

А. Э. Мухамадеев, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов,
А. Ф. Дресьянников

ФОРМИРОВАНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Fe(II, III) И Ba(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ключевые слова: гетерофазные равновесия, система Fe (II, III) - Ba (II)-H₂O-OH⁻, комплексообразование, полиядерные комплексы, моделирование.

В данной работе показана возможность прогнозирования состава прекурсоров сложных оксидов или оксидных систем с использованием потенциометрического метода, основанного на измерении pH водных растворов FeCl₂ и FeCl₃ в широком диапазоне значений. Представлены кривые титрования, а также экспериментальная и расчетная зависимости системы FeCl₃-H₂O-OH⁻ при концентрации FeCl₃ 0,00005-1,0 моль/л, FeCl₂-H₂O-OH⁻ при концентрации FeCl₂ 0,1 моль/л. Экспериментальная кривая во всех случаях хорошо согласуется с расчетной зависимостью. Кривые потенциометрического титрования в координатах $n = f(pH)$, качественно описываются ступенью, имеющей начало и плато, количеством ступеней, которые наблюдаются при переходе одной твердой фазы в другую, и конечной частью кривой. На расчетной кривой $\alpha = f(pH)$ можно наблюдать мелкие и более крупные участки линии, причем первые характеризуют pH области образования соединений в растворе, а вторые – твердых фаз. Между полученными в данном исследовании значениями и значениями констант, приведенными в справочной литературе, имеется существенное различие. Это можно объяснить, как различными условиями эксперимента, так и кинетической инертностью реакций образования полиядерных комплексов металлов. Следует отметить, что неоднозначное описание комплексообразования в растворах ионов металлов также связано с тем, что большая часть исследований не включает рассмотрение образования полиядерных гидроксокомплексов, а описание и объяснение эксперимента осуществляется с учетом простейшего набора моноядерных форм. Как правило, в таких случаях при исследовании равновесий, несмотря на применение комплекса информативных методов, представляют систему с узким диапазоном концентраций базовых компонентов. Полученные в ходе настоящего исследования расчетные кривые хорошо согласуются с результатами эксперимента. В результате, с учетом широкого диапазона концентраций создана математическая модель гетерогенных систем Fe(II)-H₂O-OH⁻, Fe(III)-H₂O-OH⁻ и Ba(II)-H₂O-OH⁻.

А. Е. Mukhamadeev, S. A. Bakteev, R. A. Yusupov,
A. F. Dresvannikov

FORMATION OF PRECURSORS OF OXIDE SYSTEMS BASED ON Fe(II, III) AND Ba(II) IN AQUEOUS SOLUTIONS

Keywords heterophase equilibria, Fe (II, III)-Ba (II)-H₂O-OH system, complex formation, polynuclear complexes, modeling.

This paper demonstrates the possibility of predicting the composition of precursors of complex oxides or oxide systems using a potentiometric method based on measuring the pH of aqueous solutions of FeCl₂ and FeCl₃ over a wide range of values. Titration curves are presented, as well as experimental and calculated dependencies of the FeCl₃-H₂O-OH⁻ system at a FeCl₃ concentration of 0.00005–1.0 mol/L and the FeCl₂-H₂O-OH⁻ system at a FeCl₂ concentration of 0.1 mol/L. In all cases, the experimental curve agrees well with the calculated dependence. Potentiometric titration curves in the coordinates $n = f(pH)$ are qualitatively described by a step with a beginning and a plateau, the number of steps observed during the transition from one solid phase to another, and the final part of the curve. On the calculated curve $\alpha = f(pH)$, small and larger sections of the line can be observed, with the former characterizing the pH of the region of compound formation in solution and the latter characterizing the solid phases. There is a significant difference between the values obtained in this study and the values of the constants given in the reference literature. This can be explained by both the different experimental conditions and the kinetic inertness of the reactions of polyatomic metal complex formation. It should be noted that the ambiguous description of complex formation in metal ion solutions is also due to the fact that most studies do not include the formation of poly-nuclear hydroxo complexes, and the description and explanation of the experiment is carried out taking into account the simplest set of mono-nuclear forms. As a rule, in such cases, when studying equilibria, despite the use of a complex set of informative methods, the system is presented with a narrow range of concentrations of basic components. The calculated curves obtained in this study are in good agreement with the experimental results. As a result, taking into account the wide range of concentrations, a mathematical model of heterogeneous systems Fe(II)-H₂O-OH⁻, Fe(III)-H₂O-OH⁻, and Ba(II)-H₂O-OH⁻ has been created.

Введение

Формирование структуры сложных оксидных систем происходит на стадии выделения твердых фаз при взаимодействии ионов гидроксила и молекул воды с ионами металлов. Условия синтеза и физико-химические свойства таких оксидных систем определяются гетерофазными равновесиями, для детального исследования которых необходимо моделирование реакционной системы. Применение

моделей гетерогенных равновесий для контролируемого синтеза монослоев и гетероструктур методами ионного насыщения и обмена ионов изучены в работах [1-6]. В работах [7-13] количество констант равновесий полиядерных, гетеролигандных, гетероядерных комплексов представлено в масштабе, недостаточном для создания достоверных моделей систем, содержащих твердые фазы. Затруднения могут возникнуть даже при расчете областей обра-

зования моноядерных гидроксокомплексов в гомогенных системах [14, 15]. В работах [16–26] предложена методология построения математических моделей гетерофазных равновесий систем $M^{2+}-H_2O-R$, основанная на применении широко известного правила произведения растворимости K_s , ряда предлагаемых авторами настоящего исследования правил растворимости и условия выбора приоритетной твердой фазы. К таковым относятся: молекулярная растворимость K_o и растворимость по интермедиату K_i . Применение K_o упрощает расчеты растворимости нейтральных соединений в растворах. Кроме того, в указанных выше работах показано, что значение молекулярной растворимости зависит от степени окисления нейтрального соединения. Растворимость по интермедиату K_i определяется тем, что растворимость соединения представляется постоянной над соответствующим осадком, однако его состав отличен от состава этого осадка. Растворимость по интермедиату объясняет образование нескольких оксидов с одинаковой стехиометрией, но образующихся при различных рН раствора. Использование условия выбора приоритетной твердой фазы позволяет рассчитать области рН образования осадков с различной стехиометрией, что важно при синтезе осадков прекурсоров оксидов.

В программных продуктах, например, «PHREEQC», «MINEQL+4.1», применяемых большинством исследователей в алгоритмах расчетов используют исключительно K_s .

Поскольку математическая модель гетерогенных равновесий использует число констант более 30, в некоторых работах использована новая индексация этих констант для облегчения распознавания состава соединений. Методология построения графа равновесий для каждой конкретной системы вида $M^{2+}-H_2O-R$ основана на ряде положений [17, 18]:

1. принимаются во внимание все потенциально возможные для данной системы процессы комплексообразования согласно литературным и экспериментальным данным, полученным разными методами.

2. составляются уравнения материального баланса.

3. формируется блок условий образования твердых фаз:

- для оксидов, оксогидроксидов, халькогенидов применяется условие K_i – растворимость по интермедиату.

- для нейтральных гидроксидов – молекулярная растворимость K_o .

- для определения границ (например, диапазонов рН) выделения твердых фаз – критерий $[M^{2+}]_{max}$;

4. производится расчет числа частиц при текущих параметрах системы (исходная концентрация базовых компонентов, величина рН) для выявления значимых соединений по:

- критериям значимости: мольные доли соединений в растворе $\alpha > 0,01$; соединениям, определяющим выделение твердых фаз независимо от α ;
- градиенту варьирования значения константы равновесия. Существенно меньший градиент, достаточный для адекватного описания локальных участ-

ков экспериментальных кривых, свидетельствует о необходимости учета конкретного соединения.

С помощью модели сложных равновесий может быть осуществлен расчет мольных долей соединений в растворе и в твердой фазе, расчет констант равновесий по данным, определенным экспериментально. Для упрощения работы с формальным описанием предложено подразделять области существования соединений по координате концентрации лиганда, образующего наиболее устойчивые соединения в зависимости от состава осадков.

При моделировании подобных систем необходимо наличие массива экспериментальных данных, фундаментальных параметров, таких, как константы равновесия, растворимости и необходимые условия; учет неравновесных состояний и влияния методов исследования; учет ионной силы и вязкости раствора.

Построение математической модели для прогнозирования состава прекурсоров сложных оксидов или оксидных систем основывается на исследований равновесных процессов в системах $M^{2+}-H_2O$ –реагенты. Одним из предпочтительных вариантов с точки зрения информативности и малой трудоемкости является потенциометрический метод измерения рН в зависимости от концентрации базовых компонентов системы.

Целью настоящего исследования является моделирование систем $Fe(II)-H_2O-OH^-$, $Fe(III)-H_2O-OH^-$ и $Ba(II)-H_2O-OH^-$ с учетом образования твердых фаз для последующей оценки возможности их формирования в водных растворах.

Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели использовали массив экспериментальных значений рН водных растворов $FeCl_2$ и $FeCl_3$ в диапазоне концентраций 0.00050–1,0 моль/л. Потенциометрические измерения проводили с помощью милливольтметра pH 150 МИ при температуре 25°C. В процессе добавления стандартизированного раствора $NaOH$ к исходному раствору объемом 20.0 мл фиксировали значения рН. Момент начала образования твердой фазы определяли визуально. В конце каждого интервала между каплями – от 30 до 180 с – фиксировали объем раствора $NaOH$ и соответствующее ему значение рН, причем при измерении рН раствор не перемешивали. После появления в растворе осадка, интервал времени между каплями увеличивали до 180 секунд. В работах [18, 19] показано, что такой продолжительности интенсивного перемешивания раствора достаточно для достижения равновесия. Обработку результатов эксперимента осуществляли при помощи программного продукта «EQ-5», разработанного на основе вышеизложенной методологии построения моделей гетерогенных систем $M^{2+}-H_2O$ –реагенты. Данная программа позволяет описать экспериментальные данные $n = f(pH)$ и выявить соединения, которые могут образовываться в зависимости от рН среды, а также построить зависимость мольных долей этих соединений α от рН. Значения n рассчитывали по формуле:

$$n = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{C_M \cdot V_M}$$

где C_M и V_M – исходные концентрация соли металла и объем его раствора, соответственно.

Результаты и обсуждение

С использованием указанных выше условий растворимости, уравнений материального баланса, вычисленных эффективных констант проведен расчет долей соединений, остаточной концентрации и криевых потенциометрического титрования с учетом образования твердых фаз и областей перекрывания последних.

Модель равновесных состояний в присутствии гетерогенных фаз используется для изучения изменений в системе в зависимости от величины pH. Представленные на рисунках 1–3 экспериментальные зависимости функции образования n от pH и соответствующие им расчетные зависимости наглядно демонстрируют достоверность модели равновесий и значений вычисленных констант. Следует отметить, что многие константы в справочной литературе отсутствуют, особенно в случае высоких значениях концентраций солей металлов.

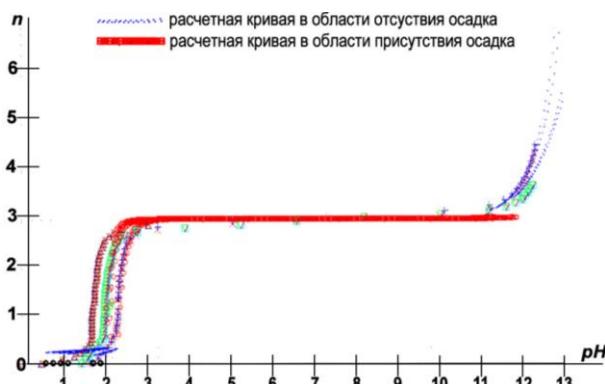


Рис. 1 – Экспериментальные и расчетные зависимости функции образования по гидроксильону от pH по данным потенциометрического титрования систем $FeCl_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$. Данные представлены для систем с исходными концентрациями $Fe(III)$, моль/л: 0.100; 0.500; 1.00 при температуре 25°C

Fig. 1 – Experimental and calculated dependencies of the hydroxyl ion formation function on pH based on potentiometric titration data for $FeCl_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ systems. The data are presented for systems with initial $Fe(III)$ concentrations, mol/L: 0.100; 0.500; 1.00 at a temperature of 25°C

На рисунках 1–3 представлены кривые титрования, а также экспериментальная и расчетные зависимости систем $FeCl_2$, $FeCl_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ при разных значениях концентрации солей железа. Как видно из рисунков, экспериментальная кривая хорошо соглашается с расчетной зависимостью. Кривые потенциометрического титрования в координатах $n = f(pH)$, качественно описываются ступенями, имеющей начало и плато, количеством ступеней, которые наблюдаются при переходе одной твердой фазы в другую, и конечной частью кривой. На расчетной

кривой $\alpha = f(pH)$ можно наблюдать мелкие и более крупные участки линий, причем первые характеризуют pH области образования соединений в растворе, а вторые – твердых фаз. Между значениями констант, полученными в данной работе и значениями констант, приведенными в справочной литературе, имеется существенное различие. Это можно объяснить, как различными экспериментальными условиями при проведении исследований, так и кинетической инертностью реакций образования полиядерных комплексов металлов. Следует отметить, что неоднозначное описание комплексообразования в растворах ионов металлов также связано с тем, что большая часть исследований не учитывает образование полиядерных гидроксокомплексов, а описание и объяснение эксперимента осуществляется с учетом набора моноядерных форм. При этом следует отметить, что при исследовании равновесий, несмотря на применение комплекс информативных методов, авторы описывают систему в узком диапазоне концентраций базовых компонентов. Так, например, авторы исследования системы $Cu(I, II)\text{--NH}_4\text{Cl--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ [27], получив данные методами вольтамперметрии, УФ-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и описав их математической моделью, заложенной в программном продукте «MEDUSA», пришли к выводу о существовании, помимо аммиакатных, тройных гетеролигандных комплексов, но при этом в условиях образования показаны лишь моноядерные комплексы.

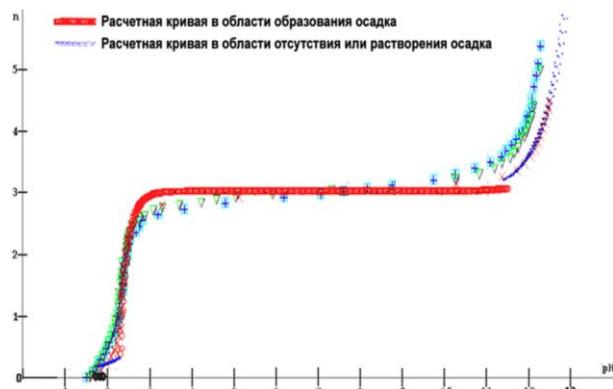


Рис. 2 – Экспериментальные и расчетные зависимости функции образования по гидроксильону от pH по данным потенциометрического титрования систем $FeCl_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$. Данные представлены для нескольких серий экспериментов с исходной концентрацией $Fe(II)$ 0.100 моль/л с варьированием исходной концентрации щелочного агента в диапазоне 0.150–0.280 моль/л при температуре 25°C

Fig. 2 – Experimental and calculated dependencies of the hydroxyl ion formation function on pH based on potentiometric titration data for $FeCl_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ systems. The data are presented for several series of experiments with an initial $Fe(II)$ concentration of 0.100 mol/L, varying the initial concentration of the alkali agent in the range 0.150–0.280 mol/L at a temperature of 25°C

На рисунке 2 представлены зависимости для системы $\text{FeCl}_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, полученные при концентрации FeCl_2 0.1000 моль/л. Экспериментальная кривая в данном случае хорошо коррелирует с расчетной при содержании в системе соединений, указанных на рисунке и соответствующих значений констант равновесий. Можно сделать заключение, что в системе $\text{FeCl}_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ в значимых концентрациях присутствуют, как моноядерные, так и полиядерные соединения и осадки.

На рисунке 3 представлена сумма экспериментальных кривых систем $\text{FeCl}_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ и $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, а также экспериментальная зависимость системы FeCl_2 , FeCl_3 – $\text{H}_2\text{O--OH}^-$, построенная по данным потенциометрического титрования. В отличие от индивидуальных систем $\text{FeCl}_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ и FeCl_3 – $\text{H}_2\text{O--OH}^-$, в смешанных системах FeCl_2 , FeCl_3 – $\text{H}_2\text{O--OH}^-$ показателем образования новых соединений является сдвиг кривых смешанной системы относительно кривых, полученных простой суммой данных титрования растворов отдельных ионов металлов. Наблюдаемые явления имели место и при исследовании растворов Zr (IV), Al (III) [28, 29].

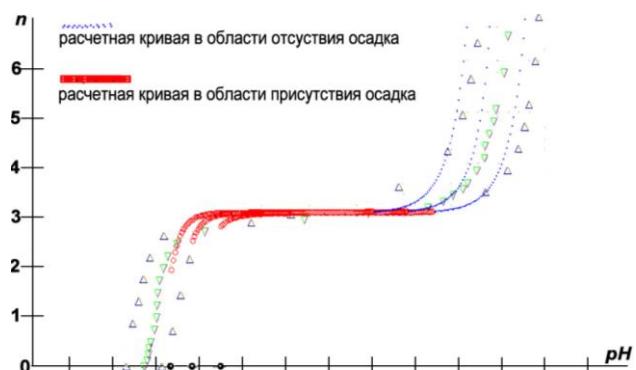


Рис. 3 – Экспериментальные и расчетные зависимости функции образования по гидроксилиону от pH по данным потенциометрического титрования систем FeCl_2 , FeCl_3 – $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$. Данные представлены для систем с исходными концентрациями Fe(III) , моль/л: 0.000050; 0.00050; 0.0010 при температуре 25°C

Fig. 3 – Experimental and calculated dependencies of the hydroxyl ion formation function on pH based on potentiometric titration data for FeCl_2 , $\text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ systems. The data are presented for systems with initial Fe(III) concentrations, mol/L: 0.000050; 0.00050; 0.0010 at a temperature of 25°C

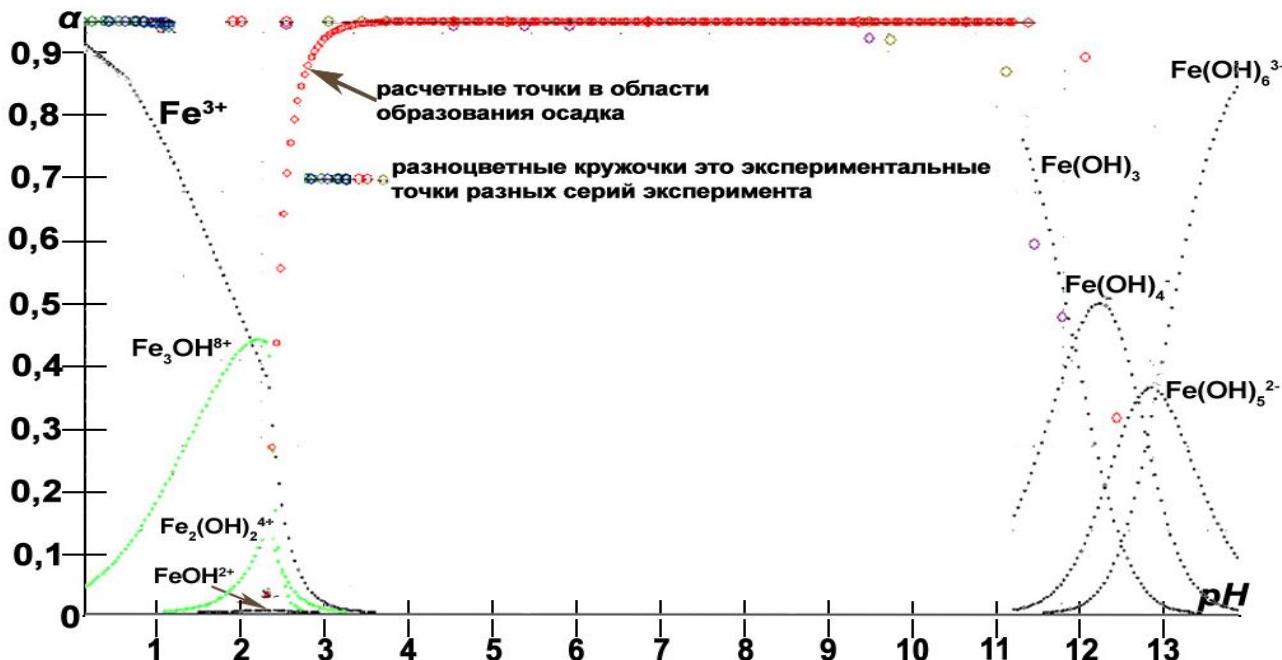


Рис. 4 – Экспериментальные и расчетные кривые остаточной концентрации системы $\text{Fe(III)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$
Fig. 4 – Experimental and calculated curves of the residual concentration of the $\text{Fe(III)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ system

Анализ экспериментальных данных позволил представить картину равновесий в системах $\text{FeCl}_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ (рис. 4-6). На рисунке 4. представлены экспериментальные кривые остаточной концентрации системы $\text{Fe(III)} - \text{H}_2\text{O--OH}^-$ и расчетные кривые мольных долей соединений. На рис. 5. показана расчетная кривая мольных долей соединений системы $\text{Fe(II)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$. Расчетная кривая мольных долей соединений

системы $\text{Ba(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ представлена на рис. 6. [значения констант в данном случае взяты из «Справочника по аналитической химии» Лурье Ю.Ю.].

Результаты расчетов констант равновесий исследуемых систем сведены в таблицу 1. Значения констант представлены в виде соответствующих показателей.

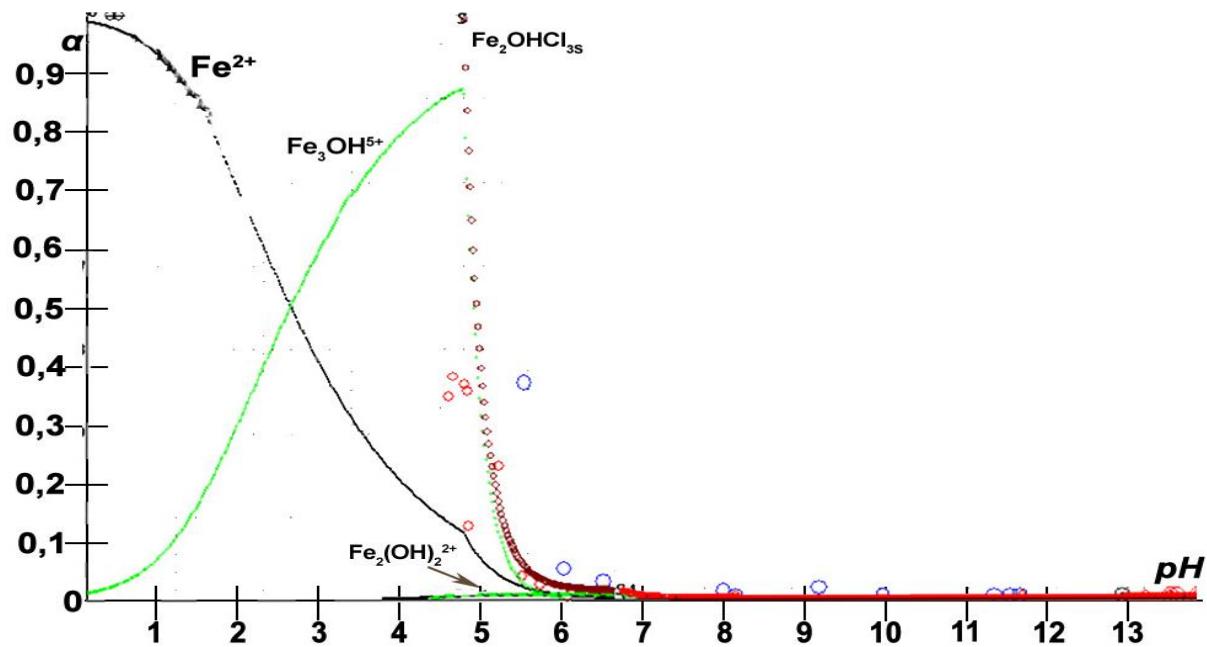


Рис. 5 – Расчетная кривая мольных долей α соединений системы $\text{Fe(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$

Fig. 5 – Calculated curve of molar fractions α of compounds in the $\text{Fe(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ system

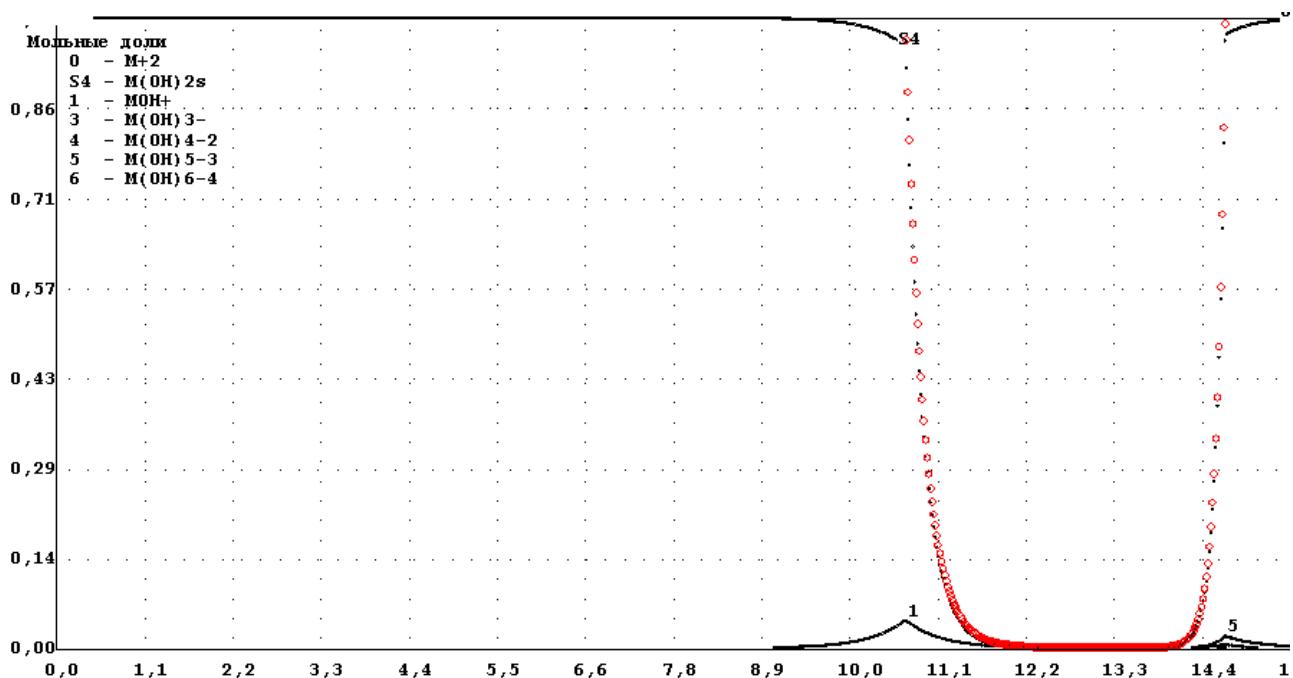


Рис. 6 – Расчетная кривая мольных долей α соединений системы $\text{Ba(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$

Fig. 6 – Calculated curve of molar fractions α of compounds in the $\text{Ba(II)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ system

Таблица 1 - Значения констант равновесий и их обозначения для систем $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ Table 1 - Equilibrium constant values and their designations for $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ systems

Обозначение константы согласно индексации	Fe(II)	Ba(II)		
	Расшифровка константы	Значение константы в виде $-\lg K$	Расшифровка константы	Значение константы в виде $-\lg K$
pK1	$[\text{FeOH}^+]/[\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$	9,71	$[\text{BaOH}^+]/[\text{Ba}^{2+}]/[\text{OH}^-]$	2,00
pK2	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]/[\text{FeOH}^+]/[\text{OH}^-]$	8,62	$[\text{Ba}(\text{OH})_2]/[\text{BaOH}^+]/[\text{OH}^-]$	1,00
pK2B0XB1	$[\text{Fe}_2\text{OH}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]^2/[\text{FeOH}^+]$	4,39	$[\text{Ba}_2\text{OH}^{3+}]/[\text{Ba}^{2+}]^2/[\text{BaOH}^+]$	0,30
pKB1XB1	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}]/[\text{FeOH}^+]^2$	4,66	$[\text{Ba}_2(\text{OH})_2^{2+}]/[\text{BaOH}^+]^2$	-2,00
pK2B1X2B2	$[\text{Fe}_4(\text{OH})_6^{2+}]/[\text{FeOH}^+]^2/[\text{Fe}(\text{OH})_2]^2$	7,23	$[\text{Ba}_4(\text{OH})_6^{2+}]/[\text{BaOH}^+]^2/[\text{Ba}(\text{OH})_2]^2$	-7,00
pK2B0XB1s	$[\text{Fe}^{2+}]^3 \cdot [\text{OH}^-]$	3,80	$[\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{OH}^-]$	3,00
pKB1XB1s	$[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2$	3,85	$[\text{Ba}^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2$	3,00
pK2B1X2B2s	$[\text{Fe}^{2+}]^4 \cdot [\text{OH}^-]^6$	-11,65	$[\text{Ba}^{2+}]^4 \cdot [\text{OH}^-]^6$	5,00
pK3	$[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]/[\text{Fe}(\text{OH})_2]/[\text{OH}^-]$	8,11	$[\text{Ba}(\text{OH})_3^-]/[\text{Ba}(\text{OH})_2]/[\text{OH}^-]$	0,10
pK4	$[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]/[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]/[\text{OH}^-]$	2,02	$[\text{Ba}(\text{OH})_4^{2-}]/[\text{Ba}(\text{OH})_3^-]/[\text{OH}^-]$	0,02
pK5	$[\text{Fe}(\text{OH})_5^{3-}]/[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]/[\text{OH}^-]$	1,25	$[\text{Ba}(\text{OH})_5^{3-}]/[\text{Ba}(\text{OH})_4^{2-}]/[\text{OH}^-]$	-0,20
pK6	$[\text{Fe}(\text{OH})_6^{4-}]/[\text{Fe}(\text{OH})_5^{3-}]/[\text{OH}^-]$	1,02	$[\text{Ba}(\text{OH})_6^{4-}]/[\text{Ba}(\text{OH})_5^{3-}]/[\text{OH}^-]$	1,02
pKB3DWs	Интермедиат $[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]$ (17)	14,92	Интермедиат $[\text{Ba}(\text{OH})_3^-]$ (17)	4,00
pKB4DWs	Интермедиат $[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]$ (17)	11,10	Интермедиат $[\text{Ba}(\text{OH})_4^{2-}]$ (17)	11,00
pK2s	Молекулярная растворимость $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$	-6,45	Молекулярная растворимость $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$	-5,50
pKP4B3	$[[\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}^{4-}]]/[\text{Fe}^{2+}]^4/[\text{OH}^-]^{12}$	-10,10	$[[\text{Ba}_4(\text{OH})_{12}^{4-}]]/[\text{Ba}^{2+}]^4/[\text{OH}^-]^{12}$	-7,00

- Буквы в индексе означают: Р – полиядерное соединение, О – оксид или оксогидроксид; с – соединение в виде осадка, X – присоединение, D – удаление, W – H_2O , цифра – число базисных частиц.

Заключение

На основе изложенных выше представлений апробирована математическая модель систем $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$, $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ и $\text{Ba(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ с учетом образования твердых фаз. Математическая модель гетерогенной системы позволяет по данным эксперимента при широком интервале значений исходных параметров вычислять значения констант равновесий; прогнозировать стехиометрию соединений, присутствующих в растворе и в виде твердых фаз. Рассчитанные кривые базируются на константах, взятых из литературных источников или полученных на основе данных эксперимента. Соедине-

ния в растворе отображены маленькими кружочками, а присутствующие в виде осадков – большими кружками. Сопоставляя экспериментальные и расчетные зависимости $n=f(\text{pH})$ и $\alpha=f(\text{pH})$ в исследуемых системах можно сделать заключение о наиболее вероятном диапазоне значений pH , при котором возможно формирование осадка гидроксо- или оксогидроксосоединений, являющихся предшественниками соответствующих оксидов.

Таким образом, владея информацией о существовании тех или иных соединений в растворе или в виде осадка в зависимости от pH можно целена-

правленно синтезировать прекурсоры оксидов, в том числе, и сложных оксидов.

Литература

- V. Tolstoy, M. Kaneva, N. Fedotova, A. Levshakova, *Ceram. Int.*, **46**, 12, 20122-20128 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.087.
- A.V. Laptenkova, V.P. Tolstoy, A.A. Selyutin, *AIP Conf. Proc.*, **2064**, 1, 030008-1-03008-8 (2019) DOI: 10.1063/1.5087670.
- S.S. Ermakov, K.G. Nikolaev, V.P. Tolstoy // *Russ. Chem. Rev.*, **85**, 8, 880-900 (2016) DOI: 10.1070/RCR4605.
- N.A. Chufarova, K.K. Lyahova, F.S. Stumf, L. N. Maskaeva, V.F. Markov, *AIP Conf. Proc.*, **2063**, 040013-1-040013-5 (2019) DOI: 10.1063/1.5087345.
- V.M. Yurk, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, A.V. Bel'tseva, A.A. Uritskaya, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **94**, 12, 2435-2440 (2020) DOI: 10.1134/S0036024420120341.
- N.A. Chufarova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **94**, 12, 2413-2420 (2020) DOI: 10.1134/S0036024420120079.
- G.Y. Huang, N.M. Abdul-Jabbar, B.D. Wirth, *Acta Mater.*, **71**, 349-369 (2014) DOI: 10.1016/j.actamat.2014.03.010.
- G.-Y. Huang, N.M. Abdul-Jabbar, B.D. Wirth, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **25**, 22, Article 225503 (2013) DOI: 10.1088/0953-8984/25/22/225503.
- C.E.M Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, S.M. de Souza, P.S. Pizani, *Sol. State Commun.*, **142**, 5, 270-275 (2007) DOI: 10.1016/j.ssc.2007.02.029.
- T. Okamoto, M. Konagai, N. Kojima, A. Yamada, K. Takahashi, Y. Nakamura, O. Nittono, *J. Electron. Mater.*, **22**, 2, 229-232 (1993) DOI: 10.1007/BF02665031.
- K. George, C.H. de Groot, C. Gurnani, A.L. Hector, R. Huang, M. Jura, W. Levason, G. Reid, *Chem. Mater.*, **25**, 9, 1829-1836 (2013) DOI: 10.1021/cm400382j.
- T.L. Ng, N. Maung, G. Fan, I.B. Poole, J.O. Williams, A.C. Wright, D.F. Foster, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Vap. Deposition*, **2**, 5, 185-189 (1996) DOI: 10.1002/cvde.19960020507.
- M.A. Afifi, A.E. Bekheet, H.T. El-Shair, I.T. Zedan, *Physica B: Condensed Matter.*, **325**, 308-318 (2003) DOI: 10.1016/S0921-4526(02)01544-2.
- L.A. Kochergina, E.L. Ratkova, G.G. Gorboletova, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **81**, 4, 549-555 (2007) DOI: 10.1134/S0036024407040085.
- G.G. Gorboletova, L.A. Kochergina, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **81**, 7, 1082-1087 (2007) DOI: 10.1134/S0036024407070138.
- R.A. Yusupov, S.A. Bakhteev, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **83**, 12, 2188-2190 (2009) DOI: 10.1134/S0036024409120346.
- R.A. Yusupov, S.A. Bakhteev, S.G. Smerdova, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **84**, 7, 1263-1265 (2010) DOI: 10.1134/S0036024410070320.
- A.A. Khalilova, A.S. Mal'tsev, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, Z.T. Dinh, E.A. Fedorova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **93**, 5, 845-850 (2019) DOI: 10.1134/S0036024419050182.
- Z.T. Dinh, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **88**, 6, 927-931 (2014) DOI: 10.1134/S0036024414060107.
- E.A. Fedorova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **92**, 12, 2575-2582 (2018) DOI: 10.1134/S0036024418120117.
- E.A. Fedorova, S.A. Bakhteev, L.N. Maskaeva, R.A. Yusupov, V.F. Markov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **90**, 6, 1274-1279 (2016) DOI: 10.1134/S0036024416060078.
- V.F. Markov, R.A. Yusupov, S.A. Bakhteev, E.A. Sitenkova, A.T. Suleimanov, K.A. Karpov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **94**, 12, 2459-2466 (2020) DOI: 10.1134/S0036024420120171.
- E.A. Fedorova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, Z.T. Dinh, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **93**, 5, 970-975 (2019) DOI: 10.1134/S0036024419050091.
- B.A. Mahmood, S.A. Bakhteev, M.A. Mohaisen A.S. Maltsev, Z.T. Dinh, R.A. Yusupov, *Ann Trop Med & Public Health*, **23**, 13, Article 231353 (2020) DOI: 10.36295/ASRO.2020.231353.
- R.A. Yusupov, S.A. Bakhteev, *AIP Conf. Proc.*, **2388**, 1, Article 020041 (2021) DOI: 10.1063/5.0070026.
- S.S. Tulenin, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **87**, 10, 1771-1777 (2013) DOI: 10.1134/S003602441310018X.
- J. Vazquez-Arenas, I. Lazaro, R. Cruz // *Electrochim. Acta*, **52**, 6106-6117 (2007) DOI: 10.1016/j.electacta.2007.03.062.
- E.V. Petrova, A.F. Dresvyannikov, M. Ahmadi Daryakenari, A.I. Khairullina, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **90**, 5, 1021-1026 (2016) DOI: 10.1134/S0036024416050241.
- I.D. Sorokina, A.F. Dresvyannikov, R.A. Yusupov, F.V. Devyatov, *Russ. J. Appl. Chem.*, **83**, 4, 593-597 (2010) DOI: 10.1134/S1070427210040038.

References

- V. Tolstoy, M. Kaneva, N. Fedotova, A. Levshakova, *Ceram. Int.*, **46**, 12, 20122-20128 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.087.
- A.V. Laptenkova, V.P. Tolstoy, A.A. Selyutin, *AIP Conf. Proc.*, **2064**, 1, 030008-1-03008-8 (2019) DOI: 10.1063/1.5087670.
- S.S. Ermakov, K.G. Nikolaev, V.P. Tolstoy // *Russ. Chem. Rev.*, **85**, 8, 880-900 (2016) DOI: 10.1070/RCR4605.
- N.A. Chufarova, K.K. Lyahova, F.S. Stumf, L. N. Maskaeva, V.F. Markov, *AIP Conf. Proc.*, **2063**, 040013-1-040013-5 (2019) DOI: 10.1063/1.5087345.
- V.M. Yurk, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, A.V. Bel'tseva, A.A. Uritskaya, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **94**, 12, 2435-2440 (2020) DOI: 10.1134/S0036024420120341.
- N.A. Chufarova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **94**, 12, 2413-2420 (2020) DOI: 10.1134/S0036024420120079.
- G.Y. Huang, N.M. Abdul-Jabbar, B.D. Wirth, *Acta Mater.*, **71**, 349-369 (2014) DOI: 10.1016/j.actamat.2014.03.010.
- G.-Y. Huang, N.M. Abdul-Jabbar, B.D. Wirth, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **25**, 22, Article 225503 (2013) DOI: 10.1088/0953-8984/25/22/225503.
- C.E.M Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, S.M. de Souza, P.S. Pizani, *Sol. State Commun.*, **142**, 5, 270-275 (2007) DOI: 10.1016/j.ssc.2007.02.029.
- T. Okamoto, M. Konagai, N. Kojima, A. Yamada, K. Takahashi, Y. Nakamura, O. Nittono, *J. Electron. Mater.*, **22**, 2, 229-232 (1993) DOI: 10.1007/BF02665031.
- K. George, C.H. de Groot, C. Gurnani, A.L. Hector, R. Huang, M. Jura, W. Levason, G. Reid, *Chem. Mater.*, **25**, 9, 1829-1836 (2013) DOI: 10.1021/cm400382j.
- T.L. Ng, N. Maung, G. Fan, I.B. Poole, J.O. Williams, A.C. Wright, D.F. Foster, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Vap. Deposition*, **2**, 5, 185-189 (1996) DOI: 10.1002/cvde.19960020507.
- M.A. Afifi, A.E. Bekheet, H.T. El-Shair, I.T. Zedan, *Physica B: Condensed Matter.*, **325**, 308-318 (2003) DOI: 10.1016/S0921-4526(02)01544-2.
- L.A. Kochergina, E.L. Ratkova, G.G. Gorboletova, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **81**, 4, 549-555 (2007) DOI: 10.1134/S0036024407040085.
- G.G. Gorboletova, L.A. Kochergina, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **81**, 7, 1082-1087 (2007) DOI: 10.1134/S0036024407070138.

16. R.A. Yusupov, S.A. Bakhteev, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **83**, 12, 2188-2190 (2009) DOI: 10.1134/S0036024409120346.
17. R.A. Yusupov, S.A. Bakhteev, S.G. Smerdova, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **84**, 7, 1263-1265 (2010) DOI: 10.1134/S0036024410070320.
18. A.A. Khalilova, A.S. Mal'tsev, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, Z.T. Dinh, E.A. Fedorova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **93**, 5, 845-850 (2019) DOI: 10.1134/S0036024419050182.
19. Z.T. Dinh, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **88**, 6, 927-931 (2014) DOI: 10.1134/S0036024414060107.
20. E.A. Fedorova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **92**, 12, 2575-2582 (2018) DOI: 10.1134/S0036024418120117.
21. E.A. Fedorova, S.A. Bakhteev, L.N. Maskaeva, R.A. Yusupov, V.F. Markov, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **90**, 6, 1274-1279 (2016) DOI: 10.1134/S0036024416060078.
22. V.F. Markov, R.A. Yusupov, S.A. Bakhteev, E.A. Sitenkova, A.T. Suleimanov, K.A. Karpov, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **94**, 12, 2459-2466 (2020) DOI: 10.1134/S0036024420120171.
23. E.A. Fedorova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, Z.T. Dinh, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **93**, 5, 970-975 (2019) DOI: 10.1134/S0036024419050091.
24. B.A. Mahmood, S.A. Bakhteev, M.A. Mohaisen A.S. Maltsev, Z.T. Dinh, R.A. Yusupov, *Ann Trop Med & Public Health*, **23**, 13, Article 231353 (2020) DOI: 10.36295/ASRO.2020.231353.
25. R.A. Yusupov, S.A. Bakhteev, *AIP Conf. Proc.*, **2388**, 1, Article 020041 (2021) DOI: 10.1063/5.0070026.
26. S.S. Tulenin, S.A. Bakhteev, R.A. Yusupov, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **87**, 10, 1771-1777 (2013) DOI: 10.1134/S003602441310018X.
27. J. Vazquez-Arenas, I. Lazaro, R. Cruz // *Electrochim. Acta.*, **52**, 6106-6117 (2007) DOI: 10.1016/j.electacta.2007.03.062.
28. E.V. Petrova, A.F. Dresvyannikov, M. Ahmadi Daryakenari, A.I. Khairullina, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, **90**, 5, 1021-1026 (2016) DOI: 10.1134/S0036024416050241.
29. I.D. Sorokina, A.F. Dresvyannikov, R.A. Yusupov, F.V. Devyatov, *Russ. J. Appl. Chem.*, **83**, 4, 593-597 (2010) DOI: 10.1134/S1070427210040038.

© А. Э. Мухамадеев – аспирант, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, m.artur_98@mail.ru; С. А. Бахтеев – кандидат химических наук, доцент кафедры Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК), КНИТУ, said-bah@yandex.ru; Р. А. Юсупов – д-р химических наук, профессор кафедры АХСМК, КНИТУ, yusupovraf@yandex.ru; А. Ф. Дресвянников – д-р хим. наук, профессор кафедры АХСМК, КНИТУ, a.dresvyannikov@mail.ru

© A. E. Mukhamadeev – PhD-student, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, m.artur_98@mail.ru; S. A. Bakhteev – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (ACCQM), KNRTU, said-bah@yandex.ru; R. A. Yusupov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the ACCQM department, KNRTU, yusupovraf@yandex.ru; A. F. Dresvyannikov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, the ACCQM department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 12.09.25.
Дата принятия рукописи в печать – 12.10.25.