. Присутствие ЭДТА в системе позволяет увеличить селективность, точность и чувствительность определения. Нижняя граница определяемых содержаний 0,15 мкг/мл, относительная погрешность не превысила 2 %, а погрешность сходимости – 3,3 %. Найдены факторы селективности ряда мешающих катионов и анионов.

*Ключевые слова:* кинетический метод анализа, метод тангенсов, фотометрический анализ, бериллий, хлорфосфоназо Р.

### Литература

1. Беспаятнов, Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: справочник / Г.П. Беспаятнов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
2. Brisson, Michael J. Beryllium: Environmental Analysis and Monitoring / Michael J. Brisson, Amy A. Ekechukwu. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. – 200 p.
3. ГОСТ 18294–2004. Вода питьевая. Метод определения содержания бериллия. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 8 с.
4. Jiang, C. Spectrofluorimetric Determination of Trace Amounts of Beryllium in Mineral Water and Human's Hair / C. Jiang, F. He // *Analitica Chimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2003. – Vol. 59, No. 6. – P. 1321–1328.
5. Марченко, З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
6. Spectrophotometric Determination of Beryllium in Water Samples after Micelle-mediated Extraction Preconcentration / A. Afkhami, T. Madrakian, E. Bozorgzadeh, M. Bahram // *Talanta*. – 2007. – Vol. 71, No. 3. – P. 1103–1109.
7. Abed Al-Hadi, Bassima A. Spectrophotometric Determination of Beryllium with Chrome Azurol S – Application to Waters / Bassima A. Abed Al-Hadi // *Rafidain Journal of Science*. – 2012. – Vol. 23, No. 2. – P. 85–96.
8. Beiraghi, A. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Beryllium Using 1,8-dihydroxyanthrone as a New Chromogenic Reagent / A. Beiraghi, S. Babae // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 4, No. 4. – P. 459–466.
9. Dayananda, B.P. Micellanized Spectrophotometric Method for the Determination of Beryllium Using Haematoxylin / B.P. Dayananda, H.D. Revanasiddappa, T.N. Kiran Kumar // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2007. – Vol. 67, No. 5. – P. 1333–1338.
10. Козлова, Л.М. Фотометрическое и комплексометрическое определение бериллия (II) в сплавах и сточных водах // Л.М. Козлова, Р.К. Чернова, Е.Л. Селифонова // *Цветные металлы*. – 2009. – № 11. – С. 50–53.
11. Partial Least-Squares Regression for the Simultaneous Determination of Aluminium and Beryllium in Geochemical Samples Using Xylenol Orang / T. Madrakian, A. Afkhami, M. Borazjani, M. Bahram // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 61, No. 13-14. – P. 2988–2994.

12. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Beryllium in Natural Water Using Mean Centering of Ratio Spectra Method and Partial Least Squares Regression / M. Chamsaz, M. Arbabzavar, T. Heidari et al. // Asian Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 22, No. 6. – P. 4717–4726.

13. Afkhami, A. Simultaneous Kinetic Determination of Beryllium and Aluminium by Spectrophotometric H-Point Standard Addition Method / A. Afkhami, A.R. Zarei // Analytical Sciences. – 2004. – Vol. 20, No. 12. – P. 1711–1715.

14. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – 7-е изд. – М.: Альянс, 2007. – 448 с.

**Данилина Елена Ивановна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр.им. В.И. Ленина, 76. E-mail: deicu@mail.ru

**Акатьева Юлия Владимировна** – студент химического факультета, Челябинский государственный университет, 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: deicu@mail.ru

*Поступила в редакцию 7 октября 2013 г.*

## СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Д.А. Жеребцов, С.Б. Сапожников, Д.М. Галимов, К.Р. Смолякова,  
Д.А. Винник, Г.Г. Михайлов, М.Г. Вахитов*

Исследованы продукты обжига полимера на основе фурановой смолы, модифицированного поверхностно-активным веществом и растворителем. Материалы изучены с помощью электронной микроскопии. Выявлена область составов растворов, в которой образуется биконтинуальная структура в виде связанной трехмерной сетки из капель полимера. Размер капель изменяется от 0,3 до 1,5 мкм.

*Ключевые слова: стеклоуглерод, нанопоры, фурановая смола, биконтинуальная структура.*

### Введение

Мезопористые углеродные материалы обладают высокой удельной поверхностью, химической инертностью и электропроводностью. Такое сочетание свойств оптимально для применения их как электродов для конденсаторов сверхвысокой емкости, электрохимических и топливных ячеек [1–6], как адсорбентов [5–10], молекулярных сит [5–8], мембран [5, 6, 11], катализаторов и носителей для частиц катализаторов [5–8, 12]. Получение углеродных материалов из природного сырья ограничивает управление их структурой и свойствами. Синтез стеклоуглеродных материалов путем обжига термореактивных полимеров, модифицированных растворителями, позволяет широко варьировать структуру и свойства получаемых продуктов [5].

В данной работе предложен новый способ синтеза мезопористого углеродного материала, с применением многокомпонентного раствора на основе фурфуролового спирта.

### Методика эксперимента

В основе синтеза лежит способность фурановых смол при прокаливании превращаться с высоким выходом в стеклоуглерод [5, 13]. Для исследования влияния состава исходного раствора на структуру и свойства получаемого материала была избрана система на основе фурфуролового спирта (ФС), жидкого неионогенного поверхностно-активного вещества – полиэтилен-10-гликолевого эфира изооктилфенола (торговое название ОП-10), а также триэтиленгликоля (ТЭГ). Ранее нами был проведен аналогичный синтез в системе ФС – ОП-10 – дибутилфталат [14].

К порциям по 5 г ФС добавляли соответствующий раствор на основе ОП-10 и ТЭГ (с 0, 25, 50, 75 и 100 мас. % ТЭГ) в необходимом количестве, перемешивали, после чего добавляли несколько капель 20 мас. % серной кислоты для катализа реакции поликонденсации ФС (см. табл. 1). Количество добавок серной кислоты были определены в предварительных экспериментах и составили от 0,04 мл для чистого ФС до 0,8 мл для раствора с 30 мас. % ФС. Применение таких добавок компенсировало разбавление кислоты и приводило к одновременному превращению ФС в полимер во всех образцах.

После того, как образцы полимеризовались при комнатной температуре в течение 18 суток, их подвергали сушке в сушильном шкафу при 50, 90 и 150 °С с выдержкой при каждой температуре в течение 24 часов. Просушенные при 150 °С образцы далее нагревались без доступа кислорода со скоростью 50 °С/ч до 970 °С и прокаливались при этой температуре в течении часа. Прокаленные образцы представляли собой углеродные материалы черного цвета, сохранившие форму, но уменьшившиеся в размерах. Линейная усадка составила от 22 до 40 % соответственно для образцов AS16 и AS11 (см. таблицу).

Состав исходного раствора для синтеза образцов стеклоуглерода

№ п/п	№ образца	Состав исходного раствора, мас. %			№ п/п	№ образца	Состав исходного раствора, мас. %		
		ФС	ОП-10	ТЭГ			ФС	ОП-10	ТЭГ
1	AS1	70,0	30,0	0	9	AS9	50,1	12,4	37,5
2	AS2	69,8	22,5	7,7	10	AS10	50,5	0	49,5
3	AS3	70,1	15,1	14,8	11	AS11	30,0	70,0	0
4	AS4	70,3	7,3	22,4	12	AS12	30,1	52,4	17,6
5	AS5	70,2	0	29,8	13	AS13	30,0	35,0	35,0
6	AS6	50,0	50,0	0	14	AS14	29,9	17,4	52,7
7	AS7	50,0	37,6	12,4	15	AS15	30,9	0	69,1
8	AS8	49,9	25,1	25,0	16	AS16	100	0	0

Взвешивание образцов после прокаливании показало, что количество образовавшегося стеклоуглерода почти не зависит от разбавления ФС и близко к теоретическому значению 3,2 г из 5 г ФС. Это свидетельствует, что в предложенном методе синтеза, вне зависимости от количества вводимых ОП-10 и ТЭГ, реакция поликонденсации ФС идет до полного превращения мономера в полимер.

Морфология стеклоуглеродных материалов исследовалась с помощью растровых электронных микроскопов Jeol JSM-7001F и Jeol JSM-6460LV, а также просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 7600F.

### Обсуждение результатов

В зависимости от состава исходных растворов полученные образцы стеклоуглеродных материалов приобретают различную морфологию (рис. 1).

Стеклоуглерод наследует морфологию смеси двух исходных жидких фаз, сформировавшихся на промежуточной стадии образования фуранового полимера, таким образом, давая уникальную возможность изучать эту межфазную поверхность с помощью электронного микроскопа. Одна из этих жидкостей – олигомеры фурановых смол, а вторая – низкомолекулярные продукты поликонденсации фурфуролового спирта. До введения кислоты на начальных стадиях полимеризации все три жидкости (ФС, ОП-10 и ТЭГ) смешиваются между собой в любых соотношениях с образованием гомогенного раствора. По мере поликонденсации ФС растворимость его олигомеров в низкомолекулярном растворе (ФС, ОП-10, ТЭГ и вода) уменьшается, что приводит на определенной стадии к разделению фаз. Обе фазы содержат в той или иной концентрации все указанные компоненты, однако в одной доминирует полимер, а в другой – низкомолекулярные вещества. В зависимости от концентрации ФС в исходном растворе образующийся полимер становится либо дисперсной фазой (каплями), либо дисперсионной средой (с включениями капель низкомолекулярных веществ).

Когда межфазное натяжение высокое, они образуют гладкие сферы, стремящиеся к укрупнению (см. рис. 1, а–в, д). Когда межфазное натяжение мало (например, благодаря введению поверхностно-активных веществ), поверхность раздела фаз становится более развитой, размер капель – более низким, а поверхность капель – визуальнее более развитой (рис. 1, г). Обе фазы в таком случае могут образовать биконтинуальную структуру, в которой понятия дисперсной фазы и дисперсионной среды становятся иными; обе фазы непрерывны и пронизывают друг друга (рис. 1, е, и, к). В случае использования чистого ФС образуется монолитный полимер (рис. 1, ж).

При увеличении  $\times 500000$  становятся различимы более тонкие детали внутреннего строения капель AS12 (рис. 1, к), что даёт возможность обнаружить в них поры размером 1–3 нм.

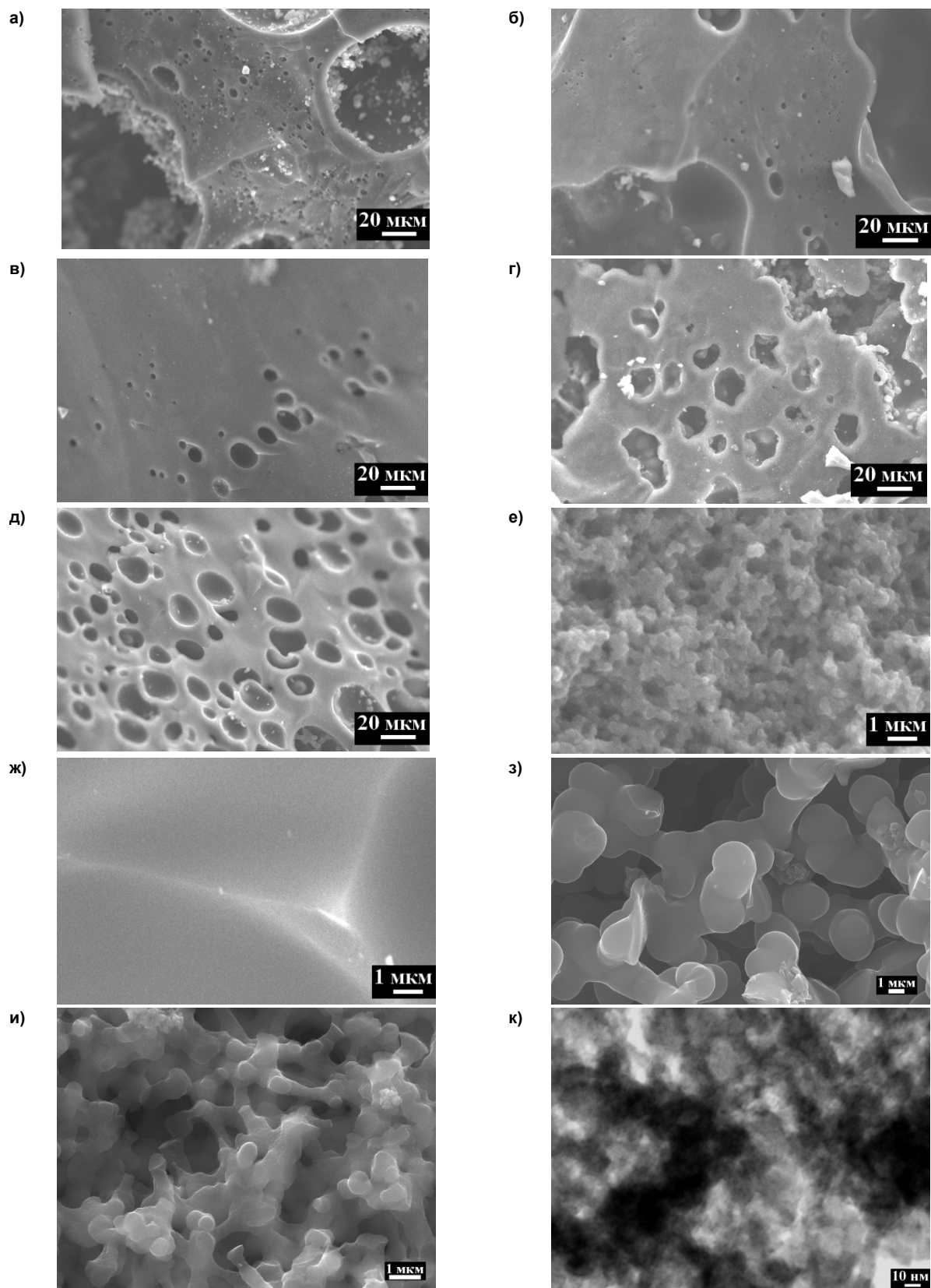


Рис. 1. Морфология образцов по данным растровой и просвечивающей (к) электронной микроскопии:  
а) AS1, б) AS5, в) AS6, г) AS10, д) AS11, е) AS15, ж) AS16, з) AS13, и) AS12, к) AS12

### **Заключение**

Таким образом, найдена область составов в тройной системе на основе фурфуролового спирта, ПАВ (ОП-10) и триэтиленгликоля, позволяющая при полимеризации и последующем прокаливании получать мезопористые стеклоуглеродные материалы с открытой пористостью и высокой удельной поверхностью, родственные к морфологии активированных углей. Предложенный способ синтеза дает возможность получать такие материалы в виде крупных изделий (блоков, дисков, цилиндров, труб) путем формования отливок на стадии полимеризации.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки в рамках исполнения государственного контракта № 14.513.11.0134 от 14.10.2013 г.*

### **Литература**

1. Preparation of Low Loading Pt/C Catalyst by Carbon Xerogel Method for Ethanol Electrooxidation / D.-Y Zhang, Z.-F. Ma, G. Wang et al. // Catal. Lett. – 2008. – V. 122. – P. 111–114.
2. Carbon Xerogel Supported Pt and Pt–Ni Catalysts for Electro-oxidation of Methanol in Basic Medium / P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel et al. // Catalysis Today. – 2005. – V. 102–103. – P. 173–176.
3. Chung, D.D.L. Electrical Applications of Carbon Materials / D.D.L Chung // J. Materials Science. – 2004. – V. 39. – P. 2645–2661.
4. Zanto, E.J. Sol-gel-derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis / E.J. Zanto, S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. – V. 41. – P. 3151–3162.
5. Pierson, H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerene: Properties, Processing and Applications / H.O. Pierson. – New Jersey: Noyes Publications, 1993. – 399 p.
6. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение: пер. с нем. / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
7. Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
8. Kyotani, T. Control of Pore Structure in Carbon/ T. Kyotani // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 269–286.
9. The Role of the Porosity and Oxygen Groups on the Adsorption of n-Alkanes, Benzene, Trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on Active Carbons at Zero Surface Coverage / M.C. Almazan-Almazan, M. Perez-Mendoza, M. Domingo-Garcia et. al. // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1777–1785.
10. Comparative Adsorption Study on Carbons from Polymer Precursors / K. Laszlo, A. Bota, L.G. Nagy // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 1965–1976.
11. Ultrafiltration Membrane Synthesis by Nanoscale Templating of Porous Carbon / M.S. Strano, A.L. Zydney, H. Barth et. al. // J. of Membrane Science. – 2002. – V. 198. – P. 173–186.
12. Catalytic Properties of Carbon Materials for Wet Oxidation of Aniline / H.T. Gomes, B.F. Machado, A. Ribeiro et. al. // J. Hazard. Mater. – 2008. – V. 159. – No. 2. – P. 420–426.
13. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
14. Мезопористый композитный углеродный материал на основе фурфуролового спирта и металлических/оксидных частиц / Д.М. Галимов, Д.А. Жеребцов, В.В. Дьячук и др. // Перспективные материалы. – 2012. – № 2. – С. 83–89.

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – кандидат химических наук, инженер, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zherebtsov\_da@yahoo.ru

**Сапожников Сергей Борисович** – доктор технических наук, проф., кафедра «Прикладная механика, динамика и прочность машин», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ssb@susu.ac.ru

**Галимов Дамир Муратович** – заместитель директора научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: galimovdm@ya.ru

**Смолякова Ксения Романовна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Химическая технология», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ka\_satka@mail.ru

**Винник Денис Александрович** – кандидат технических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: denisvinnik@gmail.com

**Михайлов Геннадий Георгиевич** – доктор технических наук, проф., кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mikhailov-gg@mail.ru

**Вахитов Максим Григорьевич** – кандидат технических наук, доцент, кафедра «Конструирование и производство радиоаппаратуры», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: max\_v\_333@mail.ru

---

*Bulletin of the South Ural State University*  
*Series "Chemistry"*  
*2014, vol. 6, no. 1, pp. 28–33*

---

## SYNTHESIS OF MESOPOROUS GLASSY CARBON MATERIAL

**D.A. Zharebtsov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zharebtsov\_da@yahoo.com

**S.B. Sapozhnikov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ssb@susu.ac.ru

**D.M. Galimov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, galimovdm@ya.ru

**K.R. Smolyakova**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ka\_satka@inbox.ru

**D.A. Vinnik**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, denisvinnik@gmail.com

**G.G. Mikhailov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mikhailov-gg@mail.ru

**M.G. Vakhitov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, max\_v\_333@mail.ru

Calcinations products of the polymer based on furan resin modified with a surfactant and a solvent have been investigated. Materials structure has been studied by electron microscopy. The region of solution composition in which the bicontinuous structure is formed as a three-dimensional network of linked polymer droplets has been disclosed. The droplet size ranges from 0.3 to 1.5 micrometers.

*Keywords: glassy carbon, nano-pores, furan resin.*

### References

1. Zhang D.-Y., Ma Z.-F., Wang G., Chen J., Wallace G.C., Liu H.-K. Preparation of Low Loading Pt/C Catalyst by Carbon Xerogel Method for Ethanol Electrooxidation. *Catal. Lett.*, 2008, v. 122, pp. 111–114.
2. Samant P.V., Fernandes J.B., Rangel C.M., Figueiredo J.L. Carbon Xerogel Supported Pt and Pt–Ni Catalysts for Electro-oxidation of Methanol in Basic Medium. *Catalysis Today*, 2005, v. 102–103, pp. 173–176.
3. Chung D.D.L. Electrical Applications of Carbon Materials. *J. Materials Science*, 2004, v. 39, pp. 2645–2661.
4. Zanto E.J., Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. Sol-gel-derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, v. 41, pp. 3151–3162.
5. Pierson H.O. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerene: Properties, Processing and Applications*. Noyes Publications, New Jersey, 1993, 399 p.
6. Kinle Kh., Bader E. *Active Carbon and Their Industrial Applications* [Aktivnye ugli i ikh promyshlennoe primeneniye]. Leningrad, Chemistry, 1984, 216 p.



7. S. Greg, K. Sing. *Adsorbtsiya. Udel'naya poverkhnost'* [ Adsorption. Surface Area]. Moscow, World, 1984, 310 p.
8. Kyotani T. Control of Pore Structure in Carbon. *Carbon*, 2000, v. 38, pp. 269–286.
9. Almazan-Almazan M.C., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Fernandez-Morales I., del Rey-Bueno F., Garcia-Rodriguez A., Lopez-Garzon F.J. The Role of the Porosity and Oxygen Groups on the Adsorption of n-Alkanes, Benzene, Trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on Active Carbons at Zero Surface Coverage. *Carbon*, 2007, v. 45, pp. 1777–1785.
10. Laszlo K., Bota A., Nagy L.G. Comparative Adsorption Study on Carbons from Polymer Precursors. *Carbon*, 2000, v. 38, pp. 1965–1976.
11. Strano M.S., Zydney A.L., Barth H., Wooler G., Agarwal H., Foley H.C. Ultrafiltration Membrane Synthesis by Nanoscale Templating of Porous Carbon. *J. of Membrane Science*, 2002, v. 198, pp. 173–186.
12. Gomes H.T., Machado B.F., Ribeiro A., Moreira I., Rosario M., Silva A.M., Figueiredo J.L., Faria J.L. Catalytic Properties of Carbon Materials for Wet Oxidation of Aniline. *J. Hazard. Mater.*, 2008, v. 159, no. 2, pp. 420–426.
13. Fialkov A.S. *Uglerod, Mezhsloevye Soedineniya I Kompozity na ego Osnove* [Carbon, Inter-layer Connections. Composite Materials with It]. Moscow, Aspekt Press, 1997, 718 p.
14. Galimov D.M., Zherebtsov D.A., D'yachuk V.V., Mikhaylov G.G. Mesoporous Composite Carbon Material Made with Furfuryl Alcohol and Metal/Oxide Particles [Mezoporistyuy kompozitnyy uglerodnyy material na osnove furfurylovogo spirta i metallicheskih/oksidnykh chastits]. *Perspektivnyye Materialy*, 2012, № 2, pp. 83–89.

*Поступила в редакцию 21 ноября 2013 г.*

## ВЛИЯНИЕ СОРБИРОВАННЫХ КАТИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТАРЕНИЕ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ (III), ХРОМА (III) И ЦИРКОНИЯ (IV)

**В.В. Семушин**

Изучено старение свежесоздаваемых оксигидроксидов (ОГ) Al (III), Cr (III) и Zr (IV) с сорбированными катионами цветных металлов (ЦМ) ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ) при длительной (2-3 года) выдержке в 0,25 М растворе NaCl при комнатной температуре. Установлено, что из трех изученных ОГ только алюмогель претерпевает в результате старения значительные изменения электроповерхностных свойств и состава. Результатом этих превращений является значительная (до 70 %) десорбция сорбированных катионов ЦМ. Хромо- и цирконогели испытывают за указанный срок старения очень малые изменения. Природа сорбированных катионов незначительно влияет на изменения свойств изученных ОГ.

*Ключевые слова:* оксигидроксиды, сорбированные катионы, точка нулевого заряда, состав, старение.

### Введение

Ранее нами было проведено обзорное исследование [1] старения гидрогелей оксигидроксидов (ОГ) Fe (III), Cr (III), Al (III), Zr (IV) и Ti (IV) под влиянием сорбированных катионов цветных металлов (ЦМ) (Cu (II), Ni (II), Cr (III), Pb (II) и Cd (II)) в суспензии, где дисперсионной средой служил 0,25 М раствор NaCl. Старение проводили при комнатной температуре в течение 2–3 лет. Было установлено, что поведение ОГ в этих условиях сильно различается в зависимости от природы центрального иона ОГ, и наибольшие изменения претерпевают свойства ОГ Al (III) и Fe (III). Эти изменения выражаются в ослаблении основных свойств поверхности ОГ, следствием чего является подкисление суспензии и частичная десорбция катионов ЦМ, а также в частичной кристаллизации ОГ.

Эти превращения были подробно изучены и описаны нами для ОГ Fe (III) [2], и частично для Al (III) [3] и Ti (IV) [4]. Однако поведение ОГ Cr (III) и Zr (IV) при старении не было нами описано, а поведение ОГ Al (III) описано не достаточно подробно. Поскольку вопрос о десорбции сорбированных катионов ЦМ с поверхности ОГ при старении связан с проблемой вторичного загрязнения окружающей среды при хранении отходов химико-металлургических производств, в настоящей работе описано старение ОГ Cr (III) и Zr (IV) с сорбированными ЦМ и приведены соответствующие дополнительные данные о поведении ОГ Al (III).

### Методика исследования

Для получения образцов ОГ использовали методику, описанную в работе [5]. Использовали аликвоты исходных растворов Al (III) и Cr (III), содержащие ~ 0,02 моля ОГ, что соответствует 1,5÷2,3 г ОГ стехиометрического состава  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Гели ОГ циркония в количестве ~0,02 моль, что соответствует 3,2 г ОГ стехиометрического состава  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , получали растворением 5,5 г  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл воды. Аликвоты растворов солей разбавляли до ~ 50 мл, осаждали, доводя pH суспензии до значения 8,5 ( $\text{pH}_1$ ), прибавляя к разбавленной аликвоте раствора соли по каплям раствор NaOH с концентрацией 2 моль/л до тех пор, пока заданное значение  $\text{pH}_1$  не оставалось постоянным в течение ~ 5 мин. После осаждения гель отделяли от маточного раствора и трижды промывали дистиллированной водой путем декантации с помощью центрифуги ОПн-8 с  $n=2000$  об/мин, продолжительность отжима каждый раз составляла 5 мин. Промытые осадки суспендировали в воде до объема суспензии 0,25 л.

Системы для изучения влияния катионов ЦМ на старение ОГ готовили следующим образом. В объеме 1,5 л смешивали 1,25 л 0,3 М раствора NaCl (фоновый электролит), содержащего аликвоту раствора сорбата, рассчитанную так, чтобы концентрация катиона сорбата в системе «сор-

бент + сорбат + электролит» составляла  $\sim 9 \pm 4$  мг/г  $M(OH)_{3(4)}$  (табл. 1), и 0,25 л суспензии, содержащей 0,03 моля сорбента. Затем величину pH полученной суспензии снова доводили до 8,5. Исходную концентрацию сорбата контролировали перед смешением раствора сорбата и суспензии сорбента. Полученную систему в закрытом полиэтиленовом сосуде выдерживали при комнатной температуре ( $18 \pm 5$ ) °С и периодическом встряхивании без корректировки pH в течение 2–3 лет. Для сравнения были поставлены аналогичные эксперименты по старению сорбентов, свободных от сорбата. В течение всего времени старения систем через определенные, все возрастающие промежутки времени отбирали пробы суспензии по 30–50 мл, измеряли в них при постоянном перемешивании pH ( $pH_c$ ) (рис. 1, 2), после чего возвращали пробы в систему.

Таблица 1

Исходная концентрация сорбата в ОГ сорбенте

Оксигидроксид	Концентрация сорбата, мг/г сорбента				
	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Cd^{2+}$
Al (III)	12,6	13,8	12,5	12,7	12,6
Cr (III)	10,2	9,8	7,7	–	9,3
Zr (IV)	5,8	6,3	5,0	5,4	5,9

После окончания заданного срока старения суспензию тщательно перемешивали, измеряли  $pH_c$  суспензии и фильтрата  $pH_f$  (табл. 2–4). После этого осадок отделяли от раствора путём декантации с последующей трехкратной отмывкой от раствора фонового электролита. Затем отмытый гель ОГ разбавляли до 250 мл и измеряли pH полученной суспензии (табл. 2–4). Из полученной суспензии отбирали аликвоты, соответствующие  $\sim 0,008$  моля ОГ для экспериментов по определению pH точки нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) и скорости индикаторной реакции гетерогенного гидролиза (ГГ) комплекса  $[IrCl_6]^{2-}$  (табл. 2–4), константа  $K_n$  которой используется нами как характеристика сорбционной активности ОГ согласно [6, 7]. Часть сорбента использовали для определения брутто-состава гидрогеля. Для этого навески гелей сначала сушили до постоянной массы при 110 °С, затем прокаливали при 950–1050 °С в течение 2 часов. Результаты представлены в табл. 2–4. Высушенные образцы ОГ исследовали методом рентгенодифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-2с использованием  $Cu-K\alpha$ -излучения (монохроматор – графит). На основании полученных дифрактограмм определяли тип кристаллической решетки ОГ.

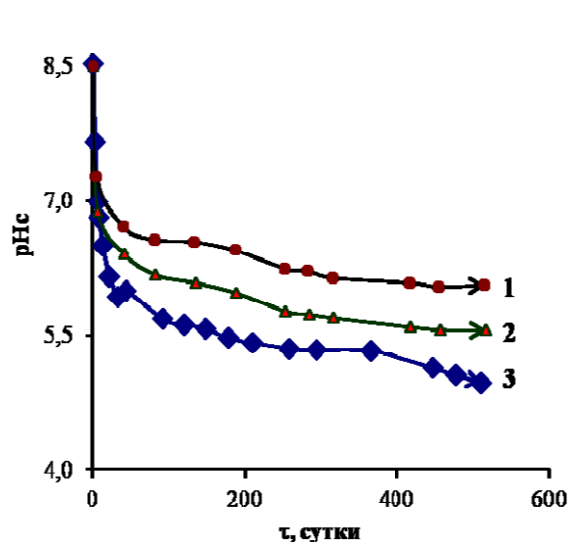


Рис. 1. Влияние сорбированных катионов на изменение pH модельных систем во времени (τ) с ОГ Al (III): 1 –  $Cd^{2+}$ ; 2 –  $Cr^{3+}$ ; 3 – без сорбата

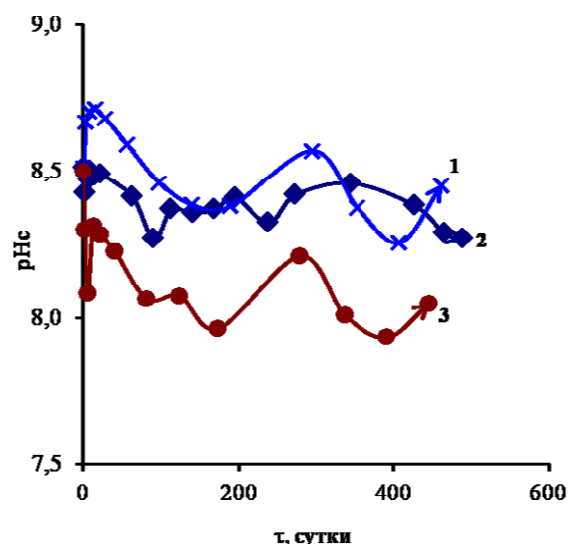


Рис. 2. Влияние сорбированных катионов на изменение pH модельных систем во времени (τ) с ОГ Zr (IV): 1 –  $Pb^{2+}$ ; 2 – без сорбата; 3 –  $Cd^{2+}$

Таблица 2

Влияние катионов ЦМ на поведение систем ОГ Al/M<sup>z+</sup> после старения

Определяемая характеристика		Сорбент ОГ Al (III)						
		Сорбированный катион						
		–	–	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd
рН	суспензии	8,50	4,64	5,83	4,97	5,24	5,12	5,7
	фильтрата	7,76	4,75	6,02	5,59	5,52	5,88	6,02
	$\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{ф}}$	0,74	-0,11	-0,19	-0,62	-0,28	-0,76	-0,32
Десорбция, М <sup>z+</sup> %		–	–	3,3	47,0	61,0	н/о	74,6
рН <sub>ТНЗ</sub> , фон	0,1	8,16	4,29	5,35	4,04	5,02	4,82	5,43
	NaCl, моль/л	1,0	8,62	5,25	5,65	5,01	5,32	5,28
$K_n \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ , [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> , 60 °С, в 1 М NaCl		9,8±1,1	1,5±0,2	2,5 ± 0,1	1,0± 0,1	4,2 ± 0,5	1,2 ± 0,1	2,7± 0,1
Состав		Продолжительность выдержки, сут.						
[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·yH <sub>2</sub> O]·xH <sub>2</sub> O		0	1232	1040	1053	1076	1097	1122
x		262,0	95,7	211,9	39,9	79,1	60,4	119,1
y		2,1	4,1	2,7	1,7	2,5	2,9	2,8
x+y		264,1	99,8	214,6	41,7	81,6	63,3	122,0

Таблица 3

Влияние катионов ЦМ на поведение систем ОГ Cr/M<sup>z+</sup> после старения

Определяемая характеристика		Сорбент ОГ Cr (III)					
		Сорбированный катион					
		–	–	Cu	Ni	Pb	Cd
рН	суспензии	8,50	8,30	8,31	8,39	8,33	8,33
	фильтрата	6,15	6,19	6,20	6,22	6,36	6,21
	$\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{ф}}$	2,35	2,11	2,12	2,17	1,97	2,12
Десорбция, М <sup>z+</sup> %		–	–	0,02	0,05	0,15	0,12
рН <sub>ТНЗ</sub> , фон	0,1	8,78	8,00	8,01	8,05	8,02	8,02
	NaCl, моль/л	1,0	9,42	8,16	8,17	8,28	8,21
$K_n \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ , [RhCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , 30 °С, в 1 М NaCl		7,01± 0,43	6,96± 0,74	7,89± 0,25	10,43±0,32	7,37± 0,32	7,46 + 0,21
Состав		Продолжительность выдержки, сут.					
[Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·yH <sub>2</sub> O]·xH <sub>2</sub> O		0	1440	1253	1265	1044	1043
x		287,6	104,7	124,7	112,3	121,5	131,1
y		4,6	4,0	4,7	3,9	3,6	3,2
x+y		292,2	108,7	129,0	116,2	125,2	134,4

Таблица 4

Влияние катионов ЦМ на поведение систем ОГ Zr/M<sup>z+</sup> после старения

Определяемая характеристика		Сорбент ОГ Zr(IV)						
		Сорбированный катион						
		–	–	Cu	Ni	Pb	Cr	Cd
рН	суспензии	8,50	8,31	8,13	8,35	8,43	8,03	8,01
	фильтрата	5,22	6,27	5,90	6,00	6,04	5,88	5,86
	$\Delta pH = pH_{\text{сусп}} - pH_{\text{ф}}$	3,28	2,04	2,23	2,35	2,4	2,17	2,16
Десорбция, М <sup>z+</sup> %		–	–	0,01	0,45	0,02	0	3,4
рН <sub>ТНЗ</sub> , фон	0,1	8,32	8,18	7,85	8,02	8,11	7,74	7,70
	NaCl, моль/л	1,0	8,92	8,29	8,02	8,26	8,35	8,10
$K_n \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ , [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> , 60 °С, в 1 М NaCl		–	3,44±0,25	4,51±0,30	3,23±0,9	3,24±0,24	3,61±0,28	4,20±0,54
Содержание воды		Продолжительность выдержки, сут.						
[ZrO <sub>2</sub> ·yH <sub>2</sub> O]·xH <sub>2</sub> O		0	1508	1039	1055	1049	1047	1046
x		259,7	113,2	111,6	117,3	106,9	115,3	112,7
y		11,8	1,4	1,6	2,0	1,4	1,8	1,4
x+y		271,5	114,6	113,2	119,3	108,2	117,1	114,1

### Обсуждение результатов

Как мы уже отмечали в работах [1, 2], по мере старения системы с различными сорбатами – катионами ЦМ – подкисляются в различной степени. На рис. 1, 2 отражены результаты изменения  $pH_c$  в исследуемых системах в течение 1,5 лет<sup>1</sup>.

В системах с ОГ Al (III) наблюдается резкое снижение pH в течение первых 15–20 суток на 1–2 ед. pH, после чего наблюдается дальнейшее медленное подкисление и через ~ 1 год значение pH становится постоянным (см. рис. 1). Интересно отметить, что  $pH_c$  у алюмогеля без сорбата выходит на плато только через ~ 3÷3,5 года. Ряд влияния катионов ЦМ на снижение pH выглядит следующим образом:  $Cu^{+2} \leq Cd^{+2} < Pb^{+2} < Cr^{+3} < Ni^{+2}$ . Период относительной стабильности систем с хромогелем наступает через ~ 2,5 года. Влияние катионов ЦМ на ход старения хромогелей незначительно.

Для систем с цирконогелями характерно наличие двух периодов изменения  $pH_c$  (см. рис. 2). Первый – в диапазоне 7,9÷8,7 длится ~ 1 год, диапазон pH второго – 8,1÷8,5. Катионы  $Pb^{+2}$  и  $Ni^{+2}$  вызывают незначительное подщелачивание суспензии по сравнению с системой, не содержащей сорбированных катионов, а катионы  $Cd^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$  и  $Cu^{+2}$  вызывают, напротив, очень слабое подкисление суспензии.

Из табл. 2–4 видно, что в случае алюмогеля изменение величины pH достигает ~ 4 ед., причем максимальное подкисление достигается для ОГ, свободного от сорбированных катионов, но даже и наименьшая разница между исходным и конечным  $pH_c$  составляет 2,7 ед. (см. табл. 2). В то же время для ОГ Cr (III) эта разница составляет ~ 0,2 ед., а для ОГ Zr (IV) – не более 0,5 ед. (см. табл. 3, 4). Соответственно, и десорбция сорбированных катионов в первом случае составляет 47÷75 %, кроме  $Cr^{+3}$ , а во втором и третьем – не более 1 %, и только десорбция  $Cd^{2+}$  с поверхности цирконогеля достигает 3,5 %.

Очень интересны результаты наблюдения за величиной  $\Delta pH = pH_c - pH_{\phi}$ .  $\Delta pH$  характеризует так называемый суспензионный эффект [8]; знак суспензионного эффекта совпадает со знаком заряда поверхности на границе раздела твердое тело (ОГ) – жидкость (раствор электролита). Из табл. 2 видно, что поверхность алюмогеля после старения во всех случаях заряжена отрицательно, тогда как у свежесаженного ОГ она заряжена положительно, что согласуется с истинной величиной  $pH_{ТНЗ} = 8,3$  в среде NaCl [6]. В то же время поверхность ОГ Cr (III) и Zr (IV) во всех случаях заряжена положительно, при том, что это согласуется с истинными значениями их  $pH_{ТНЗ}$  [9]. Видно, что заряд поверхности хромогеля при старении изменяется очень мало по сравнению с зарядом свежесаженного геля (табл. 3) (едва выходя за пределы экспериментальной погрешности), и для цирконогеля это изменение не намного больше (см. табл. 4).

Обращает на себя внимание ослабление зависимости  $pH_{ТНЗ}$  для всех трех ОГ от концентрации электролита, что может быть результатом таких изменений свойств поверхности раздела, которые мы еще не в состоянии зафиксировать. Величины  $K_n$  индикаторной реакции сильно изменяются (уменьшаются) в результате старения только в случае алюмогеля, у ОГ Cr (III) и Zr (IV) они сохраняют почти постоянное значение в пределах доверительного интервала измерений.

Содержание интрамицеллярной воды в образцах в результате старения под фоновым электролитом снизилось по сравнению со свежесаженными ОГ в 2–6 раз в зависимости от природы центрального иона ОГ: Al (III) > Cr (III) > Zr (IV) (см. табл. 2–4). Алюмогель теряет 150–200 молекул воды, однако в системе Al/Cu содержание связанной воды сравнимо с содержанием в свежесаженном ОГ Al (III). Наполовину снижается содержание молекул воды в ОГ Cr (III) и Zr (IV). В свою очередь содержание структурной воды практически остаётся на уровне содержания в свежесаженной форме во всех изученных системах, за исключением цирконогелей, в которых её содержание снижается в 6–8 раз, что очевидно связано с образованием циркониила  $ZrO^{2+}$ .

В результате старения исследуемые ОГ кристаллизуются в различной степени. Al-гели кристаллизуются преимущественно по типу гиббсита, в Zr-гелях наблюдаются начальные стадии кристаллизации, Cr-гели за исследуемый период остаются рентгеноаморфными.

<sup>1</sup> Изменения  $pH_{\text{суп}}$  в системах с ОГ Cr (III) слишком незначительны для графического представления.

### Заключение

В результате изучения долговременного (2–3 года) старения ОГ Al (III), Cr (III) и Zr (IV) с сорбированными катионами ЦМ ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ) в суспензии в 0,25 М растворе NaCl установлено, что из трех изученных ОГ только алюмогель претерпевает в результате старения значительные изменения электроповерхностных свойств и состава: снижение  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , уменьшение сорбционных свойств, сокращение содержания воды в фазе геля и кристаллизацию. Результатом этих превращений является значительная (до 70 %) десорбция сорбированных катионов ЦМ. Это делает осадок алюмогеля, ранее использованный для очистки растворов (обычно как коагулянт), потенциальным источником загрязнения окружающей среды. Хромо- и цирконогели испытывают за указанный срок старения очень малые изменения. Природа сорбированных катионов незначительно влияет на изменения свойств изученных ОГ.

### Литература

1. Печенюк, С.И. Старение оксигидроксидных сорбентов, насыщенных катионами цветных металлов / С.И. Печенюк, В.В. Семушин, Т.Г. Кашулина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, № 4. – С. 663–669.
2. Семушин, В.В. Влияние сорбированных катионов цветных металлов на старение оксигидроксида железа (III) / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбц. хром. процессы. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 106–112.
3. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксида алюминия / С.И. Печенюк, В.В. Семушин, И.Ю. Архипов // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. – 2006. – № 4. – С. 64–68.
4. Семушин, В.В. О свойствах поверхности титаногелей / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбц. хром. процессы. – 2009. – Т. 9, № 3. – С. 448–456.
5. Оксигидраты, получаемые быстрым гидролизом концентрированных растворов солей железа (III) / С.И. Печенюк, Д.Л. Рогачев, А.Г. Касиков и др. // ЖНХ. – 1985. – Т. 30, № 2. – С. 311–316.
6. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства свежесаждаемых алюмогелей / С.И. Печенюк, В.В. Семушин // Изв. АН. Серия Химическая. – 2003. – № 1. – С. 60–64.
7. Печенюк, С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов / С.И. Печенюк. – Л.: Наука, 1991. – 246 с.
8. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия. – 1989. – 464 с.
9. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксилов переходных и р-металлов / С.И. Печенюк // Изв. АН. Сер. Химическая. – 1999. – № 2. – С. 229–237.

**Семушин Василий Владимирович** – младший научный сотрудник, ИХТРЭМС КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26 а. E-mail: semushin@chemy.kolasc.net.ru

---

*Bulletin of the South Ural State University  
Series "Chemistry"  
2014, vol. 6, no. 1, pp. 34–39*

---

## **INFLUENCE OF THE ADSORBED METAL CATIONS ON THE AGING OF ALUMINUM (III), CHROMIUM (III) AND ZIRCONIUM (IV) OXYHYDROXIDES**

V.V Semushin, ICTREMRM KSC RAS, Apatity, Russian Federation, semushin@chemy.kolasc.net.ru

The aging of the freshly precipitated oxyhydroxides of Al (III), Cr (III) and Zr (IV) with the adsorbed cations of non-ferrous metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) in long-term (2–3 years) exposure to 0,25 M NaCl solution at room temperature has been studied. It has been established that among the studied oxyhydroxides only

alumina gel's electric surface properties and composition have been changed significantly. Over 70 % of the non-ferrous metal cations are desorbed in the result of such transformations. The chromogels and zirconia gels has changed only slightly over the same period of time. The nature of the adsorbed cations insignificantly affects the properties of studied oxyhydroxides.

*Keywords: oxyhydroxides adsorbed cations , the point of zero charge , composition, aging.*

### References

1. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. and Kashulina T. G. Aging of Oxyhydroxide Sorbents Saturated with the Cations of Non-ferrous Metals [Starenie oksigidroksidnykh sorbentov, насыщенных катионами цветных металлов]. *Chemistry for Sustainable Development*, 2003, no. 11, pp. 627–633.
2. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. The Influence of Sorbed Non-ferrous Metal Cations on the Aging of Iron(III) Oxyhydroxides [Vliyanie sorbirovannykh kationov tsvetnykh metallov na starenie oksigidroksidov zheleza (III)]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsesy*, 2008, vol. 8, no. 1, pp. 106–112.
3. Pechenyuk S.I., Semushin V.V., Arkhipov I.B. Acid-basic Properties of the Surface of Aluminium Oxyhydroxide Hydrogels [Kislotno-osnovnye svoystva poverkhnosti gidrogelei oksigidroksida aluminiuma]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra. Khimiya i biologiya*, 2006, no. 4, pp. 64–68.
4. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. The Properties of the Surface Titanium Hydroxide [O svoystvakh poverkhnosti titanogeley]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsesy*. 2009, vol. 9, no. 3, pp. 448–456.
5. Pechenyuk S.I., Rogachev D.L., Kasikov A.G. and al. [Oksigidraty, poluchaemye bystryim gidrolizom kontsentrirrovannykh rastvorov soley zheleza (III)] *Russian Journal of Inorganic Chemistry* [Zhurnal neorganicheskoy himii], 1985, vol. 30, no 2, pp. 311–316.
6. Pechenyuk S.I., Semushin V.V. Sorption Properties of Freshly Precipitated Alumogels. *Russian Chemical Bulletin*, 2003, vol. 52, no. 1, pp. 60–64.
7. Frolov Yu.G. *Kurs kolloidnoy himii. Poverkhnostnye yavleniya i disperstnyye sistemy* [Course of Colloid Chemistry. Surface Phenomena and Disperse Systems]. Moscow, Chemistry, 1989. 464 p.
8. Pechenyuk S.I. *Sorbtsionno-gidroliticheskoe osazdeniye platinovykh metallov na poverkhnosti neorganicheskikh sorbentov* [Sorption-hydrolytical Precipitation of Platinum Metals on the Inorganic Sorbent Surface]. Leningrad, Nauka, 1991, 246 p.
9. Pechenyuk S.I. Sorption Properties of Hydrogels of Transition and p-metal Oxide Hydroxides. *Russian Chemical Bulletin*, 1999, vol. 48, no. 2, pp. 228–238.

*Поступила в редакцию 12 августа 2013 г.*

## СИНТЕЗ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ ZnO ПУТЕМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

*А.В. Толчев, Т.Ю. Пермязова*

Методами рентгенографии и электронной микроскопии исследовано влияние давления водяного пара на дисперсный состав и габитус кристаллов ZnO, формирующегося при термообработке Zn(OH)<sub>2</sub> в замкнутом объеме при 450 °С. Показано, что увеличение парциального давления паров воды при термообработке гидроксида цинка в замкнутом объеме путем предварительного добавления в реакционную зону дистиллированной воды способствует формированию стержнеобразных микрокристаллов оксида цинка. При термообработке Zn(OH)<sub>2</sub> в замкнутом объеме без добавления воды образуется нанокристаллический ZnO без признаков анизотропии формы.

*Ключевые слова:* гидроксид цинка, оксид цинка, стержнеобразные микрокристаллы, парциальное давление паров воды, растворение кристаллов.

### Введение

Нано- и микрокристаллический оксид цинка является широкозонным полупроводником, обладает люминесцентными свойствами, фоточувствительностью и фотопроводимостью, радиационной стойкостью [1]. Особенностью этой системы является возможность синтеза микро- и наноразмерных кристаллов с ярко выраженной анизотропией формы, в виде стержней, трубок, гантелей, цветов и т. п. [2]. Такие объекты являются перспективным материалом для создания сенсорных, оптоэлектронных устройств, транзисторов. Для получения нанокристаллического оксида цинка используются такие методы, как синтез из газовой фазы и из растворов, электрофоретическое осаждение [3]. Особо интересным является гидротермальный метод, который позволяет в широких пределах варьировать форму и размеры получаемых кристаллов. Для формирования анизотропных структур синтез можно осуществлять как на кристаллической подложке, (кремний, цинк), так и без нее, в присутствии растворов органических и неорганических соединений–минерализаторов [2, 4].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния давления водяного пара на дисперсный состав и габитус кристаллов ZnO при термообработке гидратированных оксидов цинка в гидротермальных условиях и замкнутом объеме при температуре 450 °С.

### Объекты и методы исследования

Исходный гидроксид цинка получали смешением 100 мл 0,25 М раствора нитрата цинка и 150 мл 0,5 М раствора карбоната натрия при комнатной температуре и pH реакционной среды, равной 6,8. Полученный осадок выдерживали в течение 24 ч, а затем отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали горячей дистиллированной водой в количестве 300 мл и сушили при комнатной температуре в течение суток. Рентгенографический анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3, модифицированном для регистрации данных на компьютере, с использованием фильтрованного CoK<sub>α</sub>-излучения. Морфологию и средний размер кристаллов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL. По данным рентгенофазового анализа, исходный образец представлял собой нанокристаллический гидроксид цинка, известный в литературе под названием sweetite, и кристаллизующийся в рамках тетрагональной сингонии с параметрами элементарной кристаллической ячейки  $a = (0,820 \pm 0,006)$  нм и  $c = (1,434 \pm 0,008)$  нм. По данным электронной микроскопии (рис. 1, а) исходный образец состоит из хлопьевидных полупрозрачных кристалликов неправильной формы толщиной ~10 нм и ~100 нм в поперечнике. Гидротермальную термообработку гидроксида цинка осуществляли в стальном толстостенном автоклаве типа «бомба» объемом 0,002 дм<sup>3</sup>, куда загружали 1 г исходного Zn(OH)<sub>2</sub> (образец 1). Во второй аналогичный автоклав загружали 1 г исходного Zn(OH)<sub>2</sub>, и добавляли 1 мл дистиллированной воды (образец 2). Автоклавы с образцами помещали в предварительно нагретую му-



фельную печь. Температура термообработки составляла 450 °С, точность поддержания  $\pm 5$  °С, время термообработки – 4 ч. Парциальное давление паров воды в реакционной зоне оценивали по уравнению Менделеева – Клапейрона.

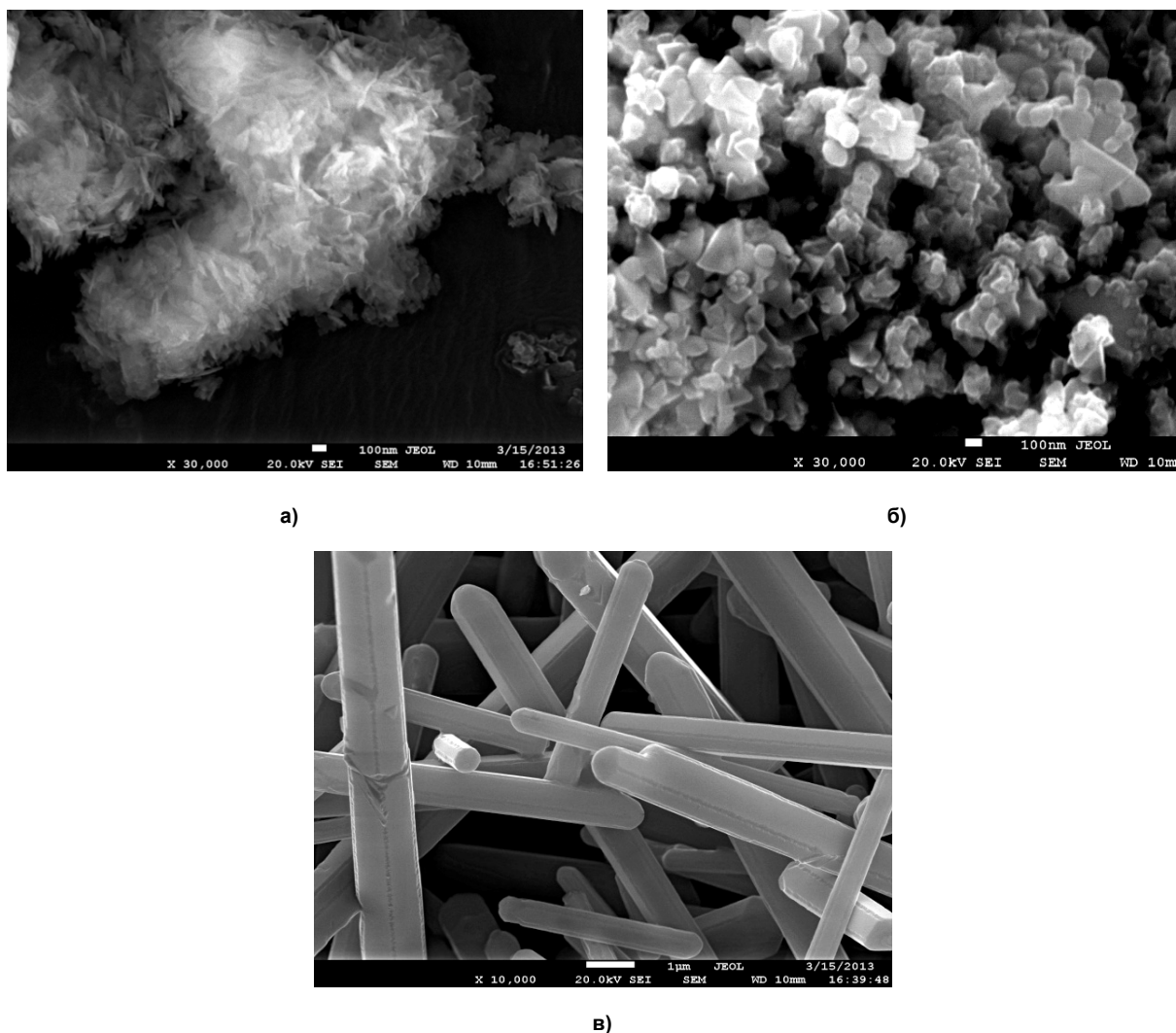


Рис. 1. Микрофотографии исходного гидроксида цинка (а) и образцов оксида цинка: б – образец 1, без добавления воды; в – образец 2, с добавлением 1 мл H<sub>2</sub>O (450 °С, τ = 4 ч)

### Результаты

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов, полученных в результате термообработки в замкнутом объеме, показал, что без добавления воды формируется оксид цинка, известный в литературе под названием цинкит, и незначительное количество примесной фазы (следы), удовлетворительно идентифицировать которую не удастся (рис. 2, а), а образец 2, полученный с добавлением воды, представляет собой однофазный ZnO модификации цинкит (рис. 2, б). В рамках гексагональной сингонии, в которой кристаллизуется цинкит, были проведены прецизионные измерения параметров элементарной кристаллической ячейки обоих образцов. Для этого измеряли угловое месторасположение дифракционных максимумов с индексами Миллера (105) и (300). Установлено, что в пределах ошибки измерений параметры элементарной кристаллической ячейки *a* и *c* образцов 1 и 2 не различаются и составляют  $a = (0,1302 \pm 0,0005)$  нм и  $c = (0,5210 \pm 0,0002)$  нм. Вместе с тем, на рентгенограммах образцов наблюдается перераспределение интенсивностей одноименных дифракционных максимумов. Так, относительные интенсивности рефлексов, рассчитанные по отношению к интенсивности первого рефлекса (100), для образца 1 будут равны:  $I_{002} = 0,6$ ;  $I_{101} = 1,5$ ;  $I_{102} = 0,3$ ;  $I_{110} = 0,4$ . Для образца 2 относительные интенсивности аналогичных рефлексов равны:  $I_{002} = 0,13$ ;  $I_{101} = 0,75$ ;  $I_{102} = 0,07$ ;  $I_{110} = 0,4$ .

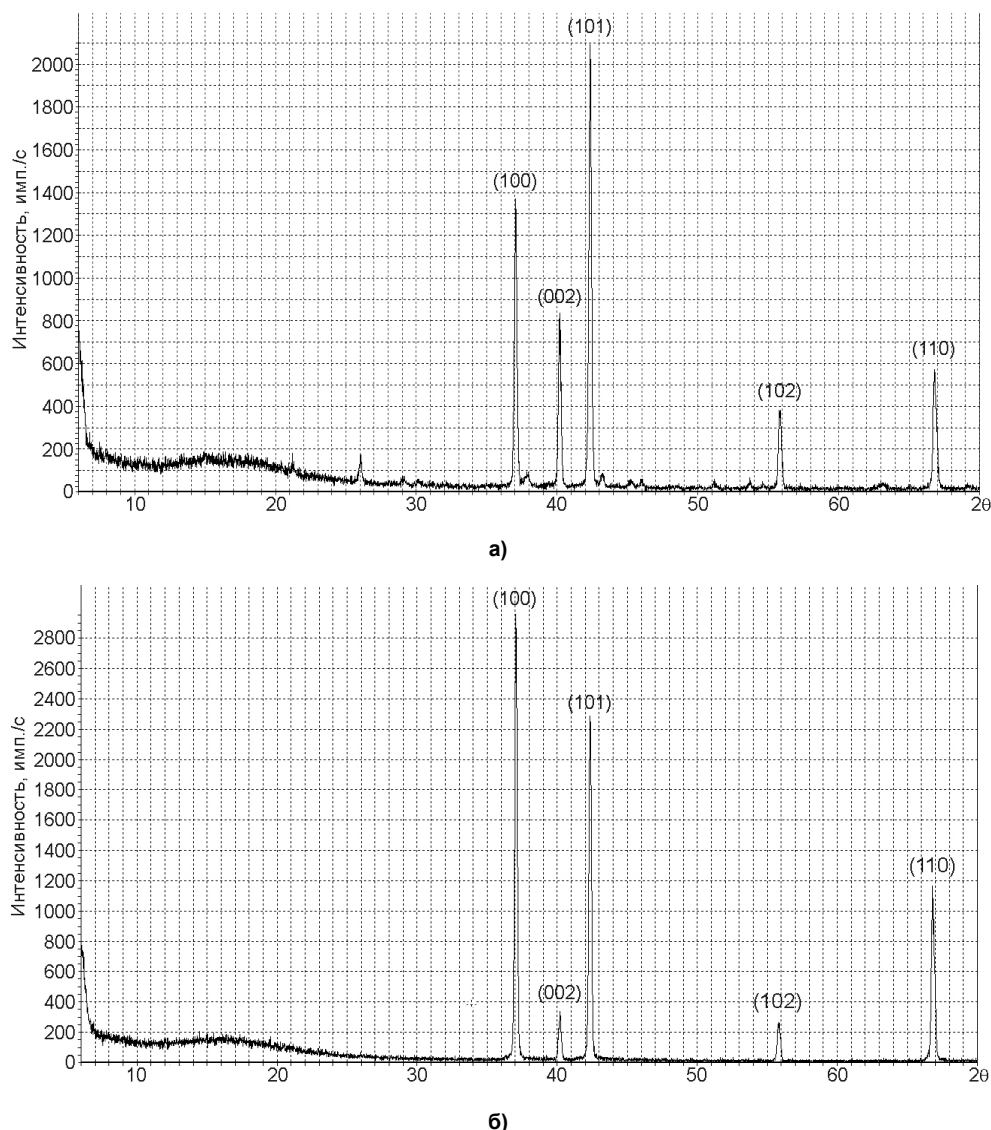


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов 1 (а) и 2 (б), полученных в результате термообработки в замкнутом объеме при 450 °С

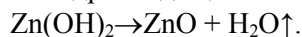
Для выяснения возможной причины перераспределения интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах были проведены электронно-микроскопические исследования, которые показали существенные различия в габитусе и средних размерах как кристаллов оксида цинка образцов 1 и 2, так и исходного  $Zn(OH)_2$  (см. рис. 1).

В частности, на рис. 1, б, наблюдается довольно монодисперсная система, состоящая из нанокристалликов правильной формы с оплавленными краями, однородного контраста, размером от 100 до 200 нм, встречаются конфигурации, состоящие из нескольких сросшихся частиц. В то же время, в результате добавления в реакционную зону 1 мл дистиллированной воды (рис. 1, в) происходит формирование стержнеобразных кристаллов длиной до 10 мкм и 0,5–1,0 мкм в поперечнике, имеющих однородный контраст. Наблюдается тенденция к образованию гексагональной огранки в поперечном сечении кристаллов.

### Обсуждение результатов

Таким образом, как следует из экспериментальных данных, величина парциального давления водяного пара ( $P_{H_2O}$ ) в реакционной зоне при термообработке гидроксида цинка в замкнутом объеме оказывает существенное влияние на дисперсный состав и габитус кристаллов ZnO. Расчеты показывают, что без добавления воды в реакционную зону величина  $P_{H_2O}$  в рабочем объеме

автоклава может достигать 20–30 МПа за счет сорбированной воды и воды образующейся в результате реакции дегидроксилирования гидроксида цинка:



При добавлении дистиллированной воды величина  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  в реакционной зоне возрастает до 150–200 МПа, что ведет к дальнейшему повышению растворимости твердой фазы, инициируя процесс перекристаллизации, который заключается в растворении мелких кристалликов, неустойчивых в данных термодинамических условиях, и росте более крупных, стержнеобразных кристаллов оксида цинка, более устойчивых при данной температуре и давлении. Формирование равновесной формы кристаллов подтверждается так же и наличием огранки у стержнеобразных кристаллов ZnO, наблюдаемой с помощью электронной микроскопии.

Наличие следов примесной фазы в образце 1 обусловлено, по-видимому, тем, что в условиях недостаточного количества паров воды и более низкого значения  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  происходит неполное растворение гидроксида цинка (за счет более крупных частиц), тогда как при повышенном значении  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  в образце 2 растворение исходной фазы происходит полностью.

Формированием анизотропной, стержнеобразной формы кристаллов при повышенном парциальном давлении паров воды и объясняется перераспределение относительных интенсивностей дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов при неизменных параметрах элементарной кристаллической ячейки. Для окончательного выяснения механизма роста анизотропных кристаллов оксида цинка при повышенном  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  планируется проведение дальнейших исследований.

### Заключение

Экспериментально установлено, что увеличение парциального давления паров воды при термообработке гидроксида цинка в замкнутом объеме при 450 °С, путем предварительного добавления в реакционную зону дистиллированной воды способствует формированию стержнеобразных микрокристаллов оксида цинка. При термообработке  $\text{Zn(OH)}_2$  в замкнутом объеме без добавления воды образуется нанокристаллический ZnO без признаков анизотропии формы нанокристаллов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ по проекту № 3.8007.2013 «Низкотемпературный синтез микро- и нанодисперсных систем на основе оксидных соединений алюминия, цинка» и гранта ФГБОУ ВПО ЧГПУ 2013 г., проект № УГ-165 /13/А.*

### Литература

1. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers / M.H. Huang, S. Mao, H. Feick et al. // Science. – 2001. – V. 292. – P. 1897–1899.
2. Baruah, S. Topical review. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures / S. Baruah, J. Dutta // Science and Technology of Advanced Materials. – 2009. – V. 10, no. 1. – P. 1–18.
3. Zhong, L.W. Nanostructures of Zinc Oxide / L.W. Zhong // Materials today. – 2004. – V. 6. – P. 26–33.
4. Guo, M. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions / M. Guo, P. Diao, S. Cai // J. Solid State Chem. – 2005. – V. 178. – P. 1864–1873.

**Толчев Александр Васильевич** – доктор химических наук, профессор, физико-математический факультет, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69. E-mail: tolchev@is74.ru

**Пермякова Татьяна Юрьевна** – аспирант, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69. E-mail: Permiakovat@mail.ru

## SYNTHESIS OF ZnO NANO- AND MICROCRYSTALS BY RECRYSTALLIZATION IN ENCLOSED VOLUME

A.V. Tolchev, Chelyabinsk State Pedagogical University, Russian Federation, tolchev@is74.ru  
T.U. Permyakova, Chelyabinsk State Pedagogical University, Russian Federation,  
Permiakovat@mail.ru

X-ray analysis and electron microscopy have been used for investigation of the influence of water vapor pressure on the particulate composition and habitus of ZnO crystals, formed during thermal treatment of Zn(OH)<sub>2</sub> in enclosed volume at 450 °C. It has been observed that increasing water partial pressure during thermal treatment of zinc hydroxide in enclosed volume, through distilled water additions, promotes the formation of rod microcrystals of zinc oxide. Meanwhile during Zn(OH)<sub>2</sub> thermal treatment in enclosed volume without water additions, nanocrystal zinc oxide without shape anisotropy has been formed.

*Keywords: zinc hydroxide, zinc oxide, rod microcrystal, partial pressure of water vapor, crystal dissolution.*

### References

1. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang. Room-temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 2001, vol. 292, p. 1897–1899.
2. S. Baruah, J. Dutta. Topical review. Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2009, vol. 10, no. 1, p. 1–18.
3. L.W. Zhong. Nanostructures of Zinc Oxide. *Materials Today*, 2004, vol. 6, p. 26–33.
4. M. Guo, P. Diao, S. Cai. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions. *J. Solid State Chem*, 2005, vol. 178, p. 1864–1873.

*Поступила в редакцию 21 ноября 2013 г.*

# Краткие сообщения

УДК 548.3+548.314+548.314.5

## СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТ-ИОНОВ

О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин

На базе разработанных и проверенных на большом количестве кристаллических соединений математических моделей ионных радиусов и преобразования кристаллических сингоний в квазикубические рассчитаны структурные характеристики орто- и пирофосфатов.

*Ключевые слова:* фосфаты, структурные характеристики, ионные радиусы.

### Введение

Неорганические и органические фосфаты играют важнейшую роль в животном и растительном мире. Неорганические фосфаты находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, в нефтедобыче и электротехнике, при производстве строительных материалов, лаков, красок и различных специальных покрытий, а также зубных паст и стоматологических цементов. Фосфаты применяются при получении различных видов стекла (в том числе и оптического) и фарфора. В тяжелой промышленности они используются в литейном производстве и металлообработке, а в легкой – при производстве текстиля и кожи. В химической фосфаты нашли самое широкое применение при изготовлении моющих и чистящих средств, реагентов для тушения пожаров, фотоматериалов, бумаги. В сельском хозяйстве фосфаты различных металлов используются для производства удобрений и кормов для животных.

Пятизарядные фосфор и ванадий обладают одинаковым электронным строением  $s^2p^6$ . Это позволяет методику, изложенную в работе [1] на примерах ванадатов, использовать в расчетах структурных характеристик фосфатов. В расчетах все размеры приводятся в ангстремах ( $10^{-8}$  см).

### Ортофосфаты щелочноземельных металлов $Me_3(PO_4)_2$

В работе [2] отмечается, что  $Sr_3(PO_4)_2$  и  $Ba_3(PO_4)_2$  изоморфны  $Sr_3(VO_4)_2$  и  $Ba_3(VO_4)_2$ . Это значит, что при расчетах структурных характеристик фосфатов можно использовать основные постоянные, полученные при анализе ванадатов. Такими величинами являются:

– структурная постоянная  $\alpha = (\sqrt{2} - 1) \cdot 1$ ;

– дебаевский радиус экранирования наружной сферы  $r_{Dн} = 32,426286$ ;

– частично компенсированный дебаевский радиус экранирования внутренней сферы  $r_{Dв} = 48,443365$ .

Рассмотрим расчет структурных характеристик ортофосфатов щелочноземельных металлов, кристаллизующихся в ромбоэдрической (рэ) сингонии (пространственная группа  $P\bar{3}m-3$ ), на примере  $Sr_3(PO_4)_2$ . Исходные данные (в гексагональной установке):  $a = 5,379$ ,  $c = 19,760$ .

1. Объем элементарной ячейки в гексагональной сингонии

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} 5,379^2 \cdot 19,760 = 494,9475. \quad (1)$$

2. Длина ребра квазикуба

$$a_{кк} = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{494,9475} = 7,91018. \quad (2)$$

## Краткие сообщения

3. Межструктурное расстояние Sr – PO<sub>4</sub>

$$r_p = \alpha \cdot a_{\text{кк}} = (\sqrt{2} - 1) \cdot 7,91018 = 3,27650. \quad (3)$$

4. Радиус аниона в составе Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (радиус внутренней сферы r<sub>bc</sub>)

$$r_{\text{bc}} = r_p - r(\text{Sr}^{2+}) = 3,27650 - 1,15779 = 2,11871. \quad (4)$$

5. Минимальный радиус внутренней сферы:

$$r_{\text{bc}}^{\circ} = \left[ -\frac{r(\text{Sr}^{2+}) \cdot r_{D\text{H}}}{2 r_{\text{bc}}} \right] + \sqrt{\left[ -\frac{r(\text{Sr}^{2+}) \cdot r_{D\text{H}}}{2 r_{\text{bc}}} \right]^2 + r(\text{Sr}^{2+}) \cdot r_{D\text{H}}} = -\frac{1,15779 \cdot 32,426286}{2 \cdot (3,27650 - 1,15779)} + \sqrt{78,496626 + 37,542830} = -8,85983 + 10,77216 = 1,91233. \quad (5)$$

По аналогии с ортованадатами – это размер структурного фрагмента PO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

6. Радиус катиона-комплексобразователя P<sup>5+</sup>

$$r(\text{P}^{5+}) = \frac{1}{2} \left[ r_{\text{bc}} - r^{\circ}(\text{O}^{2-}) + (r^{\circ}(\text{O}^{2-}))^2 r_D^{-1} \right] + \sqrt{\left[ r_{\text{bc}} - r^{\circ}(\text{O}^{2-}) + (r^{\circ}(\text{O}^{2-}))^2 r_D^{-1} \right]^2 - r_{\text{bc}} (r^{\circ}(\text{O}^{2-}))^2 r_D^{-1}} = \frac{1}{2} \left( 2,11871 - 1,35806 + 1,844327 \cdot (48,443365)^{-1} \right) + \sqrt{0,0877172 - 0,0728058} = 0,29617 + 0,12211 = 0,41828. \quad (6)$$

В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчетов для остальных ортофосфатов.

Таблица 1

Структурные характеристики ортофосфатов щелочноземельных металлов Me<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

	Me <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> r(Me <sup>2+</sup> ), [3]	a, c, [2]	V, уп. (1)	a <sub>кк</sub> уп. (2)	r <sub>p</sub> уп. (3)	r <sub>bc</sub> = r(PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) уп. (4)	r <sup>o</sup> (PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) уп. (5)	r(P <sup>5+</sup> ) уп. (6)
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1,01202	5,320 18,187	445,7742	7,63903	3,16419	2,15217	1,91233	0,41828
2	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1,15779	5,379 19,760	494,9475	7,91018	3,27650	2,11871	1,91233	0,41828
3	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1,35105	5,623 20,874	571,5740	8,29897	3,43755	2,08650	1,91233	0,41828
4	Ra <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1,38269	отс.	585,3029	8,36489	3,46485	2,08216	1,91233	0,41828

Вычисленные из параметров решеток кальция, стронция и бария  $r^{\circ}(\text{PO}_3^-) = 1,91233$  (колонка 7) и  $r(\text{P}^{5+}) = 0,41828$  (колонка 8) совпадают, что подтверждает адекватность использованных моделей. Это позволило обратным расчетом предсказать параметры решетки ортофосфата радия (строка 4).

### Пирофосфаты MeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Четырехзарядные катионы четвертой группы периодической системы Д.И. Менделеева (Ti, Zr, Hf и Si, Sn, Pb) образуют пирофосфаты состава MeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, кристаллизующиеся в кубической сингонии (пространственная группа ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pa3 – 4). Эти катионы обладают электронной структурой s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>, что позволяет использовать методику расчета пированадатов.

Расчет структурных характеристик рассмотрим на примере TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, для которого a = 7,842.

1. Структурная постоянная

$$\alpha = \alpha_{\text{ОЦК}} \cdot \alpha_{\text{ГТ}} = \frac{4}{7} \cdot \frac{2}{3} = 0,3809524. \quad (7)$$

2. Межструктурное расстояние

$$r_p = \alpha \cdot a = 0,3809524 \cdot 7,842 = 2,99314. \quad (8)$$

3. Радиус внутренней сферы

$$r_{\text{вс}} = r_p - r(\text{Ti}^{4+}) = 2,99314 - 0,61520 = 2,37794. \quad (9)$$

4. Дебаевский радиус экранирования наружной сферы

$$r_{D\text{H}} = r_D^\circ(\text{CaF}_2, \text{сф}) \cdot f(z) \cdot f_{\text{ОЦК}} \cdot f_{\text{ГЦК}} = 15,418081 \cdot \left(1 + \sqrt{4^2 - 1}\right) \cdot \frac{4}{7} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 30,357933. \quad (10)$$

5. Минимальный радиус внутренней сферы

$$r_{\text{вс}}^\circ = \left[ -\frac{r(\text{Ti}^{4+}) \cdot r_{D\text{H}}}{2 r_{\text{вс}}} \right] + \sqrt{\left[ -\frac{r(\text{Ti}^{4+}) \cdot r_{D\text{H}}}{2 r_{\text{вс}}} \right]^2 + r(\text{Ti}^{4+}) \cdot r_{D\text{H}}} = -\frac{0,61520 \cdot 30,357933}{2 \cdot 2,37794} + \sqrt{15,421097172 + 18,67620038} = -3,92697 + 5,83929 = 1,91232. \quad (11)$$

6. Полученная величина  $r_{\text{вс}}^\circ$  практически совпадает с вычисленными из параметров решеток ортофосфатов щелочноземельных металлов. Это позволяет для расчета  $r(\text{P}^{5+})$  использовать  $r_D = 48,443365$ .

$$r(\text{P}^{5+}) = \frac{1}{2}(1,91232 - 1,35806 + 0,038071818) + \sqrt{0,087714275 - 0,07280550} = 0,29617 + 0,12210 = 0,41827. \quad (12)$$

Результаты вычислений структурных характеристик остальных пирофосфатов помещены в табл. 2.

Таблица 2

Структурные характеристики пирофосфатов  $\text{MeP}_2\text{O}_7$

	$\text{MeP}_2\text{O}_7$ $r(\text{Me}^{4+}), [3]$	$a,$ [4, 5]	$r_p,$ ур. (8)	$r(\text{PO}_3^-),$ ур. (9)	$r^\circ(\text{PO}_3^-),$ ур. (11)	$r(\text{P}^{5+}),$ ур. (12)
	1	2	3	4	5	6
1	$\text{TiP}_2\text{O}_7$ 0,61520	7,842	2,98749	2,37229	1,91232	0,41827
2	$\text{ZrP}_2\text{O}_7$ 0,80150	8,012	3,05209	2,25059	1,91233	0,41828
3	$\text{HfP}_2\text{O}_7$ 0,97914	7,983	3,04119	2,26205	1,91232	0,41827
4	$\text{SiP}_2\text{O}_7$ 0,68904	7,892	3,00648	2,31744	1,91230	0,41824
5	$\text{SnP}_2\text{O}_7$ 0,73544	7,934	3,02239	2,28695	1,91233	0,41828
6	$\text{PbP}_2\text{O}_7$ 0,77589	7,979	3,03967	2,26378	1,91232	0,41827

Колонки 5 и 6 указывают на хорошее внутреннее согласие величин.

### Заключение

1. Равенство минимальных радиусов сложных анионов подтверждает предположение о том, что их элементарный анионный фрагмент имеет состав  $\text{PO}_3^-$ .

2. Вычисленные радиусы составили:  $r^\circ(\text{PO}_3^-) = 1,91233_{(1)}$  и  $r(\text{P}^{5+}) = 0,41828_{(1)}$ .

### Литература

1. Рябухин, А.Г. Структурные характеристики ванадатов (V) щелочных и щелочноземельных металлов / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – Вып. 5. – № 12(229). – С. 70–77.
2. Слободин, Б.В. Ванадаты s-элементов / Б.В. Слободин. – Екатеринбург: ИХТТ, 2008. – 133 с.
3. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: моногр. / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
4. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.
5. База данных ICSD.

**Груба Оксана Николаевна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: grox73@mail.ru

**Германюк Нина Васильевна** – кандидат химических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

**Рябухин Александр Григорьевич** – доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ryabukhin@inbox.ru

---

*Bulletin of the South Ural State University*  
*Series "Chemistry"*  
*2014, vol. 6, no. 1, pp. 45–48*

---

## STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF INORGANIC PHOSPHATE IONS

**O.N. Gruba**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, grox73@mail.ru

**N.V. Germanyuk**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

**A.G. Ryabukhin**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ryabukhin@inbox.ru

On the basis of mathematical models of ionic radii and crystalline-to-quasicubic symmetry transformation, developed and tested for a great number of crystalline compounds, the structural characteristics of ortho- and pyrophosphates have been calculated.

*Keywords: phosphates, structural characteristics, ionic radii.*

### References

1. Rjabuhin A.G., Gruba O.N. *Strukturnye harakteristiki vanadatov (V) shhelochnyh i shhelochnozemel'nyh metallov* [Structural Features of Alkaline and Alkali-Earth Metals Vanadates (V)]. *Vestnik JuUrGU. Serija "Himija" [Bulletin of the South Ural State University. Series "Chemistry"]*. 2011, vol. 5, no. 12, pp. 70–77.
2. Slobodin B.V. *Vanadaty s-jelementov* [Vanadates of s-elements]. Yekaterinburg, Publishing of Institute of Chemistry of Firm Fuel, 2008, p. 133.
3. Rjabuhin A.G. *Jefferktivnye ionnye radiusy. Jental'pija kristallicheskoj reshetki. Jental'pija gidratcii ionov: monografija* [Effective Ionic Radii. Enthalpy of the Crystal Lattice. Enthalpy of Hydration of Ions: Monograph]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2000. 115 p.
4. Nikol'skij N.B. *Spravochnik himika* [Directory of the Chemist]. Leningrad, Publishing "Chemistry", 1971, vol. 1, p. 1071.
5. ICSD Database.

*Поступила в редакцию 13 ноября 2013 г.*



## СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ

Серия основана в 2009 году.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-26455 выдано 13 декабря 2006 г. Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНИТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 февраля 2010 г. № 6/6 журнал включен в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

Подписной индекс 29414 в объединенном каталоге «Пресса России».

Периодичность выхода – 4 номера в год.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Статья предоставляется в электронной и печатной форме на русском или английском языках в формате редактора MS Word версии 2000 или 2003 (\*.doc или \*.rtf). В текст включают все рисунки и таблицы. Файл рукописи должен содержать: УДК, название, инициалы и фамилии авторов, аннотацию на русском и английском языках (не более 1000 символов на каждом языке) и ключевые слова/словосочетания на русском и английском языках (не более 10 на каждом языке), сведения об авторах: фамилию, имя, отчество полностью, место работы полностью, должность, учёная степень и учёное звание (если есть), электронную почту всех авторов, текст рукописи. Структура статьи: **введение, экспериментальная часть или методика исследования, обсуждение результатов, заключение, список литературы**. Список литературы оформляется в порядке цитирования в соответствии с ГОСТ 7.1–2003, названия статей в периодических изданиях указывать обязательно. Для электронного ресурса указывается полный адрес источника, достаточный для поиска в интернете. **Рисунки** должны быть вставлены в файл документа MS Word. Фотографии должны иметь разрешение не менее 300 dpi и быть присланы в виде отдельных файлов, имя которых содержит фамилию первого автора и номер рисунка в статье. Электронная версия может быть передана на компакт-диске или по электронной почте. Печатная версия (с подписями **всех** соавторов), а также акт экспертизы о возможности опубликования, лицензионный договор, акт приёмки-передачи произведения, и анкету о согласии на обработку персональных данных – обычной почтой или лично.

Параметры документа: **поля:** зеркальные, верхнее и нижнее – 23 мм, внутри – 22 мм, снаружи – 25 мм. **Межстрочный интервал** – одинарный. **Шрифты:** Times New Roman (для аннотации Arial), кегль 11 пт (для аннотации – 10 пт), абзацный отступ 0,7 см, **без** нумерации страниц. Рекомендуемый объём статьи (включая таблицы и рисунки) 5–10 страниц.

Адрес редакции: 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Химический факультет, корпус 1а, Авдину В.В., e-mail: avdin@susu.ru; wik22@inbox.ru.

Полная версия правил подготовки рукописей находится на сайте журнала: <http://vestnik.susu.ac.ru/chemistry>.

Плата за публикацию не взимается.

ВЕСТНИК  
ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Серия  
«ХИМИЯ»

2014, том 6, № 1

Редактор *А.Ю. Федерякин*

Компьютерная верстка *В.Г. Харитоновой*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 13.01.2014. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 6,04. Тираж 500 экз. Заказ 9/22.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.