

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСАЛАТОВ ВИСМУТА(III), ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. Е. В. Тимакова<sup>1,2,\*</sup>, Т. Е. Тимакова<sup>1,2</sup>, Л. И. Афонина<sup>1,2</sup>, Н. В. Булина<sup>1</sup>,  
А. И. Титков<sup>1</sup>, К. Б. Герасимов<sup>1</sup>, В. А. Володин<sup>3,4</sup>, Ю. М. Юхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,  
ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630073 Россия

<sup>3</sup> Институт физики полупроводников имени А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, 630090 Россия

<sup>4</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: timakova@solid.nsc.ru

Поступило в редакцию 21 марта 2023 г.

После доработки 4 августа 2023 г.

Принято к печати 7 августа 2023 г.

Получены оксалаты висмута составов  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  осаждением из растворов висмута в хлорной, азотной и хлороводородной кислотах при добавлении щавелевой кислоты. Состав соединений идентифицирован методами рентгенофазового и химического анализов, ИК и КР спектроскопии, термогравиметрии. Показано, что в составе гидратов оксалата висмута(III)  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  катионы висмута координированы атомами кислорода карбоксильных групп оксалат-ионов и молекул воды похожим образом, и состав соединений, с учетом структурных особенностей, описывается общей формулой  $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (x-4)\text{H}_2\text{O}\}_n$ . Определены условия окислительного термолитического разложения  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с получением тетрагональной модификации оксида висмута  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** осаждение, оксалат висмута(III), оксалатные прекурсоры, оксид висмута(III)

**DOI:** 10.31857/S0044460X23090111, **EDN:** WYOGVM

В настоящее время известны оксалаты висмута(III) следующих составов  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 6, 7, 8$  [1–4]. Методом РСА монокристаллов исследованы  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  [1],  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [2, 3] и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [2]. Как и другие координационные полимерные соединения висмута(III), оксалаты представляют интерес в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных и мелкодисперсных висмутсодержащих порошков [5, 6].

Преимуществами оксалатных прекурсоров являются простота их синтеза, вследствие малой растворимости практически всех солей щавелевой

кислоты, а также выделение в процессе термолитического разложения в качестве газообразных продуктов только оксидов углерода и воды [7, 8]. Соли висмута и щавелевой кислоты используют для синтеза функциональных оксидных материалов [9, 10], в том числе оксидов висмута различных модификаций [11–15]. Оксалаты висмута и синтезированные из них оксиды, как и другие соединения висмута [16], имеют высокое значение ширины запрещенной зоны и перспективны для использования в качестве катализаторов фотохимических процессов в видимом световом диапазоне [11–15, 17–20], а также в оптоэлектронных и электрохимических устройствах [15, 20].

Оксалаты висмута в основном получают методами осаждения из висмутсодержащих азотнокислых растворов добавлением щавелевой кислоты или ее солей щелочных металлов. Составы осаждаемых продуктов чувствительны к условиям синтеза (рН среды, молярному соотношению оксалат-ионов и висмута(III) в водной фазе и температуре), что в ряде случаев приводит к образованию смесей нескольких соединений. Так, при комнатной температуре из водного раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при добавлении щавелевой кислоты получена смесь кристаллов  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [2]. Монофазный продукт  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  предлагается получать нагреванием выше  $75^\circ\text{C}$  в течение 1 ч смеси, полученной добавлением избытка щавелевой кислоты (0.3 М.) к водному раствору среднего нитрата висмута (0.2 М.), при строгом соблюдении значений рН ( $< 1.0$ ) [3, 4]. Условия получения  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в виде индивидуального соединения в современной литературе не представлены.

Соединения  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ , часто используемые в качестве прекурсоров для синтеза нанодисперсных и мелкокристаллических оксидов висмута [13, 15, 19, 21], получают также в процессах осаждения из азотнокислых растворов висмута при соблюдении режима рН и необходимого соотношения реагентов. Так, согласно работам [4, 21], при комнатной температуре и рН  $< 0.5$  при избытке в растворе щавелевой кислоты осаждается  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а при избытке в растворе висмута и  $2 < \text{pH} < 3$  образуется  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ , который можно получить и в гидротермальных условиях [13, 15, 20].

Отметим, что практически во всех проанализированных литературных источниках в качестве исходного реагента, содержащего висмут, используется средний нитрат состава  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , процесс получения которого сложен и многостадийен. Он включает в себя гидролитическую переработку азотнокислого раствора висмута с получением промежуточного продукта  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при последующей обработке которого 13 М азотной кислотой кристаллизуется  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [22]. Комплексных исследований по непосредственному осаждению оксалатов висмута различных составов из висмутсодержащих растворов

минеральных кислот при варьировании условий проведения процесса не проводилось.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния концентрации оксалат-ионов, кислотности среды и температуры процесса на составы продуктов, образующихся при осаждении висмута из растворов минеральных кислот при добавлении к ним щавелевой кислоты, а также данные физико-химических анализов полученных соединений. Выбор хлорнокислых растворов обусловлен возможностью их использования в качестве модельных систем для изучения составов осаждаемых соединений висмута, поскольку при их разбавлении водой не происходит образования основных солей висмута с перхлорат-ионами, загрязняющими продукты осаждения. Актуальность исследований процессов осаждения из азотнокислых растворов определяется их использованием в качестве технологических растворов при производстве соединений висмута, а растворов в хлороводородной кислоте – в гидрометаллургии висмута.

Нами получены оксалаты висмута известных составов  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  (соединение 1),  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 6$  (2), 7 (3), 8 (4), для которых точно определены условия количественного осаждения в виде индивидуальных соединений из растворов минеральных кислот (молярные соотношения  $n = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/n(\text{Bi}^{3+})$  и температура). Результаты исследований представлены в табл. 1. Фазовый анализ твердых продуктов осаждения выполнен методом РФА.

Отметим, что октагидрат оксалата висмута состава  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  получали ранее только в смеси с  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [2]. В проведенных нами исследованиях установлено, что оксалат состава  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  осаждается из азотнокислых растворов при температуре процесса  $80^\circ\text{C}$  и  $n = 2$ , кислотность раствора 1.2 М. При увеличении  $n$  до 3 в этих же условиях продукт осаждения представляет собой смесь  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Однако при  $n = 2$  увеличение кислотности раствора путем введения дополнительного количества  $\text{HNO}_3$  до 2 М. при  $80^\circ\text{C}$  и 3 М. при  $60^\circ\text{C}$  стабилизирует фазу  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, избыток оксалат-ионов в системе способствует образованию  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а повышение кислотности раствора – образованию  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Из хлор-

**Таблица 1.** Условия получения оксалатов висмута(III)

| Соединение                                                                       | HClO <sub>4</sub> |                | HNO <sub>3</sub> |              | HCl           |          |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------|------------------|--------------|---------------|----------|
|                                                                                  | <i>t</i> , °C     | <i>n</i>       | <i>t</i> , °C    | <i>n</i>     | <i>t</i> , °C | <i>n</i> |
| BiOH(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )                                             | 25–80             | 0.25–1.0       | 30–80            | 1.0–1.1      | –             | –        |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 80                | ≥ 7            | 60; 80           | ≥ 6.0; ≥ 4.0 | 80            | 1.0–5.0  |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 25–40; 60         | 1.5–5.0; ≥ 3.0 | 25–50            | 1.5–5.0      | 25            | 1.0–5.0  |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O | –                 | –              | 80               | 2.0          | 60            | 1.0–5.0  |

**Таблица 2.** Параметры решетки оксалатов висмута(III), полученных осаждением из азотнокислых растворов

| Параметр                  | BiOH(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) |                | Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O | Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O |
|---------------------------|--------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
|                           | 40°C                                 | 80°C           | 60°C                                                                             | 25°C                                                                             | 80°C                                                                             |
|                           | <i>n</i> = 1.0                       | <i>n</i> = 1.0 | <i>n</i> = 6.0                                                                   | <i>n</i> = 1.5                                                                   | <i>n</i> = 2.0                                                                   |
| Сингония                  | Орторомбическая                      |                | Моноклинная                                                                      | Гексагональная                                                                   | Триклинная                                                                       |
| Пространственная группа   | <i>Pnma</i>                          |                | <i>P2<sub>1</sub>/c</i>                                                          | <i>P6<sub>1</sub></i>                                                            | <i>P1̄</i>                                                                       |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup> | 415.40(2)                            | 415.06(8)      | 809.21(1)                                                                        | 1252.91(1)                                                                       | 880.33(1)                                                                        |
| <i>a</i> , Å              | 6.0786(3)                            | 6.0801(9)      | 9.7764(8)                                                                        | 9.9392(3)                                                                        | 9.1923(6)                                                                        |
| <i>b</i> , Å              | 11.4443(5)                           | 11.4399(15)    | 8.2103(5)                                                                        | 9.9392(3)                                                                        | 9.4506(6)                                                                        |
| <i>c</i> , Å              | 5.9713(3)                            | 5.9671(8)      | 10.2260(7)                                                                       | 14.644(8)                                                                        | 11.1788(6)                                                                       |
| α, град                   | 90                                   | 90             | 90                                                                               | 90                                                                               | 101.106(4)                                                                       |
| β, град                   | 90                                   | 90             | 99.645(6)                                                                        | 90                                                                               | 101.786(4)                                                                       |
| γ, град                   | 90                                   | 90             | 90                                                                               | 120                                                                              | 106.168(4)                                                                       |

нокислых растворов осаждение октагидрата оксалата висмута не наблюдается.

Из растворов висмута в хлороводородной кислоте при значениях *n* < 1.0, согласно данным РФА, продуктом осаждения является оксохлорид висмута состава BiOCl (ICDD 010-85-0861). Основным оксалат висмута BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) в этих условиях не осаждается. При *n* > 1.5 в зависимости от температуры процесса осаждаются гидраты оксалата висмута различного состава. Степень извлечения висмута в осадок зависит в этом случае от *n* и изменяется от 50.0 до 99.1%, достигая количественных значений при значительном избытке оксалат-ионов (*n* > 4), в то время как при осаждении из хлорнокислых и азотнокислых растворов степень извлечения висмута 99.9% достигается при стехиометрическом соотношении исходных веществ.

Условиям осаждения BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) из азотнокислых растворов соответствует узкая область стехи-

ометрических соотношений *n* = 1.0–1.1 и широкий температурный интервал 30–80°C. Равновесная кислотность растворов в условиях осаждения составляет 0.75–0.80 М. При добавлении раствора аммиака до значения pH 1 возможно получение основного оксалата висмута также и при 25°C.

Результаты по уточнению параметров решетки монофазных образцов, выполненных методом Ритвельда, представлены в табл. 2. Они хорошо согласуются с литературными данными [1–4].

Данные СЭМ позволяют подтвердить морфологическую и гранулометрическую однородность полученных продуктов, а также их зависимость от условий получения (температура, природа минеральной кислоты). Так, образцы основного оксалата висмута BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), осаждаемые из азотнокислых растворов при температуре 40°C, представляют собой хорошо сформированные ромбические призмы длиной 1–2 мкм и шириной

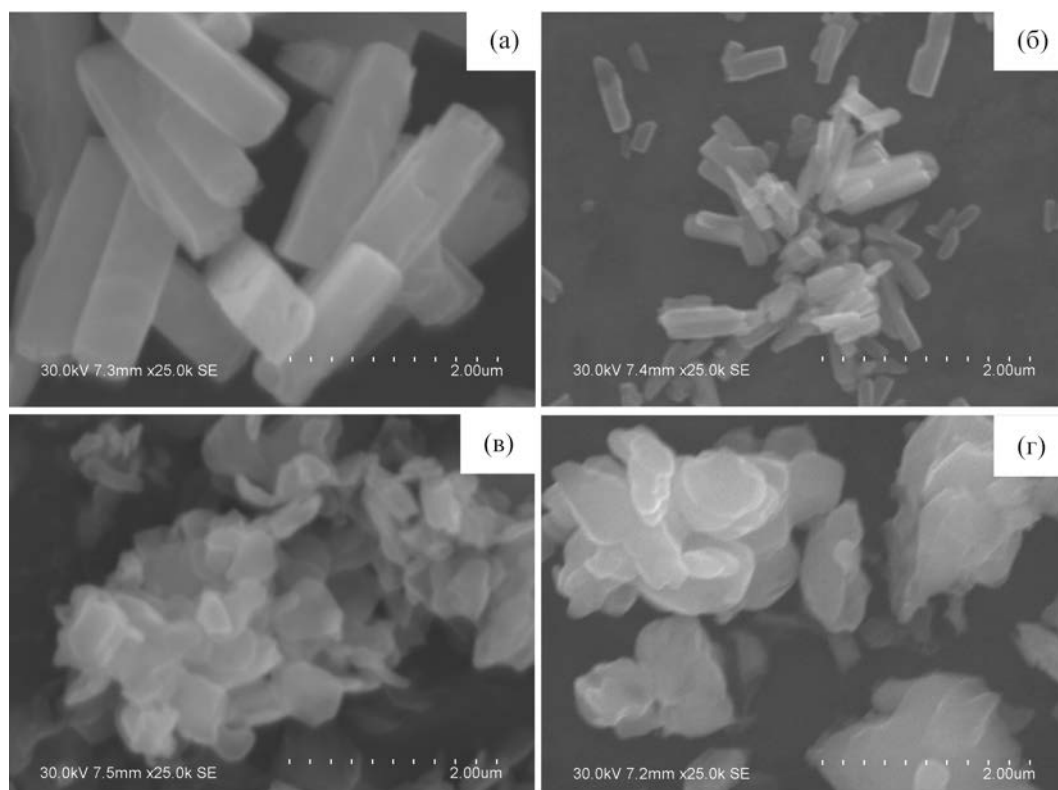


**Рис. 1.** Электронные микрофотографии образцов  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  (а, б) и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (в, г), осаждаемых из азотнокислых растворов. Условия получения:  $n = 1.0$  (а, б), 1.5 (в, г); температура, °C: 25 (в), 40 (а, г), 80 (б).

порядка 0.5 мкм (рис. 1а). Увеличение температуры синтеза до 80°C приводит к изменению их морфологии (рис. 1б): образцы представляют собой плоские пластины длиной 0.5–1 мкм, ширина которых составляет 0.2–0.4 мкм и толщина около 0.05 мкм. Гептагидрат оксалата висмута  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , полученный при температуре 25°C, представляет собой тонкие пластинчатые кристаллы гексагональной формы со средним размером 0.5–1 мкм и толщиной около 0.05 мкм (рис. 1в), при более высокой температуре размер полученных плоских частиц увеличивается до 2 мкм (рис. 1г).

Влияние природы минеральных кислот на морфологию осаждаемых продуктов хорошо прослеживается на образцах гекса- и октагидратов оксалатов висмута. При осаждении из растворов азотной кислоты образцы  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  представляют собой хорошо огранённые ромбовидные кристаллы со средним размером 20–50 мкм (рис. 2а), а в

случае осаждения из растворов хлороводородной кислоты формируются кристаллы больших размеров в виде шестиугольных призм длиной 100–400 мкм и шириной 50–100 мкм (рис. 2б). Образцы  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  осаждаются из растворов азотной кислоты в виде удлиненных призматических кристаллов длиной 10–30 мкм, шириной 5–15 мкм и толщиной 2–10 мкм (рис. 2в). Из растворов хлороводородной кислоты образуются похожие, но более крупные кристаллы  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , длина которых составляет 50–100 мкм, ширина 40–80 мкм и толщина 20–30 мкм (рис. 2г).

Анализ ИК и КР спектров полученных оксалатов висмута подтверждает особенности кристаллического строения исследуемых соединений. Отнесение характеристических полос в ИК и КР спектрах оксалатов висмута (табл. 3) проводили на основании литературных данных для дигидрата щавелевой кислоты [23] и оксалатов других

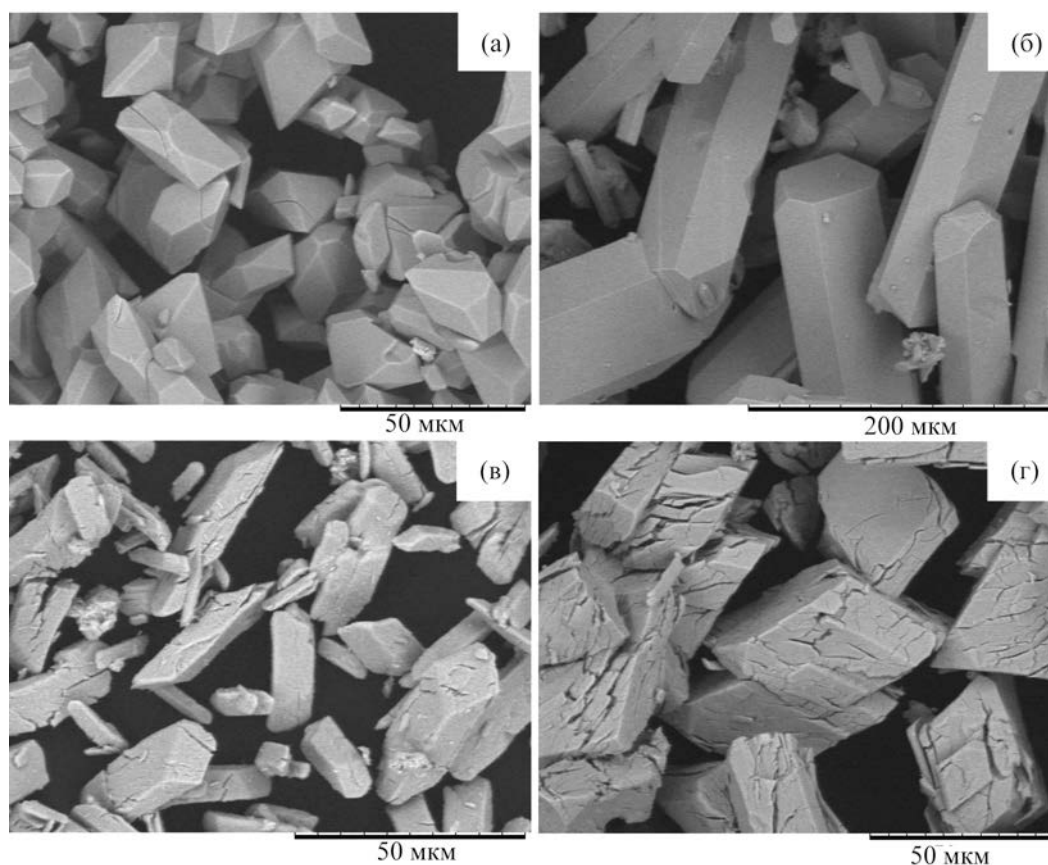


**Рис. 2.** Электронные микрофотографии образцов  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (а, б) и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (в, г), полученных осаждением из азотнокислых (а, в) и солянокислых (б, г) растворов. Условия получения:  $n = 6.0$  (а, б),  $2.0$  (в, г); температура, °С:  $60$  (а, г),  $80$  (б, в).

металлов [24]. Записанные спектры  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  согласуются с литературными данными [3, 4, 25].

В ИК спектрах всех исследованных гидратов оксалата висмута на присутствие в них молекул кристаллизационной воды указывают широкие диффузные полосы с несколькими максимумами в области  $3650\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным  $\nu(\text{OH})$  колебаниям воды, а также полосы плоских деформационных колебаний  $\delta(\text{OH})$  воды при  $1700\text{--}1640\text{ см}^{-1}$  (табл. 3). Наличие большого числа максимумов у полос валентных колебаний ОН-групп молекул воды свидетельствует об их участии в образовании нескольких различных по прочности водородных связей [26]. Так, по данным рентгеноструктурного анализа, гексагидрат оксалата висмута  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  является диги-

дратом тетраакватри-μ-оксалато-дивисмута(III) состава  $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ , а октагидрат оксалата висмута  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  – тетрагидратом тетраакватри-μ-оксалато-дивисмута(III) состава  $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  [2]. В ИК спектре  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (табл. 3, рис. S1, см. Дополнительные материалы) полосы колебаний при  $3583$  и  $3398\text{ см}^{-1}$  можно отнести к молекулам внешнесферной воды, не связанной с катионом висмута (все расстояния между атомами Bi и O больше  $4.3\text{ Å}$  [2] и превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Bi и O [27]). Полосы колебаний с меньшими волновыми числами ( $3250$  и  $2920\text{ см}^{-1}$ ) в этой области следует отнести к молекулам воды, которые координируют катионы висмута и имеют среднее значение межатомных расстояний Bi–O в пределах  $2.4\text{--}2.6\text{ Å}$  [2]. К плоским деформационным колебаниям ОН-групп  $\delta(\text{OH})$  молекул воды

**Таблица 3.** Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в спектрах оксалатов висмута(III)

| Отнесение полос                            |    | Соединение <sup>a</sup> |         |      |              |      |
|--------------------------------------------|----|-------------------------|---------|------|--------------|------|
|                                            |    | 1                       | 2       | 3    | 4            | 5    |
| $\nu(\text{OH})_{\text{воды}}$             | ИК |                         | 3550    | 3550 | 3583         | 3460 |
|                                            |    |                         | 3420    | 3380 | 3398         | 3340 |
|                                            |    |                         | 3240    | 3250 | 3250         | 2920 |
|                                            |    |                         | 2900    | 2920 | 2920         |      |
|                                            | КР |                         |         |      | 3600<br>3400 |      |
| $\nu(\text{OH})_{\text{Bi-OH}}$            | ИК | 3379                    | —       | —    | —            |      |
| $\nu(\text{C=O})$                          | ИК | 1710                    | —       | —    | —            |      |
| $\delta(\text{OH})_{\text{воды}}$          | ИК | —                       | 1681    | 1682 | 1700         | 1675 |
|                                            |    |                         |         |      | 1642         |      |
|                                            | КР | —                       | 1701    | 1694 | 1700         | 1700 |
|                                            | ИК | 1590                    | 1599    | 1595 | 1605         | 1586 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$            | КР | 1603                    | 1610    | 1604 | 1606         | 1603 |
|                                            |    |                         | 1585    |      | 1582         |      |
|                                            | ИК | 1462                    | 1458    | 1456 | 1460         | 1460 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$             |    | 1424                    |         |      |              |      |
|                                            | КР | 1470                    | 1467    | 1470 | 1470         | 1470 |
|                                            | ИК | 1385                    | 1343    | 1390 | 1341         | 1345 |
|                                            |    | 1352                    | 1303    | 1340 | 1300         | 1300 |
| $\nu(\text{C-O})$                          |    | 1296                    |         | 1300 |              |      |
|                                            | КР | 1397                    | 1404    | 1416 | 1405         | 1405 |
|                                            |    |                         |         |      | 1307         |      |
|                                            | ИК | 1097                    | —       | —    | —            | —    |
| $\delta(\text{OH})_{\text{Bi-OH}}$         |    | 1083                    |         |      |              |      |
|                                            | ИК | 906                     | 898     | 910  | 906          | 900  |
|                                            |    |                         |         |      | 866          |      |
|                                            | КР | 904                     | 910     | 906  | 907          | 906  |
| $\delta(\text{COO}^-)$                     |    | 841                     |         | 847  | 851          | 850  |
|                                            | ИК | 793                     | 793     | 793  | 789          | 790  |
|                                            |    |                         |         | 763  |              |      |
|                                            | КР |                         | 793     | 791  | 797          | 791  |
| $\omega(\text{OH})_{\text{воды}}$          | ИК | —                       | 680–540 | 675  | 661          |      |
|                                            |    |                         |         | 591  | 591          |      |
|                                            | КР | 584                     |         |      |              |      |
| $\gamma(\text{COO}^-)$                     | КР | 527                     |         |      |              |      |
|                                            | ИК | 515                     | 510     | 486  | 510          | 503  |
|                                            |    | 457                     | 489     |      | 488          | 480  |
|                                            |    |                         | 440     |      |              | 425  |
| $\nu(\text{Bi-O} \cdots \text{Bi})$        | КР | 500                     | 513     | 514  | 508          | 514  |
|                                            |    | 468                     | 491     | 503  |              | 503  |
|                                            |    | 441                     |         |      |              | 440  |
|                                            |    | 166                     | 141     | 139  | 145          | 126  |
| $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$ |    | 128                     |         |      |              |      |
|                                            |    |                         |         |      |              |      |

<sup>a</sup>  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  (1),  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (4),  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (5).

**Таблица 4.** Данные термического анализа оксалатов висмута(III)

| Соединение                                                                       | Стадия процесса, °С    |                      |                         | Общая потеря массы, % |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------|
|                                                                                  | дегидратация           | окисление/разложение |                         | найдено               | вычислено |
|                                                                                  | минимум<br>эндоэффекта | интервал             | максимум<br>экзоэффекта |                       |           |
| BiOH(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )                                             | —                      | 270–310<br>260–300   | 290<br>280              | 26.5                  | 25.8      |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 130, 140, 190          | 230–250              | 235                     | 41.3                  | 41.0      |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 110, 180               | 230–250              | 240                     | 43.0                  | 42.3      |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O | 60, 90, 130            | 230–250              | 240                     | 43.0                  | 43.6      |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 180                    | 230–250              | 235                     | 37.0                  | 38.2      |

в ИК спектре данного соединения относятся плечо при 1700 см<sup>-1</sup> и один из максимумов сложной составной полосы при 1642 см<sup>-1</sup>, что также свидетельствует о кристаллохимической неэквивалентности молекул воды. В ИК спектре основного оксалата висмута BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) указанные выше полосы не наблюдаются [28], но при этом проявляются полосы валентных ν(OH) и деформационных колебаний гидроксильных групп δ(OH), связанных с катионом висмута (см. табл. 3).

Известно [29], что на основании значений волновых чисел для асимметричных ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) и симметричных ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) валентных колебаний карбоксильных групп в ИК-спектрах и разницы между ними Δν(COO<sup>-</sup>) = ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) – ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>), в соответствии с соотношением Δ (бидентатная хелатная) < Δ (бидентатная мостиковая) < Δ (ионная) < Δ (монодентатная), можно сделать вывод о способе координации карбоксилат-ионов с катионом металла.

Если в качестве нулевого стандарта ковалентности рассматривать оксалат натрия, в ИК-спектре которого асимметричные валентные колебания ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) наблюдаются при 1640 см<sup>-1</sup>, а симметричные ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) при 1340 и 1322 см<sup>-1</sup> [30], то разницу между ними Δν(COO<sup>-</sup>) в диапазоне 300–318 см<sup>-1</sup> можно взять за точку отсчета комплексов с ионным типом связи. Для исследуемых оксалатов висмута разницы Δν(COO<sup>-</sup>) имеют близкие значения не превышающие 145 см<sup>-1</sup> (табл. 3), что в сравнении с величиной для натриевой соли позволяет сделать вывод о бидентатной координации оксалатных групп. Наличие полосы ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) в

спектрах оксалатов висмута при ~1460 см<sup>-1</sup> указывает на то, что оксалат-ионы соединяют атомы висмута, выступая в качестве тетрадентатного (мостикового) лиганда с образованием пятичленных циклов [31], что согласуется с кристаллической структурой рассматриваемых соединений [1–3].

В ИК спектрах кристаллогидратов оксалата висмута наблюдаются широкие полосы средней интенсивности валентных колебаний ν(Bi–O) (табл. 3, рис. S2б–г, см. Дополнительные материалы), данные колебания активны и в спектрах КР соединений, при этом полосы колебаний регистрируются при близких волновых числах. Общая картина колебательных полос в спектрах одинакова, что позволяет предположить идентичные структурные функции групп C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> и подобие кислородного окружения катионов висмута в этих соединениях [25, 32]. В спектрах BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) наблюдается большее число полос (табл. 3, рис. S2а, см. Дополнительные материалы) с отличающимися волновыми числами.

С учетом проведенных спектроскопических исследований и структурных данных для Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O [2, 3], состав Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O можно представить как {[Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O}<sub>п</sub>. Данное предположение подтверждают данные термического анализа.

Процессы дегидратации гидратов оксалата висмута имеют сложный характер и протекают ступенчато (табл. 4, рис. S3, см. Дополнительные материалы). В соответствии с кристаллической

Таблица 5. Данные химического анализа оксалатов висмута(III)

| Соединение                                                                       | Bi <sup>3+</sup> , мас. % |           | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мас. % |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|------------------------------------------------------|-----------|
|                                                                                  | найдено                   | вычислено | найдено                                              | вычислено |
| BiOH(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )                                             | 66.4                      | 66.56     | 28.5                                                 | 28.03     |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 52.7                      | 52.91     | 33.3                                                 | 33.42     |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 51.8                      | 51.73     | 32.6                                                 | 32.67     |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O | 50.5                      | 50.61     | 31.8                                                 | 31.96     |
| Bi <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 55.1                      | 55.44     | 34.5                                                 | 35.01     |

структурой Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O [2, 3], следовало бы ожидать две стадии дегидратации: сначала удаление молекул воды (двух и четырех соответственно), не связанной непосредственно с катионом висмута, а затем оставшихся четырех молекул, координирующих его. Однако, дегидратация гексагидрата оксалата висмута Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (табл. 4, рис. S3а, см. Дополнительные материалы) протекает ступенчато при трех температурах: эндозффекты 130, 140 и 190°C; на кривой ДСК Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (табл. 4, рис. S3в, см. Дополнительные материалы) также наблюдаются три минимума при 60, 90 и 130°C. Согласно данным высокотемпературного *in situ* РФА (рис. S4, см. Дополнительные материалы), на дифрактограммах образцов Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (ICDD-040-12-4421), выдержанных при температурах 120, 140°C в течение 15 мин, наблюдается уширение рефлексов исходного соединения и уменьшение их интенсивности, сопровождающееся появлением рефлексов BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (ICDD 010-77-6175). На дифрактограмме образца, выдержанного при 190°C, наблюдается рентгеноаморфное гало и также присутствуют рефлексы BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (рис. S4, см. Дополнительные материалы). На дифрактограмме образца Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (ICDD-040-12-4422) (рис. S5, см. Дополнительные материалы), выдержанного при температуре 60°C, присутствуют основные рефлексы Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O [4], Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Данные фазы также наблюдаются при 90°C. При повышении температуры до 130 и 200°C на фоне рентгеноаморфного гало наблюдаются рефлексы BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (рис. S5, см. Дополнительные материалы). Таким образом, процессы дегидратации Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O имеют сложный характер и сопровождаются как образованием безводной сред-

ней соли [5], так и основного оксалата висмута BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Процесс дегидратации гептагидрата оксалата висмута Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O протекает в две четко выраженные стадии (табл. 4, рис. S3б, см. Дополнительные материалы). Первый эндозффект наблюдается при 110°C, второй, более слабый, при 180°C. При выдерживании образцов Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O при 110°C, согласно данным *in situ* РФА, на дифрактограмме не наблюдаются рефлексы исходного соединения (рис. S6, см. Дополнительные материалы). Аналогичная дифрактограмма соответствует образцам Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, выдержанным в течение 2–3 ч при 100°C, а данные химического анализа (табл. 5) указывают на образование при данных условиях оксалата висмута состава Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (соединение 5), дегидратация которого протекает в одну стадию при температуре 180°C (табл. 4, рис. S3г, см. Дополнительные материалы). В процессе дегидратации Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O при 180°C, согласно данным масс-спектрометрии, в газовой фазе помимо воды (*m/z* 18) регистрируется углекислый газ (*m/z* 44), что также указывает на протекание параллельных процессов: образования Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [5] и BiOH(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). На дифрактограммах образца Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, выдержанного при 180 и 200°C, наблюдается дальнейшая аморфизация вещества (рис. S6, см. Дополнительные материалы).

В ИК и КР спектрах Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, в сравнении с кристаллогидратами известных составов (табл. 3, рис. S2б–д, см. Дополнительные материалы), в области валентных колебаний связей Bi–O наблюдаются идентичные полосы при близких волновых числах. Также аналогичную структурную функцию оксалат-ионов для Bi<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O подтверждает Δν(COO<sup>–</sup>) = 126 см<sup>–1</sup> и наличие

$\nu_s(\text{COO}^-)$  при  $1460 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что авторы работы [5] характеризуют процесс дегидратации  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  последовательным удалением сначала пяти, а затем оставшихся двух молекул воды, при этом промежуточное соединение авторы не идентифицируют.

Для всех гидратированных оксалатов висмута дальнейшее разложение (окисление) протекает в интервале температур  $230\text{--}250^\circ\text{C}$  и сопровождается экзотическим эффектом (табл. 4, рис. S3, см. Дополнительные материалы). При последующем нагревании исследуемых образцов до  $500^\circ\text{C}$  каких-либо изменений на кривых ТГ и ДСК не наблюдается. Конечным продуктом окислительного термолитического разложения во всех случаях является оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (рис. S4–6, см. Дополнительные материалы), опытные данные потери массы по кривым ТГ соотносятся с рассчитанными значениями (табл. 4). Процесс окислительного термолитического разложения  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  отличается отсутствием стадии дегидратации, а разложение (окисление) образца протекает при более высокой температуре, существенно зависящей от химической предыстории прекурсора [28]. Так, разложение образцов  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ , синтезированных из азотнокислых растворов при температуре  $40$  и  $80^\circ\text{C}$ , протекает при температурах  $270\text{--}310^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{max}} 290^\circ\text{C}$ ) и  $260\text{--}300^\circ\text{C}$  ( $t_{\text{max}} 280^\circ\text{C}$ ) соответственно, а время и температуры выдерживания данных прекурсоров с получением монофазного тетрагонального  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  составляют  $4\text{--}6$  ч при  $290$  и  $270\text{--}280^\circ\text{C}$  соответственно.

Данные высокотемпературного *in situ* РФА для образцов  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (рис. S6, см. Дополнительные материалы), синтезированных из азотнокислых растворов при температуре  $25^\circ\text{C}$ , свидетельствуют, что на дифрактограммах образцов, выдержанных при температуре  $240^\circ\text{C}$ , наблюдаются дифракционные максимумы тетрагонального  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , а при температуре  $250^\circ\text{C}$  образуется смесь  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и моноклинного  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Мелкокристаллические порошки монофазного  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  получены выдерживанием образцов  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в течение  $6\text{--}12$  ч при температуре  $240^\circ\text{C}$ .

Таким образом, висмут осаждается из растворов минеральных кислот щавелевой кислотой в виде оксалатов следующих составов  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Основываясь на данных ИК и КР спектро-

скопии, термического анализа, показано, что в составе гидратов оксалата висмута  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 4, 6, 7, 8$ ) катион висмута координирован атомами кислорода карбоксильных групп оксалат-ионов и молекул воды похожим образом. С учетом выявленных структурных особенностей, состав кристаллогидратов описывается общей формулой  $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (x-4)\text{H}_2\text{O}\}_n$ , а состав  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  можно представить в виде  $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ . Согласно данным электронной микроскопии, морфологические особенности продуктов осаждения существенно зависят от условий синтеза. Мелкокристаллическими порошками, представляющими интерес в качестве прекурсоров для получения оксидных материалов, являются  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Получение  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  целесообразно осуществлять добавлением щавелевой кислоты в азотно-кислый раствор висмута в интервале pH  $0.1\text{--}1$  при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту в растворе  $n = 1.0\text{--}1.1$  и температурах  $25\text{--}80^\circ\text{C}$ , а  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при  $n = 1.5\text{--}1.6$  и температуре  $25^\circ\text{C}$ . Монофазные образцы тетрагонального  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  получены в результате окислительного термолитического разложения  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  и  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в течение  $6$  ч при  $270\text{--}290$  и  $240^\circ\text{C}$  соответственно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворы перхлората, нитрата или хлорида висмута ( $1100, 450$  и  $340 \text{ г/л}$  висмута) готовили растворением оксида висмута (varistor grade, НЕК, Германия или ОСЧ, ООО «Завод редких металлов», Россия) в хлорной, азотной или хлороводородной кислотах с концентрацией  $7 \text{ моль/л}$  (ХЧ или ОСЧ, ЗАО «Союзхимпром», Новосибирск).

Исследования по осаждению висмута из растворов минеральных кислот проводили при температурах  $25 \pm 2$ ,  $40 \pm 2$ ,  $60 \pm 2$  и  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  и варьировании молярного отношения щавелевой кислоты к висмуту  $n$  в системе от  $0.25$  до  $10.0$ . Необходимое количество дигидрата щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ, ЗАО «Союзхимпром», Новосибирск) растворяли в  $80, 90$  или  $95 \text{ мл}$  дистиллированной воды, после чего добавляли раствор висмута в минеральной кислоте объемом  $20 \text{ мл}$  ( $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{HCl}$ ),  $10 \text{ мл}$  ( $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{HNO}_3$ ) или  $5 \text{ мл}$  ( $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{HClO}_4$ ) соответственно. Смесь перемешивали в течение

1 ч при заданной температуре. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе.

Для определения фазового состава образцов использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) в геометрии Брэгга–Брентано с характеристичным излучением  $\text{CuK}_\alpha$  в диапазоне углов  $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4 (2011 г.). Высокотемпературные эксперименты *in situ* проводили в камере НТК 1200 N (Anton Paar, Австрия) с керамическим носителем в атмосфере воздуха. Нагрев проводили ступенчато со скоростью 10 град/мин с выдержкой образцов 15 мин при заданной температуре. Уточнение параметров элементарной ячейки осуществляли методом Ритвельда с использованием программы для профильного и структурного анализа Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия).

Инфракрасные спектры поглощения в средней ИК области ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) записывали на ИК Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия), образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr. Спектры КР снимали на спектрометре T64000 (Horiba Jobin Yvon, Япония) с  $\text{Ar}^+$  лазером (длина волны 514.5 нм, геометрия Z(XY)-Z). Определение макроколичеств  $\text{Bi(III)}$  проводили титрованием раствором комплексона III с индикатором ксиленоловым оранжевым, микроколичества определяли фотоколориметрически с иодидом калия [33]. Содержание оксалат-ионов определяли методом перманганатометрического титрования [34]. Данные химического анализа синтезированных оксалатов висмута представлены в табл. 5. Концентрацию свободных ионов водорода в растворах проводили титрованием раствором гидроксида натрия со смешанным индикатором (метиловый оранжевый и бромкрезоловый зеленый) с предварительным маскированием катионов висмута комплексонами III [35].

Термический анализ образцов проводили на синхронном термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в динамическом режиме при нагревании в атмосфере  $\text{Ar/O}_2$  (80/20;  $\text{O}_2$  10 мл/мин;  $\text{Ar}$  40 мл/мин). Навески массой 20–50 мг помещали в тигли из сплава Pt–10% Rh и нагревали со скоростью 10 град/мин до 350–500°C. Масс-спектры газообразных продуктов регистри-

ровали в режиме мультиионного детектирования для  $m/z$  18 и 44 на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403D (Netzsch, Германия). Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с применением сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 и Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тимакова Евгения Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7015-9231>

Тимакова Татьяна Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0564-8992>

Афонина Любовь Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5606-3022>

Булина Наталья Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4751-0705>

Володин Владимир Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1431-8242>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Высокие технологии и аналитика наносистем» Новосибирского государственного университета за предоставленное оборудование для регистрации спектров комбинационного рассеяния света и Химическому исследовательскому центру коллективного пользования Института органической химии СО РАН за проведение спектральных (ИК) измерений.

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом Новосибирского государственного технического университета (ТП-ХХТ-1\_23) и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (121032500064-8).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23090111 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rivenet M., Roussel P., Abraham F. // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. N 10. P. 2586. doi 10.1016/j.jssc.2008.06.031
2. Kolitsch U. // Acta Crystallogr. (C). 2003. Vol. 59. N 12. P. m501. doi 10.1107/S0108270103023618
3. Tortet L., Monnereau O., Roussel P., Conflant P. // J. Phys. IV. 2004. Vol. 118. N 1. P. 43. doi 10.1051/jp4:2004118005
4. Tortet L., Monnereau O., Conflant P., Vacquier G. // Ann. Chim. Sci. Mat. 2007. Vol. 32. N 1. P. 69. doi 10.3166/acsm.32.69-80
5. Roumanille P., Baco-Carles V., Bonningue C., Gougeon M., Duployer B., Monfraix P., Trong H.L., Tailhades P. // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56. N 16. P. 9486. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b00608
6. Новикова Е.В., Исаковская К.Л., Анцуткин О.Н., Иванов А.В. // Коорд. хим. 2021. Т. 47. № 1. С. 48. doi 10.31857/S0132344X21010035; Novikova E.V., Ivanov A.V., Isakovskaya K.L., Antzutkin O.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. Vol. 47. N 1. P. 43. doi 10.1134/S1070328421010036
7. L'vov B.V. // Thermochim. Acta. 2000. Vol. 364. P. 99. doi 10.1016/S0040-6031(00)00629-8
8. Бушугев Н.Н., Зинин Д.С. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 2. С. 173. doi 10.7868/S0044457X16020033; Bushuev N.N., Zinin D.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 2. P. 161. doi 10.1134/S0036023616020030
9. Popa M., Calderon-Moreno J., Crisan D., Zaharescu M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. Vol. 62. N 3. P. 633. doi 10.1023/a:1012009022027
10. Bahmani A., Sellami M., Bettahar N. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Vol. 107. N 3. P. 955. doi 10.1007/s10973-011-1611-9
11. Liang Z., Cao Y., Li Y., Xie J., Guo N., Jia D. // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 390. P. 78. doi 10.1016/j.apsusc.2016.08.085
12. Chen R., Shen Z.R., Wang H., Zhou H.J., Liu Y.P., Ding D.T., Chen T.H. // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. N 5. P. 2588. doi 10.1016/j.jallcom.2010.11.102
13. Muruganandham M., Amutha R., Lee G.J., Hsieh S.H., Wu J.J., Sillanpää M. // J. Phys. Chem. (C). 2012. Vol. 116. N 23. P. 12906. doi 10.1021/jp302343f
14. Oudghiri-Hassani H., Rakass S., Al Wadaani F.T., Al-Ghamdi K.J., Omer A., Messali M., Abboudi M. // J. Taibah Univ. Sci. 2015. Vol. 9. N 4. P. 508. doi 10.1016/j.jtusci.2015.01.009
15. Wang H., Yang H., Lu L. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 34. P. 17483. doi 10.1039/C4RA00877D
16. Усольцев А.Н., Шенцева И.А., Шаяпов В.Р., Плюснин П.Е., Корольков И.В., Абрамов П.А., Соколов М.Н., Адонин С.А. // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 12. С. 1765. doi 10.31857/S0044457X2260102X; Usol'tsev A.N., Shentseva I.A., Shayapov V.R., Plyusnin P.E., Korol'kov I.V., Abramov P.A., Sokolov M.N., Adonin S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. N 12. P. 1979. doi 10.1134/S0036023622601647
17. Peng Y., Wang K.K., Yu P.P., Liu T., Xu A. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 48. P. 42452. doi 10.1039/C6RA04014D
18. Liu Z., Wang H., Pan G., Niu J., Feng P. // J. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 486. P. 8. doi 10.1016/j.jcis.2016.09.052
19. Xiao K., Tian N., Guo Y., Huang H., Li X., Zhang Y. // Inorg. Chem. Commun. 2015. Vol. 52. P. 5. doi 10.1016/j.inoche.2014.12.005
20. Xu J., Teng F., Yao W., Zhu Y. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. N 28. P. 23537. doi 10.1039/C6RA00917D
21. Monnereau O., Tortet L., Llewellyn P., Rouquerol F., Vacquier G. // Solid State Ionics. 2003. Vol. 157. N 1-4. P. 163. doi 10.1016/S0167-2738(02)00204-7
22. Юхин Ю.М., Даминов А.С., Коледова Е.С. // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 6. С. 828. doi 10.31857/S0044461820060080; Yukhin Y.M., Daminov A.S., Koledova E.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93. P. 826. doi 10.1134/S1070427220060087
23. Mohacek-Grozev V., Grdadolnik J., Stare J., Hadzi D. // J. Raman Spectrosc. 2009. Vol. 40. P. 1605. doi 10.1002/jrs.2308
24. Conti C., Casati M., Colombo C., Possenti E., Realin M., Gatta G.D., Merlini M., Brambilla L., Zerbi G. // Spectrochim. Acta (A). 2015. Vol. 150. P. 721. doi 10.1016/j.saa.2015.06.009
25. Gonzalez Baro A.C., Barone V.L., Baran E.J. // An. Asoc. Quim. Argent. 2020. Vol. 107. N 1. P. 24.
26. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). М.: Наука, 1972. 176 с.
27. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. хим. 2021. Т. 47. № 9. С. 568. doi 10.31857/S0132344X21070057; Sharutin V.V., Sharutina O.K.,

- Efremov A.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. Vol. 47. N 9. P. 626. doi 10.1134/S1070328421070058
28. *Тимакова Е.В., Афонина Л.И., Булина Н.В., Шацкая С.С., Юхин Ю.М., Володин В.А.* // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 7. С. 826; *Timakova E.V., Afonina L.I., Bulina N.V., Shatskaya S.S., Yukhin Y.M., Volodin V.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 90. N 7. P. 1040. doi 10.1134/S1070427217070035
29. *Deacon G.B., Phillips R.J.* // Coord. Chem. Rev. 1980. Vol. 33. P. 227. doi 10.1016/S0010-8545(00)80455-5
30. *Чумаевский Н.А., Шаронов О.У.* // ЖНХ. 1989. Т. 34. № 3. С. 567.
31. *Нуканович М.В., Дик Т.А.* // Коорд. хим. 1989. Т. 15. № 8. С. 1139.
32. *Henry N., Mentré O., Abraham F., MacLean E.J., Roussel P.* // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. N 10. P. 3087. doi 10.1016/j.jssc.2006.05.043
33. *Коростылев П.П.* Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии (справочник). М.: Металлургия, 1984. 272 с.
34. *Эшворт М.Р.Ф.* Титриметрические методы анализа органических соединений. Часть II. Методы косвенного титрования. М.: Химия, 1972. С. 497.
35. *Iyer R.K., Bhat T.R.* // Talanta. 1966. Vol. 13. N 4. P. 631. doi 10.1016/0039-9140(66)80274-6

## Synthesis and Study of Bismuth(III) Oxalates Precipitated from Mineral Acid Solutions

**E. V. Timakova<sup>a,b,\*</sup>, T. E. Timakova<sup>a,b</sup>, L. I. Afonina<sup>a,b</sup>, N. V. Bulina<sup>a</sup>, A. I. Titkov<sup>a</sup>, K. B. Gerasimov<sup>a</sup>, V. A. Volodin<sup>c,d</sup>, Y. M. Yukhin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>b</sup> *Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia*

<sup>c</sup> *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>d</sup> *Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

\*e-mail: timakova@solid.nsc.ru

Received March 21, 2023; revised August 4, 2023; accepted August 7, 2023

Bismuth oxalates of the compositions  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  were obtained by precipitation from bismuth solutions in perchloric, nitric, and hydrochloric acids with addition of oxalic acid. Compound compositions were confirmed by X-ray powder diffraction and chemical analysis, IR and Raman spectroscopy, and thermogravimetry. It has been shown that in the composition of bismuth(III) oxalate hydrates  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bismuth cation is coordinated by the oxygen atoms of carboxyl groups of oxalate ions and water molecules in the same way, and compositions, taking into account the structural features, are described by the general formula  $\{[\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (x-4)\text{H}_2\text{O}\}_n$ . Conditions for the oxidative thermolysis of  $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$  and  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to yield the tetragonal modification of bismuth oxide  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  were determined.

**Keywords:** precipitation, bismuth(III) oxalate, oxalate precursors, bismuth(III) oxide