

Научная статья
УДК 54-162.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.014

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**Ольга Сергеевна Смутьская^{1, 2}, Алевтина Николаевна Гостева³,
Дмитрий Олегович Чаркин⁴**

¹Мурманский арктический университет, Мурманск, Россия

^{2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

⁴Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Центр наноматериаловедения,
Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹smulskaya702@gmail.com

³angosteva@list.ru

⁴d.charkin@ksc.ru

Аннотация

Изучено термическое разложение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в динамическом режиме (СТА-ИК) в атмосферах аргона и воздуха. Также рассматривается термодеструкция в статическом режиме в газовых средах аргона и воздуха.

Ключевые слова:

двойные комплексные соли, кобальт, термолиз

Благодарности:

статья выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-29-20076.

Финансирование:

грант РНФ № 24-29-20076.

Для цитирования:

Смутьская О. С., Гостева А. Н., Чаркин Д. О. Физико-химические свойства двойной комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 80–83. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.014.

Original article

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF DOUBLE COMPLEX SALT $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ol'ga S. Smul'skaya^{1, 2}, Alevtina N. Gosteva³, Dmitri O. Charkin⁴

¹Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia

^{2, 3}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

⁴Laboratory for Arctic Mineralogy and New Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹smulskaya702@gmail.com

³angosteva@list.ru

⁴d.charkin@ksc.ru

Abstract

Thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in dynamic mode (STA-IR) in argon and air atmospheres is studied. Thermal destruction in static mode in gas environments of argon and air is also considered.

Keywords:

double complex salt, cobalt, thermolysis

Acknowledgments:

The investigation was performed in the frames of the Russian Science Foundation grant number 24-29-20076.

Funding:

Russian Science Foundation grant number 24-29-20076.

For citation:

Smul'skaya O. S., Gosteva A. N., Charkin D. O. Physical and chemical properties of double complex salt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 80–83. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.014.

Введение

Двойные комплексные соединения (ДКС) находят применение в основном как прекурсоры нанокристаллических материалов — двойных оксидов, интерметаллидов и композитных материалов [1; 2]. Преимуществом ДКС является их малая растворимость в воде, что позволяет получать их сразу в виде тонких порошков и эффективно очищать от посторонних ионов, содержащихся в маточных растворах. Однако до этапа включения ДКС в промышленное производство необходимо детальное изучение процессов термодеструкции в выбранной атмосфере (окислительной, нейтральной, восстановительной). Наиболее важными параметрами являются температуры окончания каждой стадии разложения. Цель настоящей работы — изучение термического поведения ДКС состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в динамическом режиме (СТА-ИК) в атмосферах аргона и воздуха. Также рассматривается термодеструкция в статическом режиме в газовых средах аргона и воздуха.

Результаты

ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получена в виде мелкокристаллического осадка взаимодействием растворов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ранее с помощью метода СТА-МС газообразные продукты для этого ДКС уже были исследованы [3], но при внедрении в промышленных масштабах необходимо полномасштабное всестороннее изучение.

Отщепление кристаллизационной воды в атмосфере аргона происходит до 150 °С и сопровождается эндотермическим эффектом с точкой минимума при ~150 °С, а обезвоженное ДКС устойчиво до 170 °С. Далее происходит выделение CO_2 за счет восстановления Co^{III} до Co^{II} оксалат-анионами. В интервале температур 160–290 °С выделяется аммиак. В дальнейшем происходит выделение CO_2 , сопровождаемое эндотермическим эффектом при температуре 385 °С; выделение CO наблюдается при 460 °С, что характерно для разложения остаточного оксалата в отсутствие окислителей. Примерно с 900 до 1 000 °С наблюдается незначительная потеря массы, сопровождаемая эндотермическим эффектом, что может быть связано с выделением N_2 , возможно, связанное с разложением промежуточных нитридов кобальта. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), после прокаливания продукт соответствовал $\text{CoO} + \text{Co}$, остаток массы составил 35,6 %. В твердом продукте прокаливания при 900 °С при часовой выдержке обнаружено содержание остаточного углерода 2,8 мас. %, который, судя по отсутствию соответствующих рефлексов на рентгенограммах, присутствует либо в виде твердого раствора в кобальте, либо в виде аморфной сажи. Результаты суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Данные о физико-химической природе твердых продуктов термолиза
в зависимости от температуры и газовой среды в атмосфере аргона

$t, ^\circ\text{C}$	Остаток от прокаливания, мас. %	Цвет	РФА	Остаточное количество углерода, мас. %
150	76,8	Розовый	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + аморфные примеси + неизвестная фаза	13,2
300	65,7	Сиреневый	То же	12,8
450	37,0	Черный	CoO , Co_3O_4 , $\alpha\text{-Co}$, $\beta\text{-Co}$ + аморфные примеси + неизвестная фаза	3,8
900	20,6	Черно-коричневый	CoO , $\alpha\text{-Co}$, $\beta\text{-Co}$	2,8

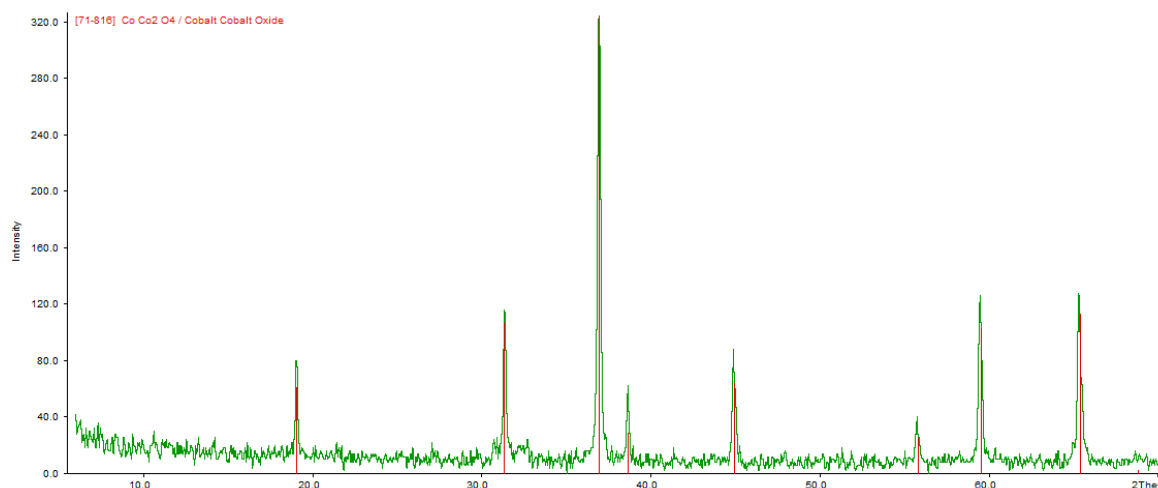
Термическое разложение ДКС в атмосфере воздуха происходит аналогичным образом на первых этапах. Выделение кристаллизационной воды происходит в интервале температур 100–150 °С, обезвоженное ДКС устойчиво до 170 °С. В интервале температур 150–280 °С происходит выделение аммиака, далее выделяются CO_2 и вода, образующаяся при окислении аммиака. После ~400 °С наблюдается плато на кривой ТГ, сопровождаемое серией незначительных эффектов. Примерно

с 900 до 1 000 °С происходит незначительная потеря массы, сопровождаемая эндотермическим эффектом, что, вероятно, может быть связано с частичным обратимым восстановлением Co_3O_4 до CoO . Конечная масса остатка от прокаливания составила 35,5 %. Для теоретического остатка Co_3O_4 было рассчитано 32,6 % для безводного ДКС. По данным РФА, кристаллической фазой является Co_3O_4 (табл. 2, рис.)

Таблица 2

Данные о физико-химической природе твердых продуктов термоллиза
в зависимости от температуры и газовой среды на воздухе

t, °С	Остаток от прокаливания, мас. %	Цвет	РФА	Остаточное количество углерода, мас. %
150	77,2	Розовый	Аморфный + $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + неизвестная фаза	13,9
300	42,9	Черный	Аморфный + Co_3O_4 + неизвестная фаза	3,9
450	43,5	Черный	То же	3,5
900	35,4	Темно-серый	Co_3O_4	2,9



Рентгенограмма продукта прокаливания ДКС на воздухе

Выводы

В ходе проведенной работы использован мало распространенный метод исследования отходящих газов — СТА-ИК, который редко применяется при изучении ДКС. Получены новые данные о природе газообразных продуктов термического разложения.

Список источников

- Gosteva A. N., Kulikova M. V., Semushina Y. P., Chudakova M. V., Tsvetov N. S., Semushin V. V. *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 3782. <https://doi.org/10.3390/molecules26133782>.
- Gosteva A. N., Kulikova M. V., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Semushina Y. P., Lapuk S. E., Gerasimov A. V., Tsvetov N. S., *Catalysts*, 2023, vol. 13, p. 1475. doi:10.3390/catal13121475.
- Filatov E., Lagunova V., Kochetygov I., Plyusnin P., Kuratieva N., Kostin G., Korenev S. Synthesis and investigation of the thermal properties of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ // *Structural Science*. 2022. Vol. 78, № 3. P. 537–545.

References

- Gosteva A. N., Kulikova M. V., Semushina Y. P., Chudakova M. V., Tsvetov N. S., Semushin V. V. *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 3782. <https://doi.org/10.3390/molecules26133782>.

2. Gosteva A. N., Kulikova M. V., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Semushina Y. P., Lapuk S. E., Gerasimov A. V., Tsvetov N. S. *Catalysts*, 2023, vol. 13, p. 1475. DOI:10.3390/catal13121475.
3. Filatov E., Lagunova V., Kochetygov I., Plyusnin P., Kuratieva N., Kostin G., Korenev S. Synthesis and investigation of the thermal properties of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. *Structural Science*, 2022, Vol. 78, no. 3, pp. 537–545. (In Russ.).

Информация об авторах

О. С. Смутьская — студент, лаборант;

А. Н. Гостева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Д. О. Чаркин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

O. S. Smul'skaya — Student, Laboratory Assistant;

A. N. Gosteva — Ph.D., Senior Researcher;

D. O. Charkin — DSc (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 20.08.2025; одобрена после рецензирования 03.09.2025; принята к публикации 17.09.2025.
The article was submitted 20.08.2025; approved after reviewing 03.09.2025; accepted for publication 17.09.2025.