

**Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =  
= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY  
2024. Т. 14, № 2**

ISSN 2223-1838

Основан в 2011 году  
Выходит 4 раза в год

**Учредитель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614068, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15)**

В журнале публикуются результаты оригинальных исследований и научные обзоры по основным направлениям химии, в том числе по физико-химическому анализу многокомпонентных систем, направленному синтезу органических соединений, процессам комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами, электрохимическим процессам и процессам защиты от коррозии, физико-химическим основам получения новых материалов.

**Главный редактор:**

*Елохов Александр Михайлович*, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

**Редакционный совет**

*Авдеев Ярослав Геннадиевич*, д-р хим. наук, доцент, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва.

*Ашихмина Тамара Яковлевна*, д-р техн. наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, Вятский государственный университет, Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Киров.

*Введенский Александр Викторович*, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж;

*Долганов Александр Викторович*, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, Саранск.

*Ильин Константин Кузьмич*, д-р хим. наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов.

*Ким Дмитрий Гымнанович*, д-р хим. наук, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск.

*Решетников Сергей Максимович*, д-р хим. наук, профессор, Удмуртский государственный университет, Ижевск.

*Сайкова Светлана Васильевна*, д-р хим. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Красноярск.

*Сафармамадзода Сафармамад Муборакио*, д-р хим. наук, профессор, Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан.

*Стрельников Владимир Николаевич*, д-р техн. наук, профессор, чл.-корр. РАН, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь.

*Улахович Николай Алексеевич*, д-р хим. наук, профессор, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань.

*Шкляев Юрий Владимирович*, д-р хим. наук, профессор, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

**Редакционная коллегия**

*Дегтев Михаил Иванович*, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

*Зубарев Михаил Павлович*, канд. хим. наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

*Кистанова Наталья Сергеевна*, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

*Кудряшова Ольга Станиславовна*, д-р хим. наук, профессор, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь

*Леснов Андрей Евгеньевич*, д-р хим. наук, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

*Масливец Андрей Николаевич*, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

*Машевская Ирина Владимировна*, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

*Шеин Анатолий Борисович*, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

*Шуров Сергей Николаевич*, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Издание включено в национальную информационно-аналитическую систему «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Подробные сведения о журнале, его редакционная политика и условия публикации размещены на интернет-сайте <http://press.psu.ru/index.php/chem>

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство ПИ № ФС 77-66772 от 08.08.2016 г.

**Bulletin of Perm University. CHEMISTRY =  
= Вестник Пермского университета. Серия «Химия»  
2024, vol. 14, no. 1**

ISSN 2223-1838  
Founded in 2011  
Published 4 times a year

**Founder: Perm State University (15, Bukirev st., Perm, 614068, Russia)**

The journal publishes the results of original research and reviews on the main areas of chemistry, including the physicochemical analysis of multicomponent systems, targeted synthesis of organic compounds, processes of metal ions complexation with organic ligands, electrochemical processes and corrosion protection, physical and chemical foundations synthesis new materials.

**Chief Editor:**

*Aleksandr M. Elokhover*, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia.

**Editorial Board:**

*Yaroslav G. Avdeev*, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

*Tamara Ya. Ashikhmina*, Doctor of Engineering Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Vyatka State University, Institute of Biology of Komi Science Center of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Kirov, Russia.

*Aleksandr V. Vvedenskii*, Doctor of Chemical Science, Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia.

*Aleksandr V. Dolganov*, Candidat of Chemical Science, Associate Professor, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia.

*Konstantin K. Il'in*, Doctor of Chemical Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Saratov State University, Saratov, Russia.

*Dmitriy G. Kim*, Doctor of Chemical Science, Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia.

*Sergei M. Reshetnikov*, Doctor of Chemical Science, Professor, Udmurt State University, Izhevsk, Russia.

*Svetlana V. Saykova*, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

*Safarmamat M. Safarmamatzoda*, Doctor of Chemical Science, Professor, Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan.

*Vladimir N. Strelnikov*, Doctor of Engineering Science, Professor, Corresponding member of RAS, Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

*Nikolay A. Ulakhovich*, Doctor of Chemical Science, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

*Yuriy V. Shklyaev*, Doctor of Chemical Science, Professor, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

**Editorial Staff:**

*Mikhail I. Degtev*, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

*Mikhail P. Zubarev*, Candidat of Chemical Sciences, Associate Professor, Perm State University, Perm, Russia.

*Natalya S. Kistanova*, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia.

*Olga S. Kudryashova*, Doctor of Chemical Science, Professor, Natural Science Institute of Perm State University, Perm, Russia.

*Andrey E. Lesnov*, Doctor of Chemical Science, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

*Andrey N. Maslivets*, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

*Irina V. Mashevskaya*, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

*Anatoly B. Shein*, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia.

*Sergey N. Shurov*, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia.

The journal is included in national information and analytical system «Russian Science Citation Index» (RISC).

Detailed information about the journal, its editorial policy and requirements for publication are provided at the website <http://press.psu.ru/index.php/chem>

The journal was registered in the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media (Roskomnadzor). The certificate ПИ № ФС 77-66772, Aug. 08. 2016.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Ельчищева Ю.Б., Шелгунова Ю.С., Павлов П.Т.</b> Изучение физико-химических свойств N-нонаил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина	41
<b>Заболотных С.А., Денисова С.А., Хузяголова М.М.</b> Изучение осаждения и флотационного извлечения ионов скандия алкилбензолсульфокислотой и оксифосом Б	52
<b>Михайлова М.С., Медведева Н.А., Возяков А.О.</b> Получение диоксида кремния и контроль параметров	62

## CONTENTS

**Yulia B. Elchisheva, Yulia S. Shelgunova, Petr T. Pavlov**

Studying physical and chemical properties N-nonail-N'-(2-naphthylsulphonyl)hydrazine

41

**Svetlana A. Zabolotnykh, Svetlana A. Denisova, Maryam M. Khuzyagulova**

Study of precipitation and flotation recovery of scandium ions by alkylbenzene sulphonic acid and oxyphos B

52

**Maria S. Mikhailova, Natalya A. Medvedeva, Aleksandr O. Vozyakov**

Silicon dioxide production and parameter control

62

– ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ –

Научная статья

УДК 543.422.3+543.452+544.722.2

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-41-51>

**Изучение физико-химических свойств  
N-нонаил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина**

**Юлия Борисовна Ельчищева, Юлия Сергеевна Шелгунова, Петр Тимофеевич Павлов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**Аннотация.** Представлены результаты исследования физико-химических свойств N-нонаил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (НСГ). Методами спектрофотометрии, рефрактометрии и гравиметрии исследована растворимость реагента в этаноле, 0,1 моль/л растворе KOH, толуоле, хлороформе, гексане. На основании полученных результатов исследования показано, что НСГ может быть использован в процессах флотации и экстракции. Протолитические равновесия в растворах реагента изучены спектрофотометрическим методом. Полученные значения констант кислотной диссоциации ( $pK_{a_1}=8,33\pm0,08$ ;  $pK_{a_2}=13,15\pm0,10$ ) доказывают, что НСГ является слабой двухосновной кислотой. С целью использования реагента в процессах концентрирования изучена устойчивость реагента в 0,1 моль/л растворе KOH спектрофотометрическим методом. Результаты исследования показали, что растворы НСГ достаточно устойчивы во времени в щелочных средах: степень гидролиза в течение 30 минут составляет 1,41 %. Сталагмометрическим методом определена поверхностная активность реагента. Установлено, что НСГ является поверхностно-активным веществом.

**Ключевые слова:** ацилсульфонилгидразины; органические лиганды; растворимость; ультрафиолетовая спектрометрия; поверхностная активность

**Для цитирования:** Ельчищева Ю.Б., Шелгунова Ю.С., Павлов П.Т. Изучение физико-химических свойств N-нонаил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 2. С. 41–51 <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-41-51>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-41-51>

**Studying physical and chemical properties  
N-nonyl-N'-(2-naphthylsulphonyl)hydrazine**

**Yulia B. Elchisheva, Yulia S. Shelgunova, Petr T. Pavlov**

Perm State University, Perm, Russia

**Abstract.** The results of a study of the physicochemical properties of N-nonyl-N'-(2-naphthylsulphonyl)hydrazine (NSH) are presented. The solubility of the reagent in ethanol, 0,1 mol/l KOH solution, toluene, chloroform, and hexane was studied using spectrophotometry, refractometry and gravimetry. Based on the results of the study, it was shown that NSG can be used in flotation and extraction processes. Protolytic equilibria in reagent solutions were studied using the spectrophotometric method. The obtained values of acid dissociation constants ( $pK_{a_1}=8,33\pm0,08$ ;  $pK_{a_2}=13,15\pm0,10$ ) prove that NSH is a weak dibasic acid. In order to use the reagent in concentration processes, the stability of the reagent in a 0,1 mol/l KOH solution was studied using the spectrophotometric method. The results of the study showed that NSH solutions are quite stable over time in alkaline media: the degree of hydrolysis within 30 min is 1,41%. The surface activity of the reagent was determined using the stalagmometric method. It has been established that NSH is a surfactant.

**Keywords:** acylsulfonylhydrazines; organic ligands; solubility; ultraviolet spectrometry; surface activity

**For citation:** Elchisheva, Yu.B., Shelgunova, Yu.S. and Pavlov, P.T. (2024) “Studying physical and chemical properties N-nonyl-N'-(2-naphthylsulphonyl)hydrazine”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 41–51. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-41-51>



При поиске эффективных реагентов для концентрирования металлоионов большой интерес представляют хелатообразующие лигандаы, способные образовывать малорастворимые комплексы [1]. С этой точки зрения заслуживают внимания ацилсульфонилгидразины (АСГ) – соединения, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов, и сульфонильную. Сульфонильная группа обладает сильной электроноакцепторной способностью и поэтому может активировать соседнюю аминогруппу, облегчая отрыв от нее протона, т.е. способна усиливать кислотные свойства соединения. Сочетание данных групп создает перспективу в области поиска новых реагентов для концентрирования ионов металлов.

Интерес к ацильным производным сульфогидразидов связан с широкой и многогранной сферой их применения: поверхностно активные вещества, антиоксиданты, вулканизирующие агенты, основа источников питания в радиоэлектронной технике, фунгициды, медицинские препараты [2, 3]. В работах Чекановой Л.Г с сотрудниками исследованы физико-химические свойства N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов  $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$ , R –  $C_6H_{13}$ ,  $C_4H_9CH(C_2H_5)$ ,  $C_{12}H_{25}$ , ди(*n*-толуолсульфонил)-гидразина  $C_6H_4(CH_3)SO_2NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$ . Изучены процессы комплексообразования АСГ с ионами Cu(II), Co(II) и Ni(II) в аммиачных и щелочных растворах. Показана возможность использования реагентов в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов [4–6].

Флотационное извлечение пены зависит от гидрофобизирующей способности реагента.

Хорошая гидрофобизация наблюдается у реагентов с объемными алкильными радикалами [7]. Утяжеление молекулы реагента за счёт введения крупного гидрофобного радикала приводит к значительному расширению диапазона pH комплексообразования, количественному извлечению комплекса с ионами цветных металлов и повышению чувствительности аналитической реакции, но не уменьшает её избирательности. Поэтому работы авторов [8, 9] были посвящены изучению физико-химических свойств и процессов комплексообразования N-(ацил,арил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов общей формулой  $RC(O)NHNHSO_2C_{10}H_7$ , где R =  $C_5H_{11}$ ;  $C_4H_9CH(C_2H_5)$ ;  $C_{14}H_{29}$  и  $C_6H_5(OH)$  с ионами цветных металлов в аммиачных средах. Изученные реагенты зарекомендовали себя, как хорошие осадители и собиратели ионов цветных металлов.

Для дополнения нафтильного ряда N-(ацил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов, а также для определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов авторами изучены физико-химические и поверхностно-активные свойства N-нонаил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (НСГ).

### Экспериментальная часть

**Синтез реагента:** N-нонаил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразин получали взаимодействием гидразида ноановой кислоты с 2-нафтильфохлоридом в среде пиридина [10]. Индивидуальность и чистота реагента подтверждена данными ТСХ, ИК-, ЯМР  $^1H$  спектроскопии и элементным анализом.

В работе использованы стандартный  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л этанольный раствор НСГ, точную концентрацию которого устанавливали кондукто-

метрическим титрованием 0,1 моль/л раствором KOH [11]; растворы гидроксида калия (моль/л: 10,0; 1,0; 0,1; 0,01); растворители: этиловый спирт, гексан, толуол, хлороформ.

Для проведения спектрофотометрических исследований (определение растворимости HCG в 0,1 моль/л KOH; изучение гидролитической устойчивости реагента в 0,1 моль/л KOH; исследование кислотно-основных равновесий) применяли спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения pH растворов реагента измеряли на pH-метре АНИОН 4100 (Инфраспак-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7.

Для определения точной концентрации HCG выполняли кондуктометрическое титрование на кондуктометре SEVEN MULTIS 70-K (MettlerToledo, Швейцария).

Растворимость HCG в толуоле, гексане, хлороформе и воде определяли гравиметрическим методом, используя сушильный шкаф LOIP LF 60/350-VS1 и аналитические весы фирмы ACCULAB (США). Ацилсульфонилгидразины хорошо растворимы в этиловом спирте, поэтому поверхностное натяжение на границе растворов HCG – воздух измеряли последовательно разбавленных спиртовых растворов реагента 0,1 моль/л раствором KOH сталагмометрическим методом. Предварительно определяли поверхностное натяжение водно-спиртовых растворов без реагента.

### Результаты и их обсуждение

*Определение растворимости HCG.* Для оценки практического использования реагента в процессах концентрирования металлов необходимо изучить его растворимость в традиционно используемых растворителях. В качестве растворителей флотореагентов обычно исполь-

зуют воду, растворы кислот или щелочей, а экстрагентов – несмешиваемые с водой органические растворители (углеводороды, кислородсодержащие соединения или их смеси). Именно этими соображениями обусловлен выбор растворителей для HCG.

Растворимость HCG в хлороформе, гексане и толуоле определяли гравиметрическим методом. Для этого в стеклянных бюксах готовили насыщенные растворы реагента и выдерживали их в терmostатируемых условиях при  $(20\pm1)^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. После фильтрования отбирали аликвоты (1,0 мл), упаривали в сушильном шкафу при температуре  $(105\text{--}110)^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Расчет растворимости S (г/л) проводили по формуле

$$S = (m_2 - m_1) \cdot 1000$$

где  $m_1$  – масса пустого бюкса, г;  $m_2$  – масса бюкса с реагентом после высушивания, г.

Растворимость HCG в 0,1 моль/л растворе KOH определена спектрофотометрическим методом в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1,0 см [12]. С целью определения максимального светопоглощения зарегистрированы спектры поглощения раствора реагента в 0,1 моль/л KOH (рис. 1).

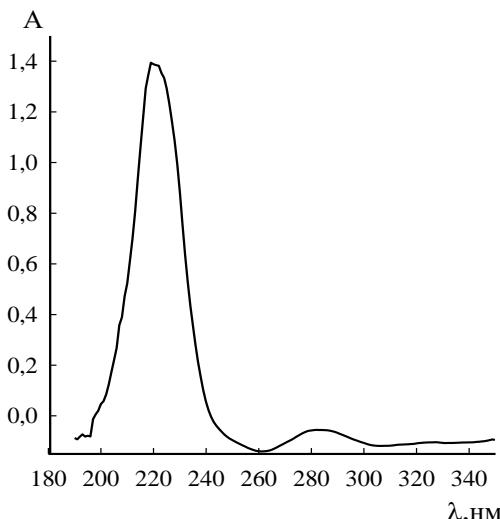


Рис. 1. Спектр поглощения раствора HCG в 0,1 моль/л KOH;  $C_{\text{HCG}}=2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $l=1,0$  см

Из рис. 1 следует, что оптимальная длина волны составляет 218 нм. В оптимальных условиях построен градуировочный график для определения растворимости реагента в 0,1 моль/л КОН (рис. 2). Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от  $0,8 \cdot 10^{-5}$  до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. По градуировочному графику рассчитан средний молярный коэффициент светопоглощения, который составляет  $4,52 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/моль.

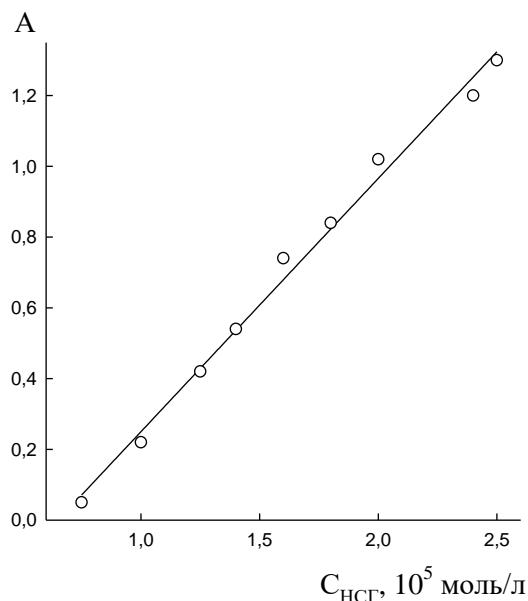


Рис. 2. Градуировочный график для определения растворимости НСГ в 0,1 моль/л КОН:

$$C_{\text{НСГ}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \lambda = 218 \text{ нм}, l = 1,0 \text{ см}$$

Для определения растворимости НСГ в 0,1 моль/л растворе КОН растворитель насыщали реагентом, термостатировали при темпе-

ратуре ( $20 \pm 1$ )°С в течение 24 часов. Насыщенный раствор фильтровали через фильтр с синей лентой и после разбавления аликвоты фильтрата 0,1 моль/л раствором КОН фотометрировали в оптимальных условиях при длине волны 218 нм.

Для определения растворимости в этиловом спирте применяли изотермический метод сечений профессора Р.В. Мерцлина [13], а в качестве измеряемого физического свойства, соответственно, выступал показатель преломления жидкой фазы (растворителя). В стеклянные бюксы помещали одинаковое количество растворителя массой 0,5000 г, вносили переменное количество реагента для создания достаточной серии смесей взвешиванием на аналитических весах ( $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г). Полученные смеси в закрытых бюксах термостатировали ( $20 \pm 1$ )°С и выдерживали для насыщения жидкой фазы реагентом в течение 24 ч при периодическом перемешивании. Воспроизводимость значений показателя преломления свидетельствует о достижении равновесия между жидкой и твердой фазами. Показатель преломления жидкой фазы определен с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ . Данные о растворимости реагента приведены в табл. 1, из которой следует, что НСГ хорошо растворяется в спирте, в хлороформе, водных растворах КОН, умерено растворим – толуоле и гексане.

Таблица 1

Растворимость НСГ в некоторых средах ( $t=20$  °С)

Растворимость НСГ	Этиловый спирт	0,1 моль/л КОН	Толуол	Хлороформ	Гексан
моль/л	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$	$4,70 \cdot 10^{-3}$	$6,10 \cdot 10^{-1}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$
г/л	65,0	61,8	1,70	221	0,60

*Устойчивость к гидролизу в щелочных средах: одним из основных требований к реагентам для использования их в процессах концен-*

трирования ЦМ является их стабильность, в том числе химическая, во времени. Так как комплексообразование АСГ с ионами ЦМ пре-

имущественно происходит в щелочных средах, то актуально определить устойчивость НСГ в щелочных растворах. Устойчивость реагента к гидролизу определяли спектрофотометрическим методом [14]. Щелочной раствор НСГ с концентрацией  $1,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л в 0,1 моль/л растворе KOH термостатировали при температуре  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны 218 нм. Расчет степени гидролиза НСГ осуществляли по следующей формуле (3):

$$\alpha, \% = \frac{|A_0 - A_i|}{A_0} \cdot 100,$$

где  $A_0$  – оптическая плотность раствора реагента в начальный момент времени;  $A_i$  – оптическая плотность раствора реагента после термостатирования.

По истечении времени качественный состав изучаемого раствора НСГ был постоянен, что подтверждают идентичные спектры поглощения. Зависимость степени гидролиза от времени выдерживания раствора реагента отображена в табл. 2. По полученным результатам можно сделать вывод, что реагент проявляет достаточно высокую устойчивость в щелочной среде, так как через 30 минут степень гидролиза составляет 1,41 %.

Таблица 2

**Степень гидролиза НСГ в 0,1 моль/л KOH**

$\tau$ , мин	5	10	15	20	30
$\alpha, \%$	0,55	0,74	1,16	1,22	1,41

*Определение поверхностного натяжения.*

Адсорбция НСГ на границе раздела водно-спиртовой раствор-воздух изучена с помощью сталагмометрического метода [15]. Введение реагента в диапазоне концентраций от  $7,81 \cdot 10^{-5}$

до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л значительно повлияло на значения поверхностного натяжения по сравнению с фоновым раствором. НСГ снижает поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух более чем в два раза, поэтому реагент можно отнести к ПАВ.

На рис. 3 приведена изотерма поверхностного натяжения НСГ. Падающая ветвь кривой отражает процесс постепенного заполнения поверхностного слоя молекулами ПАВ, при этом адсорбция достигает предельного значения, а дальнейшее введение ПАВ приводит к образованию мицелл в объеме раствора и менее значительно сказывается на величине поверхностного натяжения раствора.

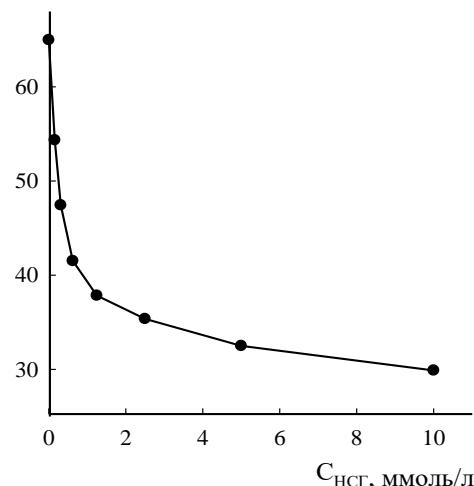
 $\sigma, \text{ мН/м}$ 

Рис. 5. Изотерма поверхностного натяжения на границе водно-спиртово-щелочной раствор НСГ – воздух

Значение тангенса угла наклона прямой, касательной к изотерме поверхностного натяжения водно-щелочных растворов НСГ в области малых концентраций соответствует значению поверхностной активности реагента ( $G$ ). Расчет производили по формуле:

$$G = \left( -\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \alpha .$$

Согласно проведенным расчетам, поверхностная активность N-нонаил-N'-(2-нафтилсуль-фонил)гидразина составляет 0,05 Н·м<sup>2</sup>/моль. Полученное значение согласуется с литературными данными по поверхностной активности анионактивных ПАВ (0,02–0,05 Н·м<sup>2</sup>/моль). Из этого следует, что реагент способен проявлять поверхностную активность в водно-щелочных растворах.

#### *Изучение устойчивости пены во времени.*

Роль пены и ее свойств во флотационном процессе исключительно велика. От характера поведения пены во многом зависит качество сублата – соединения ПАВ с извлекаемым коллигендом (металлом). Несмотря на то, что флотационные пены, содержащие воздух, частицы сублата и воду, являются трехфазными, методически представляется более верным изучение первоначально двухфазных пен. На пенообразование в значительной степени влияют pH раствора, температура.

Недостаточно устойчивые пены уменьшают эффективность извлечения по причине недостаточного выноса образующегося сублата, а чрезмерно стабильные минерализованные

пены затрудняют дальнейший технологический процесс с извлекаемым коллигендом в виде пенного продукта, например, дальнейшие операции дополнительной (перечистной) флотации. Для флотации необходимо использовать умеренно устойчивые пены. Именно поэтому представляет интерес изучить устойчивость пен, образующихся при добавлении НСГ в качестве поверхностно-активного вещества [16].

В цилиндр объемом 50,0 мл с притертой пробкой наливали 25,0 мл исследуемого раствора ПАВ и встряхивали в течение 60 с. После прекращения встряхивания отмечали объем образовавшейся пены и изменение объема пены во времени. Аналогичные опыты проводят с растворами НСГ, разбавленными в 2, 4, 8, 16 раз и т.д. до тех пор, пока реагент не будет давать устойчивой пены. Результаты измерений приведены в табл. 4. Полученные результаты исследований показали, что НСГ образует достаточно устойчивые пены, поэтому при проведении ионной флотации, возможно, не потребуется введение дополнительного пенообразователя.

Таблица 1

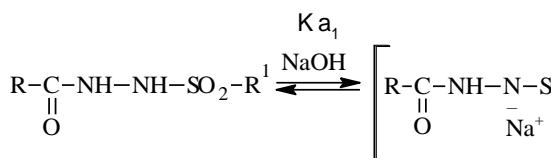
Изменение устойчивости объема пены (V, мл) от концентрации НСГ во времени

C <sub>НСГ</sub> , моль/л	τ, с								
	0	5	10	15	20	30	60	90	120
5,00·10 <sup>-3</sup>	30	23	1	1	1	-	-	-	-
2,50·10 <sup>-3</sup>	31	27	2	1	1	-	-	-	-
1,25·10 <sup>-3</sup>	40	32	28	2	2	1	1	1	1
6,25·10 <sup>-4</sup>	43	36	32	29	27	2	2	2	2
3,13·10 <sup>-4</sup>	45	45	43	40	38	20	3	3	3
1,56·10 <sup>-4</sup>	45	45	45	41	39	15	4	3	3
7,81·10 <sup>-5</sup>	40	39	36	36	35	10	5	4	3
3,91·10 <sup>-5</sup>	38	36	34	33	32	10	5	4	4

*Кислотно-основные равновесия.* Изучение протолитических равновесий в растворах реагента важно не только для понимания распределения различных форм в зависимости от кис-

лотности среды, но также способствует прогнозированию области pH существования комплексных соединений. N-ацил-N'-сульфонилгидразины могут выступать как слабые двух-

основные NH-кислоты ( $H_2L$ ), которые можно охарактеризовать соответствующими константами кислотной диссоциации  $K_{a_1}$  и  $K_{a_2}$ .

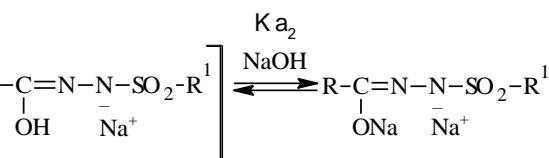


Процесс кислотной ионизации сульфонилгидразидов сопровождается первоначальным отрывом протона  $\text{NHSO}_2$ -фрагмента за счет большего акцепторного действия  $\text{SO}_2$  по сравнению с группой CO [17].

Для определения констант диссоциации использован спектрофотометрический метод. Поскольку различные формы реагента имеют разное поглощение, УФ-спектры поглощения растворов НСГ в зависимости от pH отличаются, что подтверждает наличие в растворах реагента кислотно-основных равновесий.

Для расчета значений  $pK_{a_1}$  и  $pK_{a_2}$  исследуемого реагента изучена зависимость оптической плотности растворов от значений pH среды при  $\lambda = 220$  нм. Для растворов НСГ на кривой  $A \sim f(pH)$  наблюдали 2 перегиба: первый – в области  $pH = 7,5\text{--}9,5$ , соответствующий диссоциации реагента по I ступени, а второй при  $pH = 12,0\text{--}14,0$ , соответствующий диссоциации по II ступени. Полученные значения  $pK_{a_1}$  и  $pK_{a_2}$  были обработаны методом математической статистики и соответственно составили  $pK_{a_1} = 8,33 \pm 0,08$  и  $pK_{a_2} = 13,15 \pm 0,10$ . Из полученных значений pH видно, что исследуемый реагент – слабая двухосновная кислота, диссоциирующая по двум ступеням в зависимости от pH раствора. Можно предположить, что комплексы исследуемого реагента с ионами цветных металлов должны существовать в щелочных средах. По-

в растворе теоретически при изменении кислотности наблюдаются следующие равновесия:



этому актуальным является изучение устойчивости НСГ в растворе KOH.

Построены распределительные диаграммы для протолитических равновесных форм реагента в зависимости от кислотности среды [18] (рис. 4).

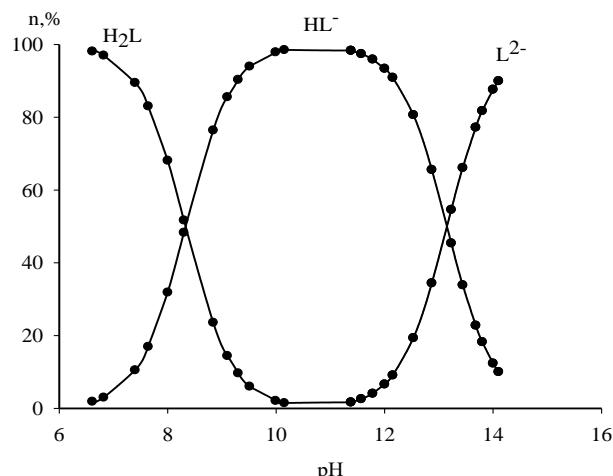


Рис. 4. Диаграмма распределения равновесных форм НСГ

## Заключение

Результаты исследования растворимости НСГ показали, что реагент предположительно можно использовать в процессах экстракции и флотации.

Доказано, что НСГ является слабой двухосновной кислотой. Полученные значения  $pK_{a_1}$  и  $pK_{a_2}$  составили  $8,33 \pm 0,08$  и соответственно  $13,15 \pm 0,10$ . Можно предположить, что комплексообразование НСГ с ионами цветных металлов должно существовать в щелочных средах.

Спектрофотометрическое исследование гидролитической устойчивости показало, что реагент достаточно устойчив в щелочных средах.

Поверхностная активность реагента составляет 0,05 Н·м<sup>2</sup>/моль, поэтому НСГ проявляет поверхностную активность в водно-щелочных растворах.

Полученные результаты исследований стабильности пенообразования показали, что НСГ образует достаточно объемные и устойчивые пены, поэтому при проведении флотации возможно не потребуется введение дополнительного пенообразователя.

#### Список источников

1. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 34–41.
2. Marques. S.M., Abate C.C., Chaves S. et al. New bifunctional metalloproteinase inhibitors: an integrated approach towards biological improvements and cancer therapy // Journal of Inorganic Biochemistry. 2013. Vol. 127. P. 188–202.
3. Shyam K., Penketh P.G., Divo A.A., et al. Synthesis and evaluation of 1-acyl-1,2-bis(methylsulfonyl)-2-(2-chloroethyl)hydrazines as antineoplastic agents // Journal of Medicinal Chemistry. 1993. Vol. 36, № 23. P. 3496–3502.
4. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Воронкова О.А. и др. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(n-толуолсульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 12. С. 754–759.
5. Воронкова О.А., Чеканова Л.Г., Щербань М.Г. и др. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(n-толуолсульфонил)гидразинами // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 12. С. 2005–2010.
6. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радушев А.В. и др. Комплексообразование N-ацил-N'-(n-толуолсульфонил)гидразинов с ионами цветных металлов в аммиачных средах // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 112–116.
7. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. 384 с.
8. Ельчищева Ю.Б., Сунгатуллина Л.Р., Армянинова Е.Д. и др. Физико-химические и комплексообразующие свойства N-ацил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7, № 2. С. 194–208.
9. Ельчищева Ю.Б., Максимов А.С., Андрова А.В. и др. N-(2-гидроксибензоил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразин – как реагент для осаждения ионов цветных металлов из аммиачных растворов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, № 2. С. 131–144.
10. Веретенникова О.В. Арилсульфогидразиды дизамещенных гликолевых кислот и их производные. Дисс. ... канд. хим. наук. Пермь, 1984. 138 с.
11. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю. и др. Определение гидразидов и 1,2-диацилгидразинов алифатических карбоновых кислот кондуктометрическим титрованием // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 5. С. 496–499.

12. Булатов М. И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа М.: Химия, 1986. 431с.
13. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1969. 122 с.
14. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
15. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1979. 376 с.
16. Елесина В.В., Балабанова С.С., Верещагин А.Л. Получение и изучение устойчивости пен. Бийск: АлтГТУ, 2018. 17 с.
17. Черных В.П., Макурина В.И. Реакционная способность замещенных амидов и гидразидов ароматических сульфокислот // Реакционная способность органических соединений. 1977. Т. XIV, № I (49). С. 106–115.
18. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. Москва: Высшая школа, 1976. 280 с.

#### Информация об авторах

**Юлия Борисовна Ельчищева**, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), analitik1973@mail.ru.

**Юлия Сергеевна Шелгунова**, студент, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), nice.shelgunova@mail.ru.

**Петр Тимофеевич Павлов**, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), pavlovpt@mail.ru.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

*Поступила 14 мая 2024 г; принята к публикации 29 мая 2024 г.*

#### References

1. Radushev, A.V., Chekanova, L.G. and Chernova, G.V. (2005), “Reagents for ion flotation of non-ferrous metals”, *Non-ferrous metals*, no. 7, pp. 34–41 (in Russian).
2. Marques, S.M., Abate, C.C., Chaves, S., Marques, F., Santos, I., Nuti, E., Rossello, A. and Santos, M.A. (2013), “New bifunctional metalloproteinase inhibitors: an integrated approach towards biological improvements and cancer therapy”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 127, pp. 188–202.
3. Shyam, K., Penketh, P.G., Divo, A.A., Loomis, R.H., Rose, W.C. and Sartorelli, A.C. (1993), “Synthesis and evaluation of 1-acyl-1,2-bis(methylsulfonyl)-2-(2-chloroethyl)hydrazines as antineoplastic agents”, *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 36, no. 23, pp. 3496–3502.

4. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Baigacheva, E.V. and Alekhina, Yu.V. (2011), “Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions with N-acyl-N’-(p-toluenesulfonyl)hydrazines”, *Chemical technology*, vol. 2, no. 12, pp. 754–759 (in Russian).
5. Voronkova, O.A., Chekanova, L.G., Shcherban, M.G., Radushev, A.V., Pavlov, P.T. and Chernova, G.V., (2012), “Complex formation and flotation of non-ferrous metal ions from alkaline solutions with N-acyl-N’-(p-toluenesulfonyl)-hydrazines ”, *Journal of Applied Chemistry*, vol. 85, no. 12, pp. 2005-2010 (in Russian).
6. Chekanova, L.G., Voronkova, O.A., Radushev, A.V., Pavlov, P.T. and Baigacheva, E.V. (2013), “Complexation of N-acyl-N’-(p-toluenesulfonyl)hydrazines with non-ferrous metal ions in ammonia media”, *Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 112–116 (in Russian).
7. Glembotskiy, V.A. and Klassen, V.I. (1973), *Flotation*, Moscow, Nedra (in Russian).
8. Elchishcheva, Yu.B., Sungatullina, L.R., Armyaninova, E.D., Shakhtorin, N.A., Pavlov, P.T. and Maksimov, A.S. (2017), “Physicochemical and complexing properties of N-acyl-N’-(2-naphthylsulfonyl)hydrazines”, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 194–208 (in Russian).
9. Elchishcheva, Yu.B., Maksimov, A.S., Androva, A.V., Drobina, V.R. (2018), “N-(2-hydroxybenzoyl)-N’-(2-naphthylsulfonyl)hydrazine – as a reagent for the precipitation of non-ferrous metal ions from ammonia solutions”, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 8, no. 2, pp. 131–144 (in Russian).
10. Veretennikova, O.V. (1984) *Arylsulfohydrazides of disubstituted glycolic acids and their derivatives*, PhD Dissertation, Perm (in Russian).
11. Radushev, A.V., Chekanova, L.G., Gusev, V.Yu. and Sazonova, E.A. (2000), “Determination of hydrazides and 1,2-diacylhydrazines of aliphatic carboxylic acids by conductometric titration”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol 55, no. 5, pp. 496–499 (in Russian).
12. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986), *Practical guidance on photometric methods of analysis*, Moscow, Khimiya (in Russian).
13. Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. (1969), *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem* [The method of sections. Application to the study of his state multiphase multicomponent systems], Saratov University, Saratov (in Russian).
14. Bernstein, I.Ya. and Kaminsky, Yu.L. (1986), *Spectrophotometric analysis in organic chemistry*, Leningrad, Khimiya (in Russian).
15. Abramzon, A.A., Bocharov, V.V. and Gaevoy, G.M. (1979), *Surfactants*, Leningrad, Khimiya (in Russian).
16. Elesina, V.V., Balabanova, S.S. and Vereshchagin. A.L. (2018), *Obtaining and studying the stability of foams*, Biysk (in Russian).
17. Chernykh, V.P. and Makurina, V.I. (1977), “Reactivity of substituted amides and hydrazides of aromatic sulfonic acids”, *Reactivity of organic compounds*, vol. XIV, no. 1 (49), pp. 106–115 (in Russian).
18. Peshkova, V.M. and Gromova, M.I. (1976) *Absorption spectroscopy in analytical chemistry*, Moscow, Vyshaya Shkola (in Russian).

**Information about the authors**

**Yulia B. Elchischeva**, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614068), analitik1973@mail.ru.

**Yulia S. Shelgunova**, student, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614068), nice.shelgunova@mail.ru

**Petr T. Pavlov**, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614068), pavlovpt@mail.ru

**Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 14 May 2024; accepted 29 May 2024*

Научная статья

УДК 622.765+541.183.24

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-52-61>

## Изучение осаждения и флотационного извлечения ионов скандия алкилбензолсульфокислотой и оксифосом Б

Светлана Александровна Заболотных<sup>1</sup>, Светлана Александровна Денисова<sup>2</sup>, Марьям Марлисовна Хузягулова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук», Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**Аннотация.** Изучены процессы осаждения и флотационного извлечения ионов скандия (III) анионогенными ПАВ алкилбензолсульфокислотой и оксифосом Б при различных концентрациях и соотношениях компонентов. Рассмотрено влияние кислотности среды и времени перемешивания на извлечение ионов металла. Осадок скандия с алкилбензолсульфокислотой выделен препартивно и проанализирован методами термогравиметрического, элементного и химического анализа, установлен состав соединения. Найдены условия количественного флотационного извлечения ионов скандия (III) с оксифосом Б.

**Ключевые слова:** скандий, алкилбензолсульфокислота, оксифос Б, осаждение, флотация

**Для цитирования:** Заболотных С.А., Денисова С.А., Хузягулова М.М. Изучение осаждения и флотационного извлечения ионов скандия алкилбензолсульфокислотой и оксифосом Б // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 2. С. 52–61. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-52-61>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-52-61>

## Study of precipitation and flotation recovery of scandium ions by alkylbenzene sulphonic acid and oxyphos B

Svetlana A. Zabolotnykh<sup>1</sup>, Svetlana A. Denisova<sup>2</sup>, Maryam M. Khuzyagulova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», Perm, Russia

<sup>2</sup>Perm State University, Perm, Russia

**Abstract.** The processes of precipitation and flotation recovery of scandium (III) ions by anionogenic surfactants alkylbenzenesulfonic acid and oxyphos B at different concentrations and components ratios have been studied. The influence of medium acidity and stirring time on the metal ion extraction was considered. The precipitate of scandium with alkylbenzenesulfonic acid was isolated preparatively and analysed by methods of thermogravimetric, elemental and chemical analysis, the composition of the compound was established. Conditions for quantitative flotation of scandium (III) ions with oxyphos B were found.

**Keywords:** скандий, алкилбензенесульфоновая кислота, оксифос Б, осаждение, флотация

**For citation:** Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Khuzyagulova, M.M. (2024) “Study of precipitation and flotation recovery of scandium ions by alkylbenzene sulphonic acid and oxyphos B”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 52–61. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-52-61>.

Повышенное внимание исследователей скандий начал привлекать с развитием микроэлектроники, ракетостроения и других новейших областей техники. Известно использование различных соединений скандия при создании высокотемпературной керамики, квантовомеханических усилителей, лазеров, люминофоров, эмиссионных материалов, диэлектриков, твердых электролитов, мощных осветительных галогенных ламп, катализаторов. Металлический скандий и его сплавы используются в самолето- и ракетостроении, водородной энергетике при создании термоядерных реакторов и оборудования нефтяных хранилищ, для создания мишеней нейтронных генераторов, фильтров для получения квазимонохроматического пучка нейтронов [1, 2].

Скандий относится к группе рассеянных элементов: собственных месторождений скандийсодержащие минералы не образуют [3]. Поэтому источником скандия служат промышленные отходы, например, гидролизная серная кислота производства диоксида титана, переработка которых осуществляется, в основном, гидрометаллургическими методами, такими как экстракция и ионный обмен [4–7]. Однако проблема поиска новых способов извлечения скандия является актуальной. Одним из наиболее перспективных методов является ионная флотация, достоинствами которой являются: избирательность, высокая скорость проведения процесса, эффективность при низких исходных концентрациях металла. Кроме этого, применение флотации позволяет избежать образования объемных осадков и использования дорогостоящих экстрагентов [8].

В качестве реагентов для флотации катионов металлов чаще всего выбирают анионные ПАВ

(АПАВ), способные образовывать малорастворимые комплексы с металлом, и стабилизировать гетерогенную систему для удаления образующегося пенного продукта из раствора, например, додецилсульфат натрия [9]. Ранее было установлено, что промышленновыпускаемое анионогенное поверхностноактивное вещество – алкилбензолсульфокислота (АБСК), также способно образовывать осадки с такими ионами как  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  и может использоваться для флотации [10]. Возможность использования оксифоса Б в качестве реагента для флотационного извлечения некоторых ионов металлов рассматривалась ранее в работе [11].

В связи с этим представляло интерес изучить перспективность использования анионогенных ПАВ алкилбензолсульфокислоты и оксифоса Б для флотационного извлечения ионов скандия.

### Объекты и методы исследования

*Реактивы.* В работе использовали анионогенные ПАВ:

- Алкилбензолсульфокислота (АБСК, ТУ 2481-026-05766480-2006,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H}$ , где  $n=12-14$ , м.м.=320,9 г/моль) [12].

- Калий бис(алкилполиоксоэтилен) фосфат (оксифос Б, ТУ 2484-344-05763441-2001,  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m]_2\text{POOK}$ ,  $n=8-10$ ,  $m=6$ )

Водные растворы ПАВ с концентрацией 0,1 моль/л готовили из навески. Точную концентрацию АБСК определяли титрованием раствором  $\text{NaOH}$  с индикатором бромкрезоловым зеленым [13]. Растворы с концентрацией 0,01; 0,001 моль/л получали соответствующим разбавлением.

В качестве источника ионов скандия (III) использовали сульфат скандия квалификации

ч.д.а., 0,1 моль/л раствор готовили растворением навески в воде, точную концентрацию устанавливали комплексонометрическим титрованием с ксиленоловым оранжевым в присутствии уротропинового буферного раствора с pH 4,10 [14]. Растворы с меньшей концентрацией получали соответствующим разбавлением.

Раствор гидроксида натрия NaOH с концентрацией 1,0 моль/л готовили из навески препарата квалификации ч.д.а., 0,1 моль/л раствор получали соответствующим разбавлением и стандартизовали по 0,1 моль/л раствору HCl, приготовленному из фиксанала.

Серная кислота, концентрированная (х.ч.,  $\rho=1,832$  г/мл). Раствор 5,0 моль/л (1,290 г/мл) готовили разбавлением концентрированной кислоты, растворы с концентрацией 1,0 и 0,1 моль/л готовили последовательным разбавлением более концентрированного раствора.

Для изучения процессов осаждения в химический стакан на 50 мл вносили 2,0 мл раствора скандия (III), раствор АБСК (оксифоса Б) в объеме, соответствующем стехиометрическому соотношению  $Sc^{3+}$  к АПАВ от 1:1 до 1:3, и доводили дистиллированной водой до объема 20,0 мл. Полученную смесь перемешивали с помощью мешалки в течение 1–7 мин. После перемешивания раствор отстаивали в течение 10 мин. Обращали внимание на внешний вид смеси (вид осадка, наличие суспензии). Раствор с осадком фильтровали через фильтр «синяя лента» и измеряли pH<sub>равн</sub> на иономере Мульти-тест ИПЛ-101 (СЕМИКО НПП, Россия). Для определения остаточного содержания иона металла в растворе над осадком собирали фильтрат в колбу на 50 мл и доводили до метки водой.

Содержание скандия в фильтрате определяли спектрофотометрически с хромазуролом S по методике [15] на спектрофотометре СФ-2000 (Спектр, Россия). Степень осаждения рассчитывали по формуле:

$$S, \% = 100 \cdot \left( 1 - \frac{C_{PZ\text{Э}(фильтрат)}}{C_{PZ\text{Э}(введенное)}} \right).$$

Осадок ионов скандия (III) с АБСК выделяли препартивно, высушивали на воздухе до постоянной массы, и исследовали на термоанализаторе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Швейцария). Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Vario EL Cube (Elementar, Германия).

Испытания по ионной флотации осуществляли на механической флотомашине ФМЛ 0,3 с объемом камеры 300 мл. Во флотационную ячейку вносили 200 мл 0,001 моль/л раствора  $Sc^{3+}$ , вводили рассчитанное количество 0,1 моль/л раствора АБСК (оксифоса Б), выдерживали в течение 1 мин для созревания осадка, включали воздух и собирали пену, содержащую сублат. По окончании флотации в камерном продукте определяли pH<sub>равн</sub> и остаточное содержание ионов скандия (III) спектрофотометрически по формуле, аналогичной степени осаждения.

### **Результаты и их обсуждение**

*Осаждение ионов скандия (III) АБСК и оксифосом Б.* В отсутствии кислот и щелочей при взаимодействии ионов скандия с алкилбензолсульфокислотой или оксифосом Б образуются белые аморфные осадки. Осадок с АБСК растворим в спирте, 1,0 моль/л серной кислоты и ледяной уксусной кислоты, с оксифосом Б – в 9,5 моль/л серной кислоты и ледяной уксусной кислоты.

Осадок ионов скандия (III) с АБСК, полученный при смешивании компонентов в соотношении 1:3, выделен препаративно и проанализирован методами элементного анализа и термогравиметрии. Согласно проведенным ис-

следованиям, при отсутствии щелочи образующийся осадок представляет собой простую соль катиона скандия и трех анионов алкилбензолсульфокислоты,  $\text{Sc}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$ . Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1.

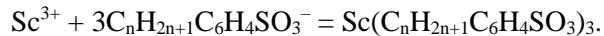
## Элементный состав осадка скандия (III) с АБСК

Элемент	Sc	C	H	S
Расчетное значение*	4,75	64,50	8,06	9,58
Экспериментальное значение	4,48**	65,89	9,24	9,52

\*М.м. алкилбензолсульфонат-иона считали равной 319,9 г/ моль.

\*\* Из данных термогравиметрического анализа. Считали, что образец полностью переходит в  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, полученный осадок представляют собой соль, образующуюся по уравнению:



Для установления возможности флотационного извлечения скандия в виде труднорастворимых соединений с предложенными АПАВ предварительно изучены процессы его осаждения при различных соотношениях компонентов, времени перемешивания и pH.

Оптимальное время смешения растворов для обоих ПАВ составило 1 мин, при более длительном перемешивании осадки частично растворяются.

В табл. 2 представлены результаты изучения осаждения Sc (III) алкилбензолсульфокислотой и оксифосом Б в зависимости от соотношений компонентов. Исследования показали, что сте-

пень осаждения ионов скандия (III) с АБСК из растворов с концентрацией меньше, чем  $8,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л не превышает 40% и практически не зависит от соотношения компонентов. Из растворов с концентрацией  $8,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л максимальная степень осаждения  $\text{Sc}^{3+}$  наблюдается при трехкратном избытке АБСК по отношению к металлу и составляет 74 %. В зависимости от соотношения  $\text{Sc}^{3+}$  и АБСК и концентрации растворов pH<sub>равн</sub> фильтрата после осаждения находится в интервале от 1,9 до 3,1.

Степень осаждения ионов скандия (III) с оксифосом Б максимальна при соотношении компонентов 1:3 и достигает 85% из  $8,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л растворов и 95% из растворов с концентрацией  $8,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Значения pH<sub>равн</sub> фильтрата после осаждения  $\text{Sc}^{3+}$  находятся в интервале от 2,2 до 4,2.

Таблица 2.

Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Sc (III) с АБСК и оксифосом Б  
от мольного соотношения компонентов ( $t=1$  мин)

АПАВ	n(Sc) : n(АПАВ)	C( $\text{Sc}^{3+}$ ), моль/л			
		$8,25 \cdot 10^{-3}$		$8,25 \cdot 10^{-4}$	
		pH <sub>равн</sub>	S, %	pH <sub>равн</sub>	S, %
АБСК	1:1	2,6	31,35	3,1	40,14
	1:2	2,0	58,88	2,7	37,31
	1:3	1,9	74,05	2,6	38,12
Оксифос Б	1:1	2,4	45,44	4,2	55,70
	1:2	2,3	66,63	4,0	73,21
	1:3	2,2	85,00	3,8	95,40

При соотношении Sc : АБСК = 1:1 и Sc : оксифос = 1:3 изучена зависимость осаждения ионов скандия (III) от концентрации гидроксид-ионов. При выполнении исследований придерживались следующего порядка слияния: 1) 2 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{Sc}^{3+}$ ; 2) эквимолярное количество АПАВ; 3) соответствующее количество раствора NaOH; 4) вода до общего объема 20 мл.

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации щелочи в смеси степень осаждения ионов скандия (III) с обоими ПАВ увеличивается, и при pH выше 5 приближается к 90% для АБСК. Из смесей с оксифосом Б осаждение  $\text{Sc}^{3+}$  выше 98% наблюдается при pH выше 2,5.

Известно, что ионы скандия начинают осаждаться из растворов сульфатов (0,0025 М) при pH 4,8–4,9 в виде основных солей, осаждение

заканчивается при pH 5,10 [1]. Поэтому резкое увеличение количества осадка и изменение его структуры позволяют предположить, что в области pH около 5 происходит осаждение ионов скандия С АБСК в виде основных солей. Основные соли переходят в гидроокиси при достижении концентрации щелочи, эквивалентной количеству скандия. Поэтому при pH выше 5 высокие значения степени извлечения объясняются осаждением гидроокиси скандия. Более эффективное осаждение  $\text{Sc}^{3+}$  оксифосом Б по сравнению с АБСК объясняется тем, что взаимодействие ионов Sc(III) с оксифосом Б может происходить не только за счет образования простых солей, но и достаточно прочных комплексных соединений. Введение в смеси серной кислоты приводит к постепенному растворению осадка и уменьшению степени осаждения.

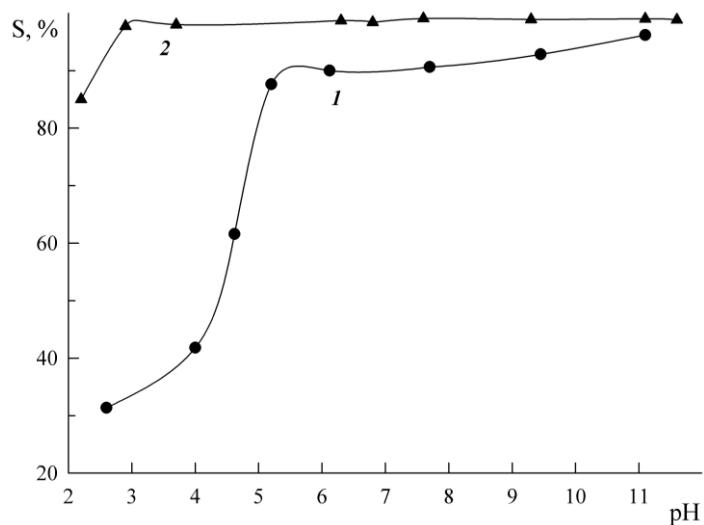


Рис. 1. Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Sc (III) АБСК (1) и оксифосом Б (2) от pH среды ( $C_{\text{Sc}} = 8,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\text{Sc}^{3+}$  : АБСК = 1:1,  $\text{Sc}^{3+}$  : Оксифос Б = 1:3,  $t = 1$  мин).

*Флотационное извлечение ионов скандия (III) с АБСК и оксифосом Б.* На рисунках 2 и 3 представлены результаты флотационного извлечения  $\text{Sc}^{3+}$  алкилбензолсульфокислотой и оксифосом Б в зависимости от соотношения компонентов и pH среды.

Согласно результатам исследований в кислой среде (pH<sub>равн</sub> 2,77–3,27) флотация ионов скандия (III) раствором АБСК не превышает 43 %. При увеличении количества АБСК до трехкратного мольного избытка по отношению к ионам скандия наблюдается уменьшение сте-

пени извлечения металла, причем при соотношениях 1:2 и 1:3 степень извлечения почти не отличается. Введение более чем трехкратного избытка АБСК приводит к обильному пенообразованию, что плохо оказывается на качестве флотации. В присутствии щелочи флотация ионов скандия АБСК максимальна при соотношении компонентов 1:1 в интервале  $pH_{\text{равн}}$  4,8–5,0. Это говорит о том, что скандий флотируется с АБСК в виде основных солей. При более высоких значениях  $pH$  флотация скандия

падает за счет увеличения концентрации плохо флотируемых гидроксидов. Эффективность извлечения ионов скандия (III) при введении  $\text{OH}^-$ -ионов зависит от соотношения  $\text{Sc}$  : Оксифос Б. При соотношении компонентов 1:1 максимальное извлечение  $\text{Sc}^{3+}$  (94%) происходит при введении двукратного избытка  $\text{OH}^-$ -ионов по отношению к металлу ( $pH_{\text{равн}} 6,4$ –6,7). Поэтому можно предположить, что в этом случае скандий флотируется в виде соединения  $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{R}$ , где  $\text{R}$  – это анион оксифоса Б.

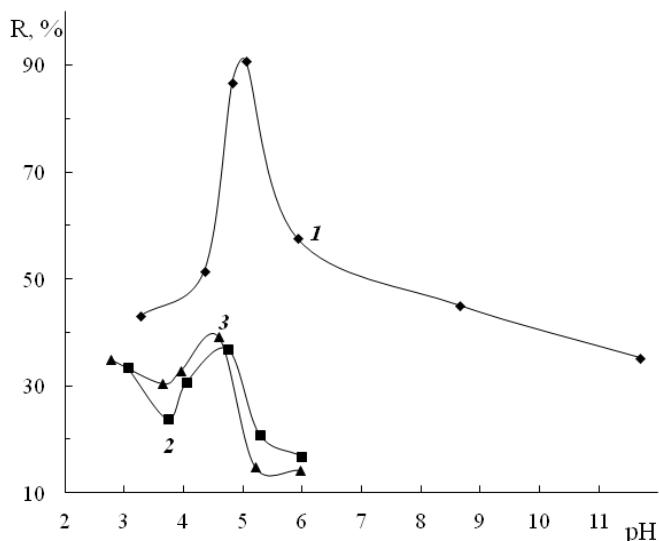


Рис. 2. Зависимость флотационного извлечения ионов Sc (III) с АБСК от  $pH$  среды при различных соотношениях  $\text{Sc}^{3+}$ : АБСК: 1 – 1:1; 2 – 1:2; 3 – 1:3 ( $C_{\text{Sc}} = 8,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\tau_{\text{фл}} = 5$  мин).

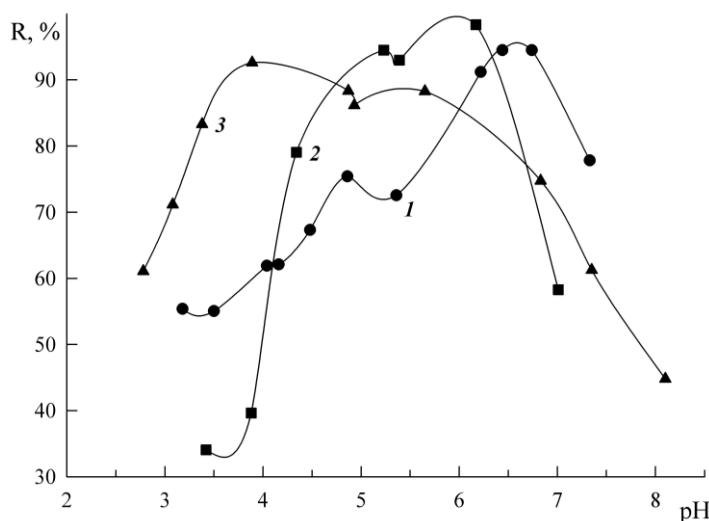


Рис. 3. Зависимость флотационного извлечения ионов Sc (III) с оксифосом Б от  $pH$  среды при различных соотношениях  $\text{Sc}^{3+}$ : оксифос Б: 1 – 1:1; 2 – 1:2; 3 – 1:3 ( $C_{\text{Sc}} = 8,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\tau_{\text{фл}} = 5$  мин)

Наиболее высокая степень извлечения ионов скандия (III) (94–98%) при соотношении Sc : ПАВ = 1:2 наблюдается при меньшем значении рН<sub>равн</sub>, равном 5,2–6,2. В этом случае, вероятно, извлечение происходит в виде основной соли Sc(OH)R<sub>2</sub>. При значениях pH более 6,5 наблюдается резкое падению степени флотационного извлечения.

В присутствии трехкратного избытка оксифоса Б максимум излечения Sc<sup>3+</sup> составил 93% при pH 3,9, из чего можно предположить, что извлечение скандия (III) происходит в виде соединения ScR<sub>3</sub>. В более кислой среде флотация целевого продукта снижается вследствие растворения сублата, в более щелочной – из-за образования малофлотируемых гидроксидов. Повышение концентрации АПАВ в смесях приво-

дит к обильному пенообразованию и снижению качества флотации.

### **Заключение**

Установлено, что из двух исследованных АПАВ для флотации ионов скандия (III) наиболее перспективным реагентом является оксифоса Б, что объясняется его способностью к образованию координационных связей между атомами кислорода и металлом. В зависимости от соотношения Me : ПАВ флотация скандия оксифосом Б на уровне 86–98 % происходит в интервале pH от 3,5 до 6,7. Важным преимуществом использования оксифоса Б в процессах извлечения ионов Sc(III) является возможность их количественного осаждения и флотации из кислых растворов.

### **Список источников**

1. Морачевский Ю.В., Церковницкая И.А. Основы аналитической химии редких элементов. Л.: ЛГУ им. А.А. Жданова, 1980. 207 с.
2. Семенов С.А., Резник А.М., Букин В.И. Технологические аспекты сырьевой базы скандия // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 1997. № 6. С. 23–25.
3. Шахно И.А., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высшая школа, 1976. 360 с.
4. Коровин С.С., Зимина Г.В., Резник А.М., Букин В.И., Корнюшко В.Ф. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. М.: МИСИС. 1996. 438 с.
5. Лысенко О.А., Костикова Г.В. Экстракционное рафинирование скандия нейтральными фосфорограническими соединениями из хлоридно-нитратных растворов // Известия СПбГТИ (ТУ). 2022. № 61 (87). С. 27–32.
6. Абдурахмонов О.Э., Семенов С.А., Соколова Ю.В. Экстракционное извлечение скандия из сернокислых растворов выщелачивания красных шламов алюминиевого производства // Цветные металлы. 2022. № 4. С. 33–39.
7. Kuzmin V.I., Kuzmina A.A., Kalyakin S.N., Mulagaleeva M.A. Extraction of scandium halides with mixtures of tributylphosphate and molecular iodine // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2020. № 13(3). P. 418–429.
8. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Ионная флотация – перспективный способ переработки редкометалльного сырья // Естественные и математические науки в современном мире. 2013. Вып. 8. С. 134–138.

9. Lutsky D.S., Dzhevaga N.V., Lobacheva O.L. Extraction, Removal and Separation of Rare-Earth Elements in Aqueous Solutions // Natural and Technical Sciences. 2019. № 4 (130), pp. 17–21.
10. Zabolotnykh S.A., Denisova S.A., Nagovitsyn R.R., Vaulina V.N. Alkylbenzenesulfonic acid as a reagent for flotation extraction of lanthanum (III), samarium (III) and terbium (III) ions // ChemChemTech. 2023. V. 66. № 3. P. 45–51.
11. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Ризванова Л.Г. Ионная флотация некоторых многозарядных катионов металлов оксифосом Б // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 8. С. 40–43.
12. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества // Справочник. Л.: Издательство «Химия». 1979. 376 с.
13. Заболотных С.А., Денисова С.А. Определение алкилбензолсульфокислоты в водных растворах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11. Вып. 1. С. 17–29.
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 359 с.
15. Пестов Р.Г., Денисова С.А. Изучение влияния ПАВ на спектрофотометрические характеристики лантана и скандия с некоторыми органическими реагентами // Современные аспекты химии: материалы V молодежной школы-конференции. Пермь: ПГНИУ, 2018. С. 53–54.

#### **Информация об авторах**

**Светлана Александровна Заболотных**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов, «Институт технической химии УрО РАН» (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3), zabolotsveta@mail.ru

**Светлана Александровна Денисова**, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, Букирева, 15), sw.denisova@yandex.ru

**Хузягулова Марьям Марлисовна**, студент, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, Букирева, 15)

#### **Финансирование**

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 124020500033-8.

#### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

*Поступила 14 июня 2024 г; принята к публикации 29 июня 2024 г.*

#### **References**

1. Morachevsky Yu.V., Tserkovnitskaya I.A. (1980) *Osnovy analiticheskoy khimii redkikh elementov* [Fundamentals of analytical chemistry of rare elements], LSU named after. A.A. Zhdanova, Leningrad (In Russian).
2. Semenov S.A., Reznik A.M., Bukin V.I. (1997) *Tekhnologicheskiye aspekty syr'evoy bazy skandiya* [Technological aspects of scandium raw material base], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya*, no. 6, pp. 23–25 (In Russian).

3. Shakhno I.A., Shevtsova Z.N., Fedorov P.I., Korovin S.S. (1976) *Khimiya i tekhnologiya redkikh i rasse-yannykh elementov* [Chemistry and technology of rare and trace elements], Vysshaya shkola, Moscow.
4. Korovin S.S., Zimina G.V., Reznik A.M., Bukin V.I., Kornyushko V.F. (1996) *Redkiye i rasseyannyye elementy. Khimiya i tekhnologiya* [Rare and scattered elements. Chemistry and technology], MISIS, Moscow. (In Russian).
5. Lysenko O.A., Kostikova G.V. (2022) *Ekstraktsionnoye rafinirovaniye skandiya neytral'nymi fosfororganicheskimi soyedineniyami iz khloridno-nitratnykh rastvorov* [Extraction refining of scandium with neutral organophosphorus compounds from chloride-nitrate solutions], *Bulletin of St PbSIT (TU)*, no. 61 (87), pp. 27–32. (In Russian).
6. Abdurakhmonov O.E., Semenov S.A., Sokolova Yu.V. (2022) *Ekstraktsionnoye izvlecheniye skandiya iz sernokislykh rastvorov vyshchelachivaniya krasnykh shlamov alyuminiyevogo proizvodstva* [Extraction extraction of scandium from sulfuric acid leaching solutions of red mud from aluminum production], *Tsvetnyye metally*, no 4, pp. 33–39. (In Russian).
7. Kuzmin V.I., Kuzmina A.A., Kalyakin S.N., Mulagaleeva M.A. (2020), “Extraction of scandium halides with mixtures of tributylphosphate and molecular iodine”, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, no. 13(3), pp. 418–429.
8. Dzhevaga N.V., Lobacheva O.L. (2013) *Ionnaya flotatsiya – perspektivnyy sposob pererabotki redkometall'nogo syr'ya* [Ion flotation is a promising method for processing rare metal raw materials], *Yestestvennyye i matematicheskiye nauki v sovremennom mire*, no. 8, pp. 134–138. (In Russian).
9. Lutsky, D.S., Dzhevaga, N.V. and Lobacheva, O.L. (2019), “Extraction, Removal and Separation of Rare-Earth Elements in Aqueous Solutions”, *Natural and Technical Sciences*, no. 4 (130), pp. 17–21.
10. Zabolotnykh S.A., Denisova S.A., Nagovitsyn R.R., Vaulina V.N. (2023), “Alkylbenzenesulfonic acid as a reagent for flotation extraction of lanthanum (III), samarium (III) and terbium (III) ions”, *Chem-ChemTech*, vol. 66, no. 3, pp. 45–51.
11. Lesnov A.Ye., Kudryashova O.S., Rizvanova L.G. (2014) *Ionnaya flotatsiya nekotorykh mnogozaryadnykh kationov metallov oksifosom B* [Ion flotation of some multicharged metal cations with oxyphos B], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, vol. 57, no. 8, pp. 40–43.
12. Abramzon, A.A., Bocharov, V.V., Gaevoy, G.M. (1979). *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva: Spravochnik* [Surfactants: A Handbook]. Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russian).
13. Zabolotnykh, S.A. and Denisova S.A. (2021), “Determination of Alkylbenzolsulphonic acid in aqueous solutions”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*. Vol. 11, no. 1, pp. 17–29. (In Russian).
14. Schwarzenbach, G., and Flashka, G. (1970), *Kompleksometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration], Khimiya, Moscow, Russia. (In Russian).
15. Pestov R.G., Denisova S.A. (2018) *Izuchenije vliyanija PAV na spektrofotometricheskiye kharakteristiki lantana i skandiya s nekotorymi organicheskimi reagentami* [Study of the influence of surfactants on the spectrophotometric characteristics of lanthanum and scandium with some organic reagents], In: Sovremennyye aspeki khimii – materialy V molodezhnoy shkoly-konferentsii, Perm, pp. 53–54.

#### **Information about the authors**

**Svetlana A. Zabolotnykh**, Candidate of Chemistry Sciences, research assistant, Laboratory of organic complexing reagents, «Institute of Technical Chemistry of the UB RAS» (614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia), zabolotsveta@mail.ru.

**Svetlana A. Denisova**, Candidate of Chemistry Sciences, associate professor, Department of analytical chemistry and expertise, Perm State University (614068, 15, Bukireva st., Perm, Russia), sw.denisova@yandex.ru.

**Maryam M. Khuzyagulova**, student, Department of analytical chemistry and expertise, Perm State University (614068, 15, Bukireva st., Perm, Russia).

#### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 14 June 2024; accepted 29 June 2024*

Обзорная статья

УДК 544.2+666.22+546.05

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-62-75>

## Получение диоксида кремния и контроль параметров

**Мария Сергеевна Михайлова<sup>1,2</sup>, Наталья Александровна Медведева<sup>1</sup>, Александр Олегович Возяков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Публичное акционерное общество «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия

**Аннотация.** В статье представлен обзор методов получения диоксида кремния. Акцентировано внимание на наиболее актуальном методе – золь-гель синтезе. Описано влияние реагентов, водородного показателя среды, растворителя и других параметров на свойства диоксида кремния. Сделан вывод, что данный метод имеет преимущества перед иными способами получения благодаря множественному контролю параметров, но имеются тонкости синтеза, которые требуют дальнейшего изучения.

**Ключевые слова:** диоксид кремния, методы получения, золь-гель синтез, гидрокси-группы, алcoxис-группы.

**Для цитирования:** Михайлова М.С., Медведева Н.А., Возяков А.О. Получение диоксида кремния и контроль параметров // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 2. С. 62–75  
<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-62-75>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-62-75>

## Silicon dioxide production and parameter control

**Maria S. Mikhailova<sup>1,2</sup>, Natalya A. Medvedeva<sup>1</sup>, Aleksandr O. Vozyakov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Perm State National Research University, Perm, Russia

<sup>2</sup>PJSC Perm scientific-industrial instrument making company (PNPPK), Perm, Russia

**Abstract.** The article provides an overview of the methods for producing silicon dioxide. Attention is focused on the most relevant method – sol-gel synthesis. The influence of reagents, the hydrogen index of the medium, the solvent and other parameters on the properties of silicon dioxide is described. It is concluded that this method has advantages over other methods of production due to multiple parameter control, but there are subtleties of synthesis that require further study.

**Keywords:** silicon dioxide, production methods, sol-gel synthesis, hydroxy groups, alkoxy groups.

**For citation:** Mikhailova, M.S., Medvedeva, N.S. and Vozyakov, A.O. (2024) “Silicon dioxide production and parameter control”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 62–75. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-2-62-75>.

Диоксид кремния находит широкое применение в промышленности в аморфном и кристаллическом состояниях. Достаточно часто данное соединение именуют по его природной форме – кварц. В зависимости от присутствующей фазы в стекле он подразделяется на два типа: природный и синтетический. Синтетический кварц находит применение в устройствах для волоконно-оптической связи [1–3] благодаря ряду преимуществ: минимальное содержание микропримесей, возможность изменения свойств за счет регулирования параметров в широком диапазоне и др.

В зависимости от способа получения диоксида кремния, порошкообразный продукт имеет различные свойства, по которым определяется его сфера применения. Аморфный с минимальным содержанием пор используется в фармацевтической промышленности и в пищевой в качестве добавки Е551, препятствующей слеживанию и комкованию [4]. Как отмечают авторы [5, 6] вне зависимости от происхождения кварца, материалы с высокоразвитой поверхностью используются в качестве сорбентов и минеральных наполнителей.

Большинство свойств, которыми обладает продукт, задаются методом его получения. Например, как указывают авторы патентов [7, 8], методом пламенного гидролиза возможно получить пирогенный диоксид кремния, который имеет высокие значения удельной площади поверхности ( $200\text{--}350 \text{ м}^2/\text{г}$ ), в сравнении с получаемым продуктом другими методами.

Путем измельчения природного кварца достигаются фракции не более 10 мкм при этом удельная площадь поверхности может варьироваться от 150 до 800  $\text{м}^2/\text{г}$ , но следует отметить, что данный способ получения имеет существен-

ный недостаток в содержании примесей металлов и их оксидов (0,34 г на 1 г продукта) [5].

Иным вариантом получения диоксида кремния является гидротермальный метод. Технологиями, основанными на данном методе, выращивают кристаллы кварца для устройств волоконно-оптической связи [9]. Он позволяет получить достаточно большие заготовки (толщиной 5 см и более), которые обладают требуемым пьезоэлектрическим эффектом. Среди недостатков выделяются: продолжительность процесса (от двух недель) и экстремальные условия получения: для выращивания кристаллов  $\text{SiO}_2$  используют автоклавы, где поддерживаются высокие температуры ( $1700^\circ\text{C}$ ) и давления (1.3–2 кБар). Готовые кристаллы кварца подходят для оборудования, когда, в свою очередь, сами оптические волокна производятся из стекла, полученного из порошкообразного диоксида кремния посредством золь-гель технологии. Именно данному методу будет посвящена работа. В статье описаны свойства получаемого продукта в зависимости от параметров на стадии получения золя, перехода в гель и термической обработки.

### **Золь-гель метод**

Золь-гель синтез – группа методов, включающих в себя получение золя с последующим переходом в гель. Данная технология нашла значительное применение за счёт обеспечения условий для возможности направленного регулирования многих механических, электрических, оптических и других свойств наноматериалов [10, 11]. В зависимости от параметров синтеза меняются свойства конечного продукта. Например, изменение концентраций реагентов, условий, типа катализатора может привести к различным значениям удельной площади

поверхности, содержания примесей, оптических показателей, пористости и других характеристик.

Золь-гель технология позволяет получать легированные и особо чистые стеклообразные материалы как в виде пористых сухих гелей (ксерогелей), аэрогелей, так и уплотненных в виде объемных материалов, тонких пленок и порошков (рис. 1).

Золь-гель процесс начинается с образования золя, подвергающегося последующему гелеобразованию и дегидратации, далее следует термическая обработка геля для удаления воды и продуктов гидролиза, а также уплотнения и придания определённой пористости [10]. Одними из наиболее часто используемых золь-

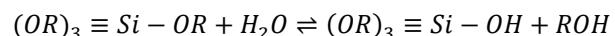
гель прекурсоров являются алкоксисиланы, из которых получают силикатные ксерогели и стекла, хотя золь-гель технология не ограничивается такими материалами [12].

Первой стадией процесса является синтез золя. Золь – стабильная дисперсная система, состоящая из твёрдых частиц, равномерно распределенных в жидкой дисперсионной среде. В получении диоксида кремния на данной стадии образуется кремниевая кислота. Мономерная кремниевая кислота может быть получена гидролизом галогенидов, сложных эфиров, алкоксидов кремния, а также силикатов щелочных металлов. Наиболее часто используют алкоксиды кремния, например,  $Si(OR)_4$ , где R– это группы  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  или  $-C_3H_7$ [10].



Рис.1 Схематичное изображение процессов по золь-гель методу

В общем виде реакция гидролиза алкилпроизводных кремниевых кислот протекает по следующей схеме:

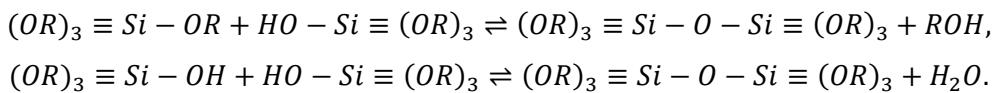


Структура ксерогелей сильно зависит от условий гидролиза. При основном гидролизе (зачастую катализатором выступает гидроксид аммония) образуется зернистая структура. Кис-

лотный катализатор приводит к линейным, слегка сшитым полимерным кластерам [13]. Образующаяся структура гелей в дальнейшем влияет на концентрации, удерживаемых органических веществ, или на степень гидролиза.

За процесс гелеобразования отвечает реакция поликонденсации. Следует упомянуть, что гидролиз и конденсация всегда протекают од-

новременно, но с разными константами скорости. Другими словами, когда превалирует процесс гидролиза, процесс конденсации также



Данный процесс можно рассматривать как разрушение коллоидной системы, поэтому переход золя в гель инициируется различными разрушающими факторами: введение твердой поверхности, воздействие химических реагентов, изменение температуры и т.д.

Авторы работ [14–18] указывают на зависимость кинетики золь-гель процесса от значения pH среды(рис.2). Как было показано, на практике процессы гидролиза и конденсации не разграничиваются во времени, но существует возможность повлиять на их константы скорости изменением pH среды [15]. Это может быть и смена типа катализатора [16], и изменение концентрации. Скорости гидролиза и поликонденсации зависят от pH среды неодинаково: для реакции гидролиза наблюдается минимальная скорость протекания реакции в среде со значением pH=7; для поликонденсации – наивысшая скорость в очень кислых средах и падение до минимального значения при pH=4,5; в диапазоне значений pH 4,5-14 наблюдается параболическая зависимость [17].

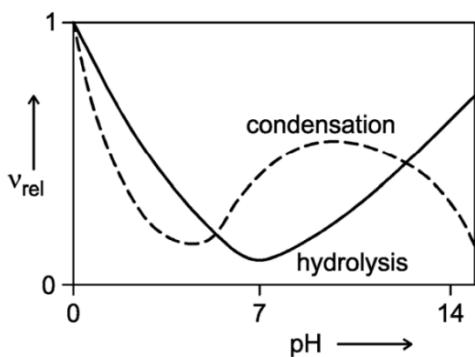
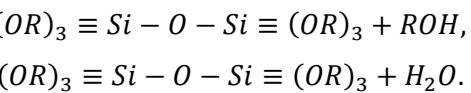


Рис. 2 Зависимость относительных скоростей реакций гидролиза  $Si(OR)_4$  и конденсации от pH [17]

начинается, но с гораздо меньшей скоростью, и наоборот [13, 14]. Реакции конденсации представлены в следующих схемах:



Значение водородного показателя среды влияет на относительные скорости реакций гидролиза и конденсации, тогда как изменение скорости оказывается на содержание OH-групп, что, в свою очередь, отражается на оптических свойствах стекла. В работах по получению волоконных световодов [19, 20] авторы указывают на требуемое низкое содержание гидроксильных групп в кварце (~0,001–0,006 мас. %), что приводит к сокращению оптических потерь(затухание варьируется от 18 до 22 дБ/км). Ещё один вариант негативного воздействия наличия гидроксильных групп в стекле – это то, что они сокращают срок службы ламп [21]. Одним из параметров, который позволяет контролировать содержание гидроксильных групп в получаемом продукте, является отношение скоростей двух процессов: гидролиза ТЭОСа и поликонденсация с образованием диоксида кремния. Поскольку в процессе золь-гель перехода гидроксильные группы силана образуются в результате гидролиза кремнийорганического соединения и затем последовательно конденсируются в кремнезем, в зависимости от соотношения относительных скоростей контролируется содержание гидроксильных групп. Таким образом, когда фактор влияния способствует гидролизу больше, чем конденсации, наблюдается увеличение содержания гидроксильных групп на частицах диоксида кремния, и, наоборот, количество гидроксильных групп будет уменьшаться, если скорость конденсации будет выше, чем скорость гидролиза [22]. К этим

факторам можно отнести изменение температуры и концентрации реагентов. Как отмечают авторы работы [23] такие параметры, как: удельная площадь поверхности, распределение пор по размерам и их тип, плотности упаковки частиц, характер структуры геля, – не оказывают влияния на концентрацию гидроксильных групп

в конечном продукте. В этой же работе отмечено, что наиболее вероятным вариантом присоединения гидроксильной группы будет вид силанольной (одна OH-группа на один поверхностный атом Si). Но также возможно присоединение гидроксильных групп к атомам кремния по вариантам, представленным на рис. 3.

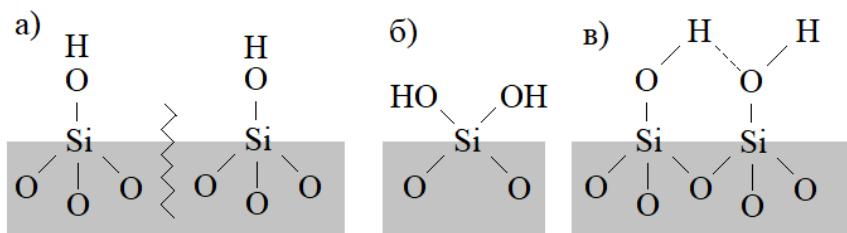


Рис. 3. Гидроксильные группы, образующиеся в частицах кремнезема, полученных при золь-гель синтезе ТЭОСа: а) изолированные силанольные группы, б) геминальные, в) вицинальные[23]

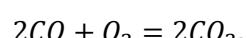
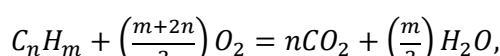
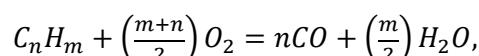
Следует отметить, что снизить содержание этих групп (также изолированных) возможно с помощью термической обработки [22].

Помимо силанольных связей, с кремнием остаются связанные алcoxси-группы в виде Si-O-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>. Как отмечено выше, гидролиз прекурсора для диоксида кремния продолжается длительное время и протекает даже в процессе перехода золя в гель. Предполагаемой причиной наличия оставшихся алcoxси-групп указывается, что в процессе нагревания с целью дегидратации после гелеобразования смещается равновесие реакции гидролиза и некоторая часть гидролизованных молекул кремнийсодержащего вещества вступает в реакцию со спиртом – этерификацию [13, 24]. Поэтому высушенные гели могут содержать достаточно большое количество углеродводородных радикалов. То есть содержание связанного углерода может достигать 0,2-0,3 % (вес.).

Следовательно, при получении диоксида кремния рекомендуется следить за вышеука-

занными параметрами, так как впоследствии большое количество остаточных химически связанных алcoxси- и гидроксильных групп могут стать причинами дефектов в конечном термически обработанном порошкообразном продукте. Это может проявляться следующим образом, пористые, сильно увеличенные в размере частицы порошка; отдельные черные частички; большие сферические частицы с остекленной поверхностью. Внешний вид термически обработанных образцов с дефектами продемонстрирован на рис. 4.

Данная ситуация наблюдается, потому что при повышении температуры данные группы вступают в реакцию горения (при условии термообработки в атмосфере) и претерпевают переход в газообразное состояние.



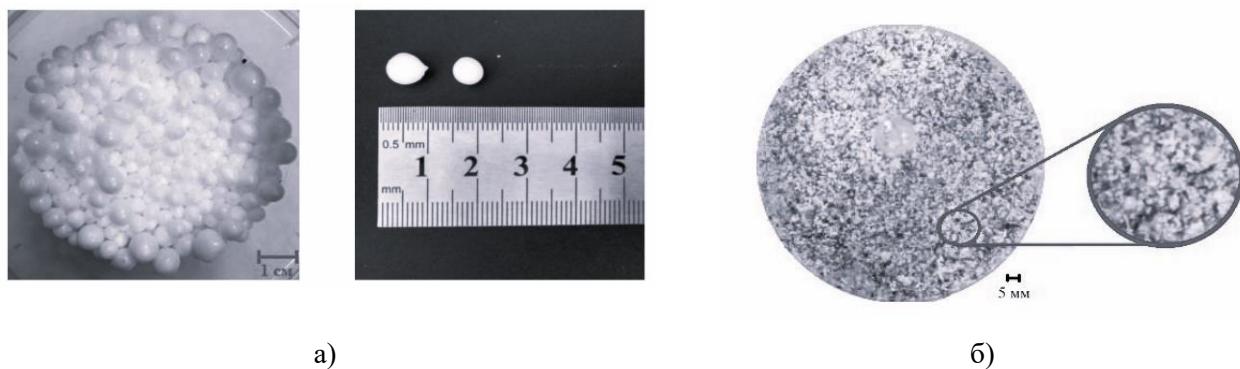


Рис. 4 Внешний вид термически обработанных образцов с дефектами:

а) увеличенные частицы с остеклённой поверхностью, б) порошок с черными включениями [25]

В ситуации, где группы оказались не на поверхности частиц, т. е. изолированные, пузырьки газа не могут выйти на поверхность, что влечет за собой вспенивание. Таким образом, некоторые дефекты закладываются на стадии гидролиза [25].

Также к свойствам конечного продукта, формирующемуся по условиям первой стадии, относятся размеры частиц и наличие пор. Размеры частиц формируются концентрациями реагентов при синтезе золя [26]. В зависимости

от системы, в которой протекает гидролиз, можно получить микро-, мезо- или макропористые материалы (рис.5). К микропористым материалам относятся обладатели пор с диаметром меньше 2 нм, мезопоры находятся в интервале значений 2-50 нм, поры в диаметре более 50 нм присутствуют в макропористых материалах. Последние образуются в бесспиртовой системе [27], тогда как уменьшение размеров пор в системе наблюдается, если реакция проходила в среде растворителя.

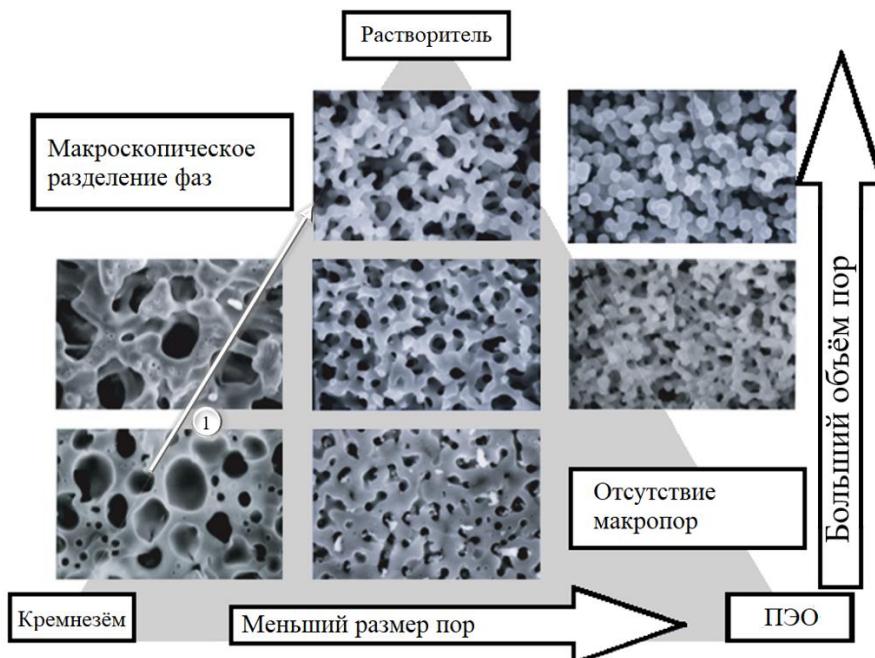


Рис. 5 Зависимость морфологии макропористого геля от параметров состава[28]

С уменьшением размеров пор меняется их объём. Автор работы [28] изобразил трёхкомпонентную систему и зависимость морфологии от состава (рис. 5). Как было сказано, в присутствии растворителя система имеет микропористую структуру, но вместе с этим, как видно по стрелке 1, увеличивается объём, занимаемый порами. Если требуется получить аморфный диоксид кремния с минимальным наличием пор, то можно уменьшить размер различными добавками. Уменьшение количества поддаётся посредством термической обработки [29].

Известно, что с размерами частиц связано значение удельной площади поверхности, следовательно, на развитость поверхности также влияет соотношение компонентов [30]. Для определённых задач требуется материал с низкими значениями удельной площади поверхности, данные свойства можно достичь термической обработкой: в диапазоне температур 800–900 °C начинается процесс уплотнения, т. е.

поры уменьшаются, частицы становятся ближе и значение удельной площади поверхности снижается [25].

Термическая обработка влияет на многие свойства конечного продукта, вследствие чего может быть названа одной из важных стадий получения кварцевого стекла. По исследованиям и публикациям в этой области можно сделать несколько выводов:

1. В диапазоне температур 100–250°C происходит полная дегидратация гигроскопической воды, но химически связанный на больших температурах [29];
2. В диапазоне температур 400–600°C наблюдается экзотермический эффект, связанный со сжиганием углерода [31];
3. Как было сказано, в интервале 800–900°C начинается процесс уплотнения [25].

Помимо превращений с изменением массы, диоксид кремния претерпевает фазовые переходы согласно диаграмме состояния (рис.6).

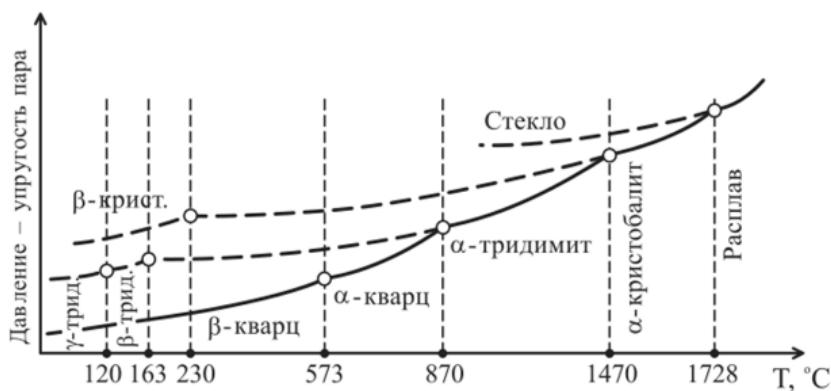


Рис. 6. Диаграмма состояния системы  $\text{SiO}_2$  [32]

Одно из важных применений нашёл легированный кварц – кварц с требуемым содержанием примеси легирующего компонента. Используется для изготовления оптического волокна и лазеров [33–35], потому что в конструкции волокон возникает разница показателей прелом-

ления, что приводит к меньшим потерям сигнала. Добиваются разницы показателей благодаря различным легирующим добавкам.

Легирующий компонент выбирают от требуемых свойств. Оксид бора и фтор используются для понижения показателя преломления,

то есть их вводят, если кварцевый стержень будет сердцевиной оптического волокна с кварцевой оболочкой. Но если требуется сердцевину сделать из чистого  $\text{SiO}_2$ , вводятся оксиды алюминия, титана, циркония, германия и фосфора для увеличения показателям преломления, необходимого для оптической оболочки.

На практике реализуются несколько методов получения: спекание кварцевой заготовки с легирующими добавками, добавление концентратов, введение добавки на стадии золя [37-41]. Во всех перечисленных методах существует

проблема потери легирующего компонента на стадиях синтеза, удаления дисперсионной среды и термической обработки.

### Заключение

Таким образом, материалы из кварца получают многими способами: пламенный гидролиз, измельчение природного кварца и гидротермальный метод,— наиболее перспективным с точки зрения получения особо чистых материалов является золь-гель синтез, благодаря возможности варьирования параметров и получения продукта с заданными свойствами.

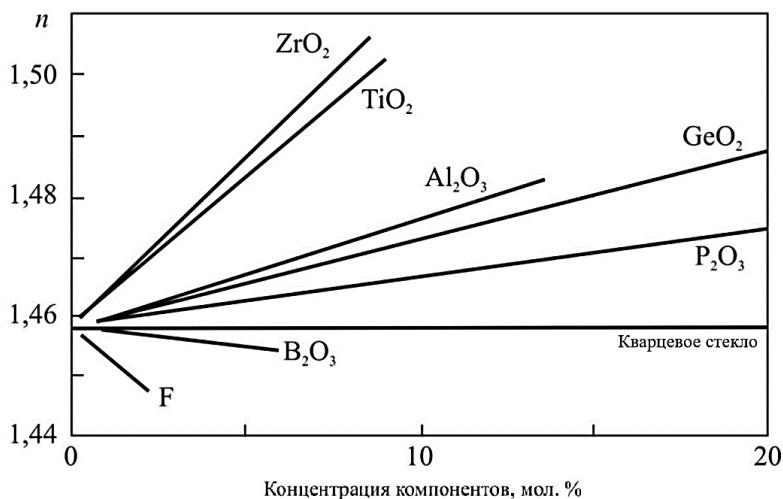


Рис. 7. Зависимости показателя преломления кварцевого стекла от концентрации легирующих компонентов [36]

Благодаря возможностям получения продуктов различной структуры(частицы, плёнки и монолитные объекты), золь-гель синтез находит широкое применение в промышленности и с каждым годом находит развитие в науке. Хоть метод изучался в прошлом и продолжает

на сегодняшний день, научные деятели, работающие с данным методом, сталкиваются с тонкостями, которые требуют более глубокого изучения. В перспективе данный метод найдёт всё большее применение в различных сферах производств.

### Список источников

1. Yuan L., Zh L., Hengjun Y. Interference type integral photo-signal modulator and preparation thereof. Pat. № 101369084. 2010.
2. Vlasova K.V., Konovalov A.N., Makarov A.I. et al. Synthetic Crystalline Quartz as an Optical Material for Power Optics // Radiophysics and Quantum Electronics. 2019. Vol. 62, No 3. P. 439-446. <https://doi.org/10.1007/s11141-019-09989-4>.

3. Ma C., Peng D., Bai X. et al. A Review of Optical Fiber Sensing Technology Based on Thin Film and Fabry–Perot Cavity // Coatings. 2023. Vol. 13. P. 1277. <https://doi.org/10.3390/coatings13071277>.
4. Кутинцева Е.С., Усольцева И.О., Передерин Ю.В. Способы получения высокодисперсного диоксида кремния // Ползуновский вестник 2021. №2. С. 188–193. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.026>.
5. Наседкин В.В., Лукашов В.И. Способ получения аморфного диоксида кремния. Патент № 2402485. 2009.
6. Николенко Ю.М., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. и др. Сорбция ионов марганца из водных растворов образцами диоксида кремния полученными из рисовой шелухи // Вестник ДВО РАН. 2012. №5. С. 70–73.
7. Кочурков А.А., Стороженко П.А., Поливанов А.Н. и др. Способ получения пирогенного диоксида кремния и горелка для его осуществления. Патент № 2350559. 2007.
8. Вавилов В.В., Гезалов А.А., Кочурков А.А. и др. Способ переработки кремнийсодержащих отходов пламенным гидролизом и устройство для его осуществления. Патент № 2440928. 2010.
9. Laudise R.A. Hydrothermal Synthesis of Crystals // Chemical & Engineering News. 1987. Vol. 65, No 39. P. 30–43. <https://doi.org/10.1021/cen-v065n039.p030>.
10. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 328 с.
11. Кузнецова С.А., Халирова О.С., Лютова Е.С. и др. Золь-гель метод получения тонкопленочных оксидных материалов различного назначения: обзор результатов исследований на кафедре неорганической химии томского государственного университета // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 27. С. 39–53.
12. Grzegorczyk M., Rybaczuk M., Maruszewski K. Ballistic aggregation: an alternative approach to modeling of silica sol-gel structures // Chaos, Solitons and Fractals. 2004. Vol. 19. P. 1003–1011. [https://doi.org/10.1016/S0960-0779\(03\)00246-7](https://doi.org/10.1016/S0960-0779(03)00246-7).
13. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. NY, Academic Press, 1990. 908 p.
14. Brinker C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure // Journal of Non-Crystalline Solids. 1988. Vol 100. P. 31–50. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1).
15. Жикина Л.А., Минкин А.М., Васягин А.Н. и др. Установление кинетических зависимостей процесса золь-гель синтеза диоксида кремния на основе тетраэтоксисилана с использованием рефрактометрического оптоволоконного датчика на принципе обратных отражений // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2023. № 4. С. 108–121.
16. Cihlar J. Hydrolysis and polycondensation of ethylsilicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1993. Vol. 70. P. 239–251. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80298-S](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80298-S).
17. Schubert U. Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process // The Sol-Gel Handbook. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. P. 1–28.

18. Basudeb K., Goutam D., Dibyendu G. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS // Journal of Non-Crystalline Solids 2000. Vol. 272. P. 119–126. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00231-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00231-3).
19. Боганов А.Г., Дианов Е.М., Корниенко Л.С. и др. Безгидроксильное кварцевое стекло для волоконных световодов с малыми потерями и его сравнительные радиационно-оптические свойства // Квантовая электроника. 1977. Т. 4, № 5. С. 996–1003.
20. MacChesney J.B., Jaeger R.E., Pinnow D.A et al. Low-loss silica core-borosilicate clad fiber optical waveguide // Applied Physics Letters. 1973. Vol. 23, No 6. P. 340–341. <https://doi.org/10.1063/1.1654911>.
21. Sloots B. Measuring the low OH content in quartz glass // Vibrational Spectroscopy. 2008. Vol. 48, No 1. P. 158–161. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.01.004>.
22. Kim J.M., Chang S.M., Kong S.M. et al. Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process // Ceramics International. 2009. Vol. 35, No 3. P. 1015–1019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.04.011>.
23. Zhuravlev L.T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas // Langmuir. 1987. Vol. 3, No 3. P. 316–318. <https://doi.org/10.1021/la00075a004>.
24. Химич Н.Н. К вопросу о высушивании монолитного кремниевого геля // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30, № 1. С. 146–148.
25. Возяков А.О., Порозова С.Е. О формировании дефектов в гранулах кварцевого стекла на основе тетраэтоксисилана // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2020. Т. 22, № 3. С. 44–50. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2020.3.06>.
26. Kesmez Ö., Burunkaya E., Kiraz N. et al. Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO<sub>2</sub> coatings // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. Vol. 357, No 16. P. 3130–3135. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.003>.
27. Kajihara K., Kuwatani S., Maehana R. et al. Macroscopic Phase Separation in a Tetraethoxysilane – Water Binary Sol-Gel System // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2009. Vol. 82, No 12. P. 1470–1476. <https://doi.org/10.1246/bcsj.82.1470>.
28. Nakanishi K. Properties and Applications of Sol–Gel Materials: Functionalized Porous Amorphous Solids (Monoliths) // The Sol–Gel Handbook. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. P. 745–766
29. Rubio F., Rubio J., Oteo J.L. A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gels // Thermochimica Acta. 1997. Vol. 307, No 1. P. 51–56. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00309-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00309-2).
30. Kondrashova N.B., Vasil'eva O.G., Val'tsifer V.A. et al. Preparation of mesoporous silicon dioxide with high specific surface area // Russian Journal of Applied Chemistry. 2009. Vol. 82, No 1. P. 1–5. <https://doi.org/10.1134/s1070427209010017>.
31. Simonenko E., Derbenev A., Simonenko N. et al. Gel formation during sol-gel synthesis of silicon dioxide // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60, No 12. P. 1444–1451.
32. Семериков И.С., Герасимова Е.С. Физическая химия строительных материалов. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2015. 206 с.

33. Langner A., Schoetz G., Such M. et al. Method for fluorinating doped quartz glass, Patent № 20160289116 US. 2006.
34. Mackay R., Aitkenhead A.H., Hardy M. SU-FF-T-355: Investigation of Doped Quartz Fibre Detectors for Radiotherapy Dosimetry Applications // Medical Physics. 2009. Vol. 36, No 6. P. 2603. <https://doi.org/10.1118/1.3181836>.
35. Niciu H., Secu M., Vasiliu C. et al. Investigations of the neodymium doped quartz glasses obtained by the hybrid sol-gel method // Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications. 2010. Vol. 4, No 10. P. 1620–1623.
36. Иванов Г.А., Первадчук В.П. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон. Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2011. 171 с.
37. Grandi S., Tomasi C. Cassinelli V. et al. SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogels: The problem of boron leaching // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358, No 14. P. 1631–1637. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.025>.
38. Soraru G.D., Dallabona N., Gervais C. et al. Organically Modified SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gels Displaying a High Content of Borosiloxane (=B-O-S≡) Bonds // Chemistry of Materials. 1999. Vol. 11, No 4. P. 910–919. <https://doi.org/10.1021/cm9803531>.
39. Varma K.S. Sol-gel synthesis of alkali-free borosilicate glass. Patent № 1998042627 WO. 1998.
40. van der Steen G.H.A.M., Van Hove E.F.C. Method of producing doped quartz glass. Patent № 4336048 US. 1982.
41. Sato T. Production method of doped quartz glass. Patent № 2012224544 JP. 2012.

#### Информация об авторах

**Мария Сергеевна Михайлова**, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул.Букирева, 15); техник, ПАО «ПНППК» (614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106), maria.mkhlv@yandex.ru

**Наталья Александровна Медведева**, кандидат химических наук, заведующая кафедрой физической химии, заведующая лабораториями ЦК НТИ Фотоника, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул.Букирева, 15), nata-kladova@yandex.ru

**Александр Олегович Возяков**, начальник бюро новых разработок, ПАО «ПНППК» (614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106) al.vozyakov@gmail.com

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

*Поступила 15 июня 2024 г; принята к публикации 29 июня 2024 г.*

#### References

1. Yuan L., Zh L. and Hengjun Y. (2010), *Interference type integral photo-signal modulator and preparation thereof*, Harbin, CN, Patent 101369084 B.
2. Vlasova, K.V., Konovalov, A.N., Makarov, A.I. et al. (2019) Synthetic Crystalline Quartz as an Optical Material for Power Optics, *Radiophysics and Quantum Electronics*, vol. 62, no 3, pp. 439-446.

3. Ma, C., Peng, D., Bai, X., et al. (2023) A Review of Optical Fiber Sensing Technology Based on Thin Film and Fabry–Perot Cavity, *Coatings*, vol. 13, pp. 1277.
4. Kutishcheva, E.S., Usoltseva, I.O. and Perederin, Yu.V. Methods for producing high-dispersion silicon dioxide, *Polzunovskiy vestnik*, 2021, no. 2, pp. 188–193. (in Russian).
5. Nasedkin, V.V., Lukashov, V.I. (2009) *Amorphous silicon dioxide synthesis method*, RU, Patent 2402485. (in Russian).
6. Nikolenko, Yu.M., Kholomeidik, A.N., Zemnukhova, L.A., et al. (2012) Sorbtsiia ionov margantsa iz vodnykh rastvorov obraztsami dioksida kremniia poluchennymi iz risovoi shelukhi, *Vestnik DVO RAN*, Vol.5, pp. 70–73. (in Russian).
7. Kochurkov, A.A., Storozhenko, P.A., Polivanov, A.N. et al (2007) *Method of production of pyrogenic silicon dioxide and burner for its embodiment*, RU, Patent 2350559. (in Russian).
8. Vavilov, V.V., Gezalov, A.A., Kochurkov, A.A., et al (2010) *Method of processing silicon-containing wastes using flame hydrolysis and apparatus for realising said method*, RU, Patent 2440928 (in Russian).
9. Laudise, R.A. (1987) Hydrothermal Synthesis of Crystals, *Chemical & Engineering News*, vol. 65, no. 39, pp. 30–43.
10. Shabanova, N.A. and Sarkisov, P.D. (2012) *Zol'-gel' tekhnologii. Nanodispersnyi kremnezem*, BINOM, Moscow (in Russian).
11. Kuznetsova, S.A., Khalipova, O.S., Lyutova E.S. et al. (2022) Sol-gel method for obtaining oxidethin-film materials for various purposes: a review of research results at the Department of Inorganic Chemistry of Tomsk State University, *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimya*, no. 27, pp. 39–53. (in Russian).
12. Grzegorczyk, M., Rybaczuk, M. and Maruszewski, K. (2004) Ballistic aggregation: an alternative approach to modeling of silica sol-gel structures, *Chaos, Solitons and Fractals*, vol. 19, pp. 1003–1011.
13. Brinker, C.J. and Scherer, G.W. (1990) *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, NY.
14. Brinker, C.J. (1988) Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pp. 31–50.
15. Zhikina, L.A., Minkin, A.M., Vasyanin, A.N., Krauzina, M.T. and Medvedeva, N.A. (2023) Establishment of kinetic dependencies of the sol-gel process of silicon dioxide synthesis based on tetraethoxysilane using a refractometric fiber optic sensor based on the principle of back reflections, *Bulletin of PNRPU. Chemical Technology and Biotechnology*, no. 4, pp. 108–121 (in Russian).
16. Cihlar, J. (1993) Hydrolysis and polycondensation of ethylsilicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 70, pp. 239–251.
17. Schubert, U. (2015) Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process, In: *The Sol-Gel Handbook*, Weinheim, Wiley-VCH, 2015, pp. 1–28.
18. Basudeb, K., Goutam, D. and Dibyendu, G. (2000) Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 272, pp. 119–126.

19. Boganov, A.G., Dianov, E.M., Kornienko, L.S. et al. (1977) Hydroxyl-free quartz glass for low-loss fiber optical waveguides and its comparative radiation-optical properties, *Quantum Electron*, vol. 4, no. 5, pp. 996–1003.
20. MacChesney, J.B., Jaeger, R.E., Pinnow, D.A et al. (1973) Low-loss silica core-borosilicate clad fiber optical waveguide, *Applied Physics Letters*, vol. 23, no 6, pp. 340–341.
21. Sloots, B. (2008) Measuring the low OH content in quartz glass, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 48, no 1, pp. 158–161.
22. Kim, J.M., Chang, S.M., Kong, S.M. et al. (2009) Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process, *Ceramics International*, vol. 35, no 3, pp. 1015–1019.
23. Zhuravlev, L.T. (1987) Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas, *Langmuir*, vol. 3, no 3, pp. 316–318.
24. Khimich, N.N. (2004) К вопросу о выщелачивании монолитного кремнеземистого геля, *Fizika i Khimiya Stekla*, vol. 30, no. 1, pp. 146–148 (in Russian).
25. Vozyakov, A.O. and Porozova, S.E. (2020) About formation of defects in quartz glass granules based on tetraethoxysilane, *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, vol. 22, no 3, pp. 44–50 (in Russian).
26. Kesmez, Ö., Burunkaya, E., Kiraz, N. et al. (2011) Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO<sub>2</sub> coatings, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, no 16, pp. 3130–3135.
27. Kajihara, K., Kuwatani, S., Maehana, R. et al. (2009) Macroscopic Phase Separation in a Tetraethoxysilane – Water Binary Sol-Gel System, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 82, no 12, pp. 1470–1476.
28. Nakanishi, K. (2015) Properties and Applications of Sol–Gel Materials: Functionalized Porous Amorphous Solids (Monoliths), In: *The Sol–Gel Handbook*, Weinheim, Wiley-VCH, 2015, pp. 745–766
29. Rubio, F., Rubio, J. and Oteo, J.L. (1997) A DSC study of the drying process of TEOS derived wet silica gels, *Thermochimica Acta*, vol. 307, no 1, pp. 51–56.
30. Kondrashova, N.B., Vasil'eva, O.G., Val'tsifer, V.A. et al. (2009) Preparation of mesoporous silicon dioxide with high specific surface area, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 82, no 1, pp. 1–5.
31. Simonenko, E., Derbenev, A., Simonenko, N. et al. (2015) Gel formation during sol-gel synthesis of silicon dioxide, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 60, no 12, pp. 1444–1451.
32. Semerikov, I.S., Gerasimova, E.S. (2015) *Fizicheskaya khimiya stroitel'nykh materialov*, Ekaterinburg, Russia (In Russian).
33. Langner, A., Schoetz, G., Such, M. et al. (2016) *Method for fluorinating doped quartz glass*, US, Patent 20160289116.
34. Mackay, R., Aitkenhead, A.H. and Hardy, M. (2009) SU-FF-T-355: Investigation of Doped Quartz Fibre Detectors for Radiotherapy Dosimetry Applications, *Medical Physics*, vol. 36, no 6, pp. 2603.

35. Niciu, H., Secu, M., Vasiliu, C. et al. (2010) Investigations of the neodymium doped quartz glasses obtained by the hybrid sol-gel method, *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 4, no 10, pp. 1620–1623.
36. Ivanov, G.A. and Pervadchuk, V.P. (2011) *Tekhnologiya proizvodstva i svoistva kvartsevykh opticheskikh volokon*, Perm, Russia (In Russian).
37. Grandi, S., Tomasi, C. Cassinelli, V. et al. (2012)  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  xerogels: The problem of boron leaching, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no 14, pp. 1631–1637.
38. Soraru, G.D., Dallabona, N., Gervais, C. et al. (1999) Organically Modified  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  Gels Displaying a High Content of Borosiloxane (=B-O-S≡) Bonds, *Chemistry of Materials*, vol. 11, no 4, pp 910–919. DOI: 10.1021/cm9803531.
39. Varma, K.S. (1998) *Sol-gel synthesis of alkali-free borosilicate glass*, WO, Patent 1998042627.
40. van der Steen, G.H.A.M., van Hove, E.F.C. (1982) *Method of producing doped quartz glass*, US, Patent 4336048 A.
41. Sato, T. (2012) *Production method of doped quartz glass*, Tokyo, JP, Patent 2012224544.

#### **Information about the authors**

**Maria S. Mikhailova**, Student, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia); technician, PJSC Perm scientific-industrial instrument making company (106, 25 Oktyabrya st., Perm, 614007, Russia), maria.mkhlv@yandex.ru

**Natalya A. Medvedeva**, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Physical Chemistry, Head of Laboratories CC of the STI Photonics, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia), nata-kladova@yandex.ru

**Aleksandr O. Vozyakov**, Head of the New Development Department, PJSC Perm scientific-industrial instrument making company (106, 25 Oktyabrya st., Perm, 614007, Russia), al.vozyakov@gmail.com

#### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 15 June 2024; accepted 29 June 2024*

*Научное издание*

*Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =*

*= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*

*Том 14 (2024)*

*Выпуск 2*

Издается в авторской редакции  
Компьютерная верстка *A.M. Елохов*  
Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:  
614068, Пермский край,  
г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:  
614068, Пермский край,  
г. Пермь, ул. Букирева, д. 15,  
Химический факультет  
Тел. +7 (342) 239-67-08;  
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 08.07.2024. Выход в свет 15.07.2024  
Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 4,65. Тираж 500 экз. Заказ 106



*Пермский государственный национальный исследовательский университет*

*Управление издательской деятельности*

614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15. Тел. (342) 239-66-36

Отпечатано в типографии ПГНИУ. Тел. (342) 239-65-47

Распространяется бесплатно и по подписке.

Подписка на журнал осуществляется через сайт подписного агентства «Урал-пресс»  
[https://www.ural-press.ru/catalog/97266/8650360/?phrase\\_id=396138](https://www.ural-press.ru/catalog/97266/8650360/?phrase_id=396138). Подписной индекс 41026