

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСАЛАТОВ ВИСМУТА (III) ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Е.В. Тимакова, Л.И. Афонина, Н.В. Булина, С.С. Шацкая, Ю.М. Юхин

Евгения Владимировна Тимакова*, Любовь Игоревна Афонина

Кафедра химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, Российская Федерация, 630073

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Российская Федерация, 630128

E-mail: timakova@solid.nsc.ru*, aflu@ngs.ru

Наталья Васильевна Булина, Светлана Станиславовна Шацкая, Юрий Михайлович Юхин

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Российская Федерация, 630128

E-mail: bulina@solid.nsc.ru, shatskaya@solid.nsc.ru, yukhin@solid.nsc.ru

В данной статье исследован процесс осаждения оксалатов висмута (III) из промышленных азотнокислых растворов в зависимости от мольного соотношения оксалат-ионов к висмуту (n), температуры и кислотности растворов при добавлении к ним щавелевой кислоты. Методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии в сочетании с химическим анализом твердой фазы было подтверждено существование в продуктах осаждения четырех различных кристаллических форм. Соединение состава $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ количественно осаждается из азотнокислых растворов в широком интервале температур при $n = 1$. Увеличение n до 1,5 при комнатной температуре приводит к образованию соединения $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Осаждение октагидрата оксалата висмута, имеющего состав $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, происходит при $n = 2$, температуре процесса 80°C и времени перемешивания 1 ч. Дальнейшее увеличение времени перемешивания $> 2\text{ч}$ приводит к его перекристаллизации и образованию гексагидрата состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Последнее соединение может быть также получено при увеличении n до 4. Были исследованы морфология полученных соединений и степень их очистки от сопутствующих металлов, таких как Pb , Ag , Zn , Cu . Проведение укрупненных исследований показало, что при использовании промышленных азотнокислых растворов висмута максимальная степень очистки целевого продукта от примесей достигается при осаждении в виде соединения состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что объясняется условиями получения и его морфологическими особенностями. Оксалаты висмута составов $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, представляющие собой порошки с размерами кристаллов от 0,2 до 5 мкм, целесообразно использовать в качестве прекурсоров для синтеза мелкокристаллического оксида висмута.

Ключевые слова: осаждение, азотнокислые растворы, щавелевая кислота, оксалаты висмута (III), синтез, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, условия получения, примесные металлы

BISMUTH (III) OXALATES OBTAINING BY PRECIPITATION FROM NITRIC ACID SOLUTIONS**E.V. Timakova, L.I. Afonina, N.V. Bulina, S.S. Shatskaya, Yu.M. Yukhin**

Evgeniya V. Timakova*, Lubov I. Afonina

Department of Chemistry and Chemical Technology, Novosibirsk State Technical University, K. Marks ave., 20, Novosibirsk, 630073, Russia

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the RAS, Kutatelagze st., 18, Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: timakova@solid.nsc.ru*, aflu@ngs.ru

Natalya V. Bulina, Svetlana St. Shatskaya, Yuri M. Yukhin

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the RAS, Kutatelagze st., 18, Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: bulina@solid.nsc.ru, shatskaya@solid.nsc.ru, yukhin@solid.nsc.ru

This paper describes the precipitation of bismuth (III) oxalates from industrial nitric acid solutions. The process was carried out by adding of oxalic acid depending on the molar ratio of oxalate ions to bismuth (n), reaction temperature and the acidity of solution. The existence of four different crystal structures in the precipitation products was confirmed by the methods of X-ray diffraction, IR spectroscopy in combination with chemical analysis of solid phases. The compound with composition $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ is precipitated from nitric acid solutions in a wide range of temperatures at $n = 1$. Increasing n to 1.5 at room temperature leads to the formation of compound $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The precipitation of octahydrate bismuth oxalate $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ occurs when $n = 2$, process temperature of 80°C and mixing time of 1 h. Further increasing in mixing time leads to recrystallization with formation of hexahydrate having the composition $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Latter compound can also be obtained by increasing n to 4. The degree of purification from impurity of metals such as Pb, Ag, Zn, Cu, Fe and the morphology of the bismuth (III) oxalates were also determined. The maximum degree of the removal of the impurities is shown to achieved by the precipitation of $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as the desired product from industrial bismuth nitrate solutions. Bismuth oxalates with compositions $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ and $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ are the fine-grained powders, which could be used as precursors for the synthesis of the bismuth oxide materials.

Key words: precipitation, nitrate solutions, oxalic acid, bismuth (III) oxalates, synthesis, X-ray analysis, electron microscopy, synthesis conditions, impurities

Для цитирования:

Тимакова Е.В., Афонина Л.И., Булина Н.В., Шацкая С.С., Юхин Ю.М. Получение оксалатов висмута (III) осаждением из азотнокислых растворов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 55–60.

For citation:

Timakova E.V., Afonina L.I., Bulina N.V., Shatskaya S.S., Yukhin Yu.M. Bismuth (III) oxalates obtaining by precipitation from nitric acid solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 55–60.

ВВЕДЕНИЕ

Оксалаты висмута находят применение в качестве прекурсоров для получения различных модификаций оксида висмута [1] и висмутсодержащих оксидных материалов [2]. В литературе с использованием современных физико-химических методов охарактеризованы оксалаты висмута следующих составов: $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ [3], $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4, 5],

$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [6]. В работе [6] наиболее полно описываются условия получения оксалатов висмута различных составов и указывается, что составы образующихся соединений сильно зависят от количества щавелевой кислоты в системе и температуры проведения процесса. Синтезы соединений проведены при взаимодействии раствора нитрата висмута (0,2 М) в азотной кислоте (1 М) с

раствором щавелевой кислоты (0,3 М) при постоянном перемешивании и поддержании постоянного значения рН реакционной смеси. Установлено [6], что при комнатной температуре и $\text{pH} < 0,5$ образуется $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; при избытке раствора висмута и $2 < \text{pH} < 3$ осаждается $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, а при избытке раствора щавелевой кислоты ($0,5 < \text{pH} < 1,0$) и нагреванием смеси выше 75°C в течение 1 ч образуется белый осадок $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из недостатков описанных методов синтеза следует отметить использование в качестве висмутсодержащего исходного вещества дорогостоящего пентагидрата нитрата висмута (III) состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимость поддержания определенного уровня рН в процессе синтеза, а также получение $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ при избытке раствора висмута, что может способствовать его загрязнению комплексными солями висмута с нитрат-ионами. Условия получения соединения состава $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ впервые описаны в работе [7] и более не исследовались.

Основными методами получения оксалатов висмута как прекурсоров также являются методы осаждения [1] и соосаждения оксалатов соответствующих металлов [2] с последующей термической обработкой их смеси. В качестве исходных висмутсодержащих веществ для приготовления азотно-кислого раствора висмута во всех случаях используется $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Стоит отметить, что процесс получения $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является многостадийным и заключается в гидролитической переработке азотно-кислого раствора висмута с получением промежуточного продукта $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и его последующей обработкой азотной кислотой с концентрацией 13 М [8]. Поэтому практический интерес представляет исследование процессов получения оксалатов висмута различного состава путем непосредственной переработки промышленных азотно-кислых растворов висмута.

В настоящей работе представлены исследования влияния температуры, концентрации оксалат-ионов и кислотности реакционной среды на состав продуктов, степень осаждения висмута в виде оксалатов различного состава и степень его очистки от сопутствующих металлов при добавлении щавелевой кислоты в промышленные азотно-кислые растворы висмута.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, минеральные кислоты, соли и щелочи квалификации «хч» или «ос.ч».

Исходный раствор нитрата висмута для лабораторных исследований (400 г/л висмута, 100 г/л

свободной азотной кислоты) готовили растворением оксида висмута Bi_2O_3 «ос.ч» 13-3 в азотной кислоте с концентрацией 6 моль/л. Промышленный раствор нитрата висмута для укрупненных исследований готовили из технического оксида висмута, полученного окислением металлического висмута марки Ви 1, содержащего (в %): Bi – 97,7, Pb – 2,0, Ag – $1,8 \cdot 10^{-1}$, Cu – $1 \cdot 10^{-2}$, Fe – $5 \cdot 10^{-3}$, Zn – $5 \cdot 10^{-3}$.

Осаждение оксалатов висмута из азотно-кислых растворов осуществляли добавлением висмутсодержащего раствора к водному раствору щавелевой кислоты. Соотношение объемов исходного и конечного растворов составляло 1:10, его корректировали добавлением дистиллированной воды. Смесь перемешивали в течение 1 ч.

Для определения фазового состава образцов использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в геометрии Брэгга-Брентано с характеристичным излучением Cu-K α в диапазоне углов $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4 (2011 г.).

Определение макроколичеств $\text{Bi}(\text{III})$ в растворах и твердых продуктах проводили титрованием раствором комплексона III с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого, микроколичества определяли фотоколориметрически с иодидом натрия. Продукты осаждения предварительно прокаливали до оксида висмута и растворяли при нагревании в разбавленной HNO_3 (1:1). Определение анионов щавелевой и азотной кислот в твердых продуктах проводили после их перевода в раствор обработкой осадков 2 М раствором NaOH при нагревании. Концентрацию оксалат-ионов определяли методом перманганатометрического титрования. Концентрацию нитрат-ионов определяли фотометрическим методом с салицилатом натрия. Анализ примесных металлов осуществляли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Varian AA 280FS (Австралия).

Концентрацию свободных ионов водорода в растворах проводили титрованием раствором едкого натра с предварительным маскированием катионов висмута комплексом III с индикатором метиловым красным.

Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили с применением сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 (Hitachi Ltd., Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования по осаждению оксалатов висмута из азотно-кислых растворов при температурах 23 ± 2 (1), 40 ± 2 (2), 60 ± 2 (3) и 80 ± 2 $^\circ\text{C}$ (4) и

добавлении к ним щавелевой кислоты свидетельствуют, что степень осаждения висмута (R) при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту (n), равному 0,25-0,75, не превышает 80,0% при всех исследованных температурах проведения процесса (табл. 1). С увеличением концентрации оксалат-ионов в системе до $n = 1,0$ степень осаждения висмута составляет 84,5 (I) и 99,9% (2-4). Дальнейшее увеличение концентрации щавелевой кислоты в системе до $n = 1,5$ позволяет количественно извлечь висмут в осадок при 23 °С ($R = 99,9\%$) и не изменяет степени осаждения висмута при других температурах. Последующее увеличение концентрации щавелевой кислоты в системе не влияет на степень осаждения висмута.

Таблица 1

Степень осаждения висмута и составы образующихся соединений при добавлении щавелевой кислоты в азотнокислые растворы висмута

Table 1. The degree of bismuth precipitation and compositions of the formed compounds at adding oxalic acid to bismuth nitrate solutions

n	t, °C	R(Bi), %	РФА
0,25-0,75	20-40	57,0-81,0	I N, I
	50-80	70,2-79,6	II N, I
1,0	20	84,5	I, III
	30-80	99,9	I
1,5	20-40	99,9	III
	60	99,9	I, II, III
	80	99,9	I
2	20-50	99,9	III
	60, 70	99,9	II, III, IV
	80	99,9	IV
3	20-50	99,9	III
	60-70	99,9	II, III
	80	99,9	II, IV
4, 5	20-50	99,9	III
	60-70	99,9	II, III
	80	99,9	II
6-10	60-80	99,9	II

Примечание: n – молярное отношение оксалат-ионов к висмуту в системе; t , °С – температура проведения процесса; $R(\text{Bi})$, % – степень осаждения висмута; РФА – составы продуктов осаждения согласно данным рентгенофазового анализа: I N – $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; II N – $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; I – $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$; II – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; III – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Note: n – molar ratio of oxalate-ions to bismuth in system; t , °C – the process temperature; $R(\text{Bi})$, % – the degree of bismuth precipitation; РФА – the compositions of precipitation products according to XRD: I N – $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; II N – $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; I – $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$; II – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; III – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

По данным рентгенофазового анализа (табл. 1) при $n = 0,25-0,75$ в системах образуется смесь гидроксооксалата висмута состава $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (ICSD 010-77-6175) и основных нитратов состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9]. Начиная с n , равного 1,0, в исследованных системах также образуются гидраты оксалата висмута различных составов $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ICSD 040-12-4421); $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [6]; $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ICSD 040-12-4422) (табл. 1). Проведенные исследования (табл. 1) свидетельствуют о возможности синтеза $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ осаждением из азотнокислых растворов щавелевой кислотой при $n = 1,0-1,1$ и температуре процесса 30-80 °С. Согласно данным химического анализа, полученные при этих условиях образцы гидроксооксалата висмута содержат: висмута – 59,3 (расч. 59,7); оксалат-ионов – 35,8 (35,4); нитрат-ионов < 0,02%. Условия образования $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответствуют n равному 1,5-2,0 и температуре процесса 20-40 °С. Осаждение октагидрата оксалата висмута $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ наблюдается при $n = 2$ и температуре процесса 80 °С. Проведение процесса при данном значении n и температурах 75 и 85 °С приводит к осаждению смеси оксалатов $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ соответственно. Также важным фактором для получения $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при фиксированных $n = 2$ и температуре 80 °С является время проведения процесса. Так, в этих условиях продуктом осаждения при времени перемешивания 30 мин и 1 ч является $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, в то время как через 2 ч данное соединение перекристаллизовывается в $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Начало образования гексагидрата оксалата висмута $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается при температуре 60 °С и $n = 6$, а также при 80 °С и $n = 4$, кислотность растворов составляет 2,6 и 1,9 М соответственно. При $n = 2$ и добавлении азотной кислоты в систему до кислотности равной 3,0 и 2,0, соответствующим температурам 60 и 80 °С, согласно данным рентгенофазового анализа, продуктом осаждения является $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что свидетельствует об определяющей роли избытка оксалат-ионов в системе при образовании $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и большей кислотности раствора при образовании $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Углубленные исследования получения оксалатов висмута различного состава проводили с использованием технологических растворов производства соединений висмута. Образцы оксалатов висмута составов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получали добавлением азотнокис-

лого раствора висмута к раствору щавелевой кислоты при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту в системе равному 1,1, 4,0 и 2,0 соответственно. Смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре 80 °С. При получении $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в систему дополнительно вводили азотную кислоту для поддержания кислотности среды равной 2 М. Образцы $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ были получены при добавлении азотнокислого раствора висмута к раствору щавелевой кислоты при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту, равному 1,6. Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Все полученные осадки отфильтровывали с помощью вакуумного насоса и сушили на воздухе.

Таблица 2

Содержание примесных металлов в образцах оксалатов висмута

Table 2. The content of impurity metals in the samples of bismuth (III) oxalates

$\omega \cdot 10^4, \%$	I	II	III	IV
Ag	2,0	2,9	3,9	1,4
Cu	4,0	3,3	2,0	1,9
Fe	34	26	12	5,6
Zn	9,8	7,2	3,9	1,0
Pb	92	74	140	5,6

Примечание: ω – массовые проценты; I – $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$; II – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; III – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 Note: ω – mass %, I – $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$; II – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; III – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Образцы оксалатов висмута были исследованы на содержание примесных металлов (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют об эффективной очистке всех образцов оксалатов висмута от основных сопутствующих висмуту металлов – серебра, меди и свинца.

Максимальная очистка происходит при осаждении висмута в виде $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что объясняется наибольшей кислотностью среды порядка 2-3 М, при которой оксалаты других металлов растворимы и находятся в растворе [10], а также морфологическими особенностями осаждаемого продукта, представляющего собой, согласно данным электронной микроскопии, удлиненно призматические кристаллы с размером базисной плоскости 20-50 мкм и толщиной 5-10 мкм (рис. 1, з). Образцы $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (рис. а) представляют собой агрегаты, состоящие из тонких игольчатых кристаллов длиной 1-5 мкм и толщиной 0,1-0,2 мкм; агрегаты $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. в) сформированы из тонких пластинчатых частиц со средним размером 0,5-1 мкм. Образцы $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. б) пред-

ставляют собой хорошо ограненные призматические кристаллы со средним размером 50-100 мкм. Поскольку при термическом отжиге, как правило, сохраняется морфология исходного прекурсора, то для синтеза мелкокристаллических порошков оксида висмута целесообразно использовать оксалаты висмута составов $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, изначально осаждаемых в виде порошков микрометрового диапазона.

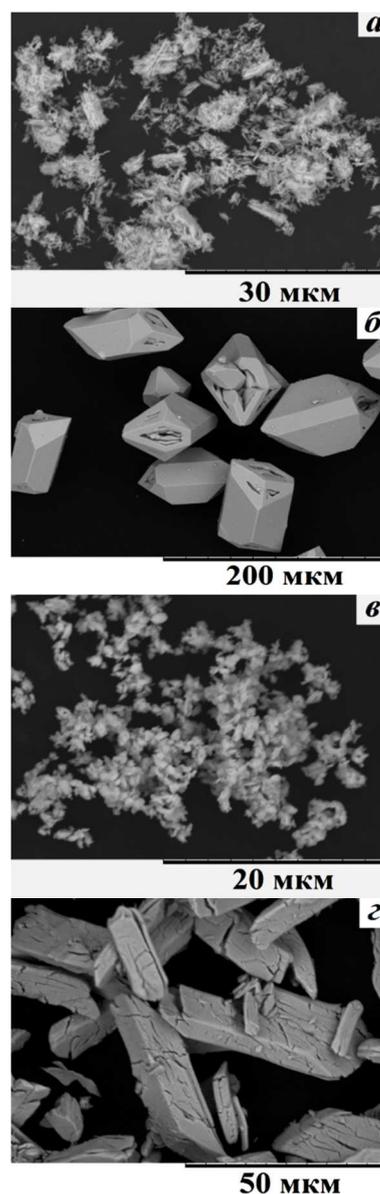


Рис. 1. Микрофотографии образцов $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (а); $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б); $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в); $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (з). Условия синтеза: 20 °С, $n = 1.6$ (в); 80 °С при n равном 1.1 (а), 4 (б) и 2 (з). Кислотность раствора 2 М (з)

Fig. 1. SEM images of samples of $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ (a); $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b); $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (c); $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (z), obtained at: 20 °С, $n = 1.6$ (c); 80 °С, $n = 1.1$ (a); 4 (b) and 2 (z). Final nitric acid concentration is 2 M (z)

ВЫВОДЫ

Таким образом, из азотнокислых растворов при использовании в качестве осадителя щавелевой кислоты в зависимости от температуры процесса и молярного отношения оксалат-ионов к висмуту в растворе висмут осаждается в виде солей следующего состава $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Показано, что окса-

латы висмута составов $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ представляют собой мелкокристаллические порошки, которые целесообразно использовать в качестве прекурсоров для синтеза мелкокристаллических порошков оксида висмута. При использовании промышленного азотнокислого раствора висмута максимальная степень очистки целевого продукта достигается при осаждении $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oudghiri-Hassani H., Rakass S., Al Wadaani F.T., Alghamdi K.J., Omer A., Messali M., Abboudi M. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *J. Taibah University for Science*. 2015. V. 9. P. 508–512. DOI: 10.1016/j.jtusc.2015.01.009.
2. Umabala A.M., Suresh M., Prasadarao A.V. Bismuth titanate from coprecipitated stoichiometric hydroxide precursors. *Materials Letters*. 2000. V. 44. P. 175–180. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00022-7.
3. Murielle R., Pascal R., Francis A. One-dimensional inorganic arrangement in the bismuth oxalate hydroxide $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. *J. Solid State Chemistry*. 2008. V. 181. N 10. P. 2586–2590. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.06.031.
4. Kolitsch U. Two bismuth oxalate hydrates and revision of their chemical formulae. *Acta Cryst. Section C*. 2003. V. 59. P. m501–m504. DOI: 10.1107/S0108270103023618.
5. Tortet L., Monnereau O., Roussel P., Conflant P. Synthesis and characterisation of a new hydrated bismuth(III) oxalate: $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Physique IV: Proceedings*. 2004. V. 118. P. 43–50. DOI: 10.1051/jp4:2004118005.
6. Tortet L., Monnereau O., Conflant P., Vacquier G. Synthesis and characterization of new hydrated bismuth(III) oxalates. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 2007. V. 32. N 1. P. 69–80. DOI: 10.3166/acsm.32.69-80.
7. Skramovsky St. Etude des complexes oxaliques de bismuth. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*. 1934. V. 6. P. 145–162.
8. Юхин Ю.М., Даминова Т.В., Афолина Л.И., Данилова Л.Е. Экологически чистый способ получения нитрата висмута (III) пятиводного. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. № 8. С. 747–750.
9. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Из-во СО РАН. 2001. 360 с.
10. Vancea M., Volusniuc M. Rapid gravimetric determination of bismuth as bismuth oxalate. *Acad. rep. populare Romine, Filiala Cluj, Studii cercetari chim.* 1959. V. 10. P. 283–286.

REFERENCES

1. Oudghiri-Hassani H., Rakass S., Al Wadaani F.T., Alghamdi K.J., Omer A., Messali M., Abboudi M. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *J. Taibah University for Science*. 2015. V. 9. P. 508–512. DOI: 10.1016/j.jtusc.2015.01.009.
2. Umabala A.M., Suresh M., Prasadarao A.V. Bismuth titanate from coprecipitated stoichiometric hydroxide precursors. *Materials Letters*. 2000. V. 44. P. 175–180. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00022-7.
3. Murielle R., Pascal R., Francis A. One-dimensional inorganic arrangement in the bismuth oxalate hydroxide $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$. *J. Solid State Chemistry*. 2008. V. 181. N 10. P. 2586–2590. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.06.031.
4. Kolitsch U. Two bismuth oxalate hydrates and revision of their chemical formulae. *Acta Cryst. Section C*. 2003. V. 59. P. m501–m504. DOI: 10.1107/S0108270103023618.
5. Tortet L., Monnereau O., Roussel P., Conflant P. Synthesis and characterisation of a new hydrated bismuth (III) oxalate: $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Physique IV: Proceedings*. 2004. V. 118. P. 43–50. DOI: 10.1051/jp4:2004118005.
6. Tortet L., Monnereau O., Conflant P., Vacquier G. Synthesis and characterization of new hydrated bismuth (III) oxalates. *Ann. Chim. Sci. Mat.* 2007. V. 32. N 1. P. 69–80. DOI: 10.3166/acsm.32.69-80.
7. Skramovsky St. Etude des complexes oxaliques de bismuth. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*. 1934. V. 6. P. 145–162.
8. Yukhin Yu.M., Daminova T.V., Afonina L.I., Danilova L.E. Ecologically safe method of obtaining bismuth (III) nitrate pentahydrate. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2000. N 8. P. 747–750 (in Russian).
9. Yukhin Yu.M., Mikhaylov Yu.I. Chemistry of bismuth compounds and materials. Novosibirsk: Publishing house of SB RAS. 2001. 360 p. (in Russian).
10. Vancea M., Volusniuc M. Rapid gravimetric determination of bismuth as bismuth oxalate. *Acad. rep. populare Romine, Filiala Cluj, Studii cercetari chim.* 1959. V. 10. P. 283–286.

Поступила в редакцию 08.11.2016
Принята к опубликованию 13.02.2017

Received 08.11.2016
Accepted 13.02.2017