

(II) [2] получали в результате осаждения висмута из азотнокислых растворов при pH=1 и температуре процесса 25 и 60 °С. В настоящей работе были проведены исследования по получению цитрата висмута из оксогидроксонитратов путем их обработки водным раствором лимонной кислоты для выбора оптимальных условий синтеза: температуры и весового отношения жидкого к твердому (Ж/Т).

Исследования взаимодействия оксогидроксонитратов составов (I) и (II) с водными растворами лимонной кислоты при комнатной температуре с целью получения цитрата висмута показали, что процесс обмена проходит быстрее в случае соединения состава (II). При взаимодействии оксогидроксонитрата висмута (II) с раствором лимонной кислоты через 15 мин. после начала реакции отмечено увеличение содержания висмута в растворе, которое закономерно снижается с увеличением времени процесса, достигая через 1 ч. минимального значения (<1%). Анализ твердых продуктов взаимодействия методом РФА позволил проследить постепенный переход от соединения состава (II) (рис. 1а) в цитрат висмута (рис. 1г). Количественное получение цитрата висмута наблюдается через 1 ч. после начала реакции. На рис. 1 (б, в) представлены дифрактограммы продуктов, представляющих собой смеси соединения (II) и цитрата висмута, полученные в результате взаимодействия в течение

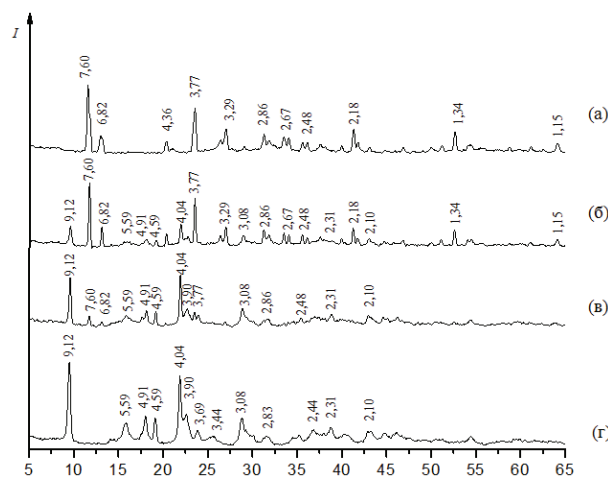


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$  (а), смеси  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$  и  $BiC_6H_5O_7$  (б, в),  $BiC_6H_5O_7$  (г)

15 и 30 мин. соответственно. Для получения цитрата висмута с использованием (I) необходимо повышение температуры до  $(70 \pm 2)^\circ C$ .

По результатам проведенных исследований предложено проводить очистку висмута от сопутствующих металлов осаждением его в виде моногидрата оксогидроксонитрата висмута состава  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$  и переводить его в цитрат висмута, обрабатывая водным раствором лимонной кислоты при Ж/Т, равном 2, при температуре процесса  $(23 \pm 2)^\circ C$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-29-01297 офи\_м.

### Список литературы

1. Lazarini F. Tetra- $\mu$ 3-hydroxo-tetra- $\mu$ 3-oxo-hexabismuth (III) nitrate tetrahydrate  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$  // *Cryst. Struct. Commun.*, 1979. – Vol.8. – P.69–74.
2. Sundvall B. Crystal and molecular structure

of tetraoxotetrahydroxobismuth (III) nitrate monohydrate,  $Bi_6O_4(OH)_4(NO_3)_6 \cdot H_2O$  // *Acta Chemica Scandinavica*, 1979. – Vol.A33. – №3. – P.219–224.

## РАЗРАБОТКА НЕПРЕРЫВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫХ КАТОДОВ

А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, ул. Ленина 30, Upenikova@ya.ru

Металлопористый катод представляет собой пористое тело, изготовленное из тугоплавкого металла, поры которого заполнены активным веществом. Активное вещество, заполняющее

поры губки, представляет собой химическое соединение оксида бария с кислотными и амфотерными оксидами некоторых элементов. При взаимодействии с металлом губки (восстанови-

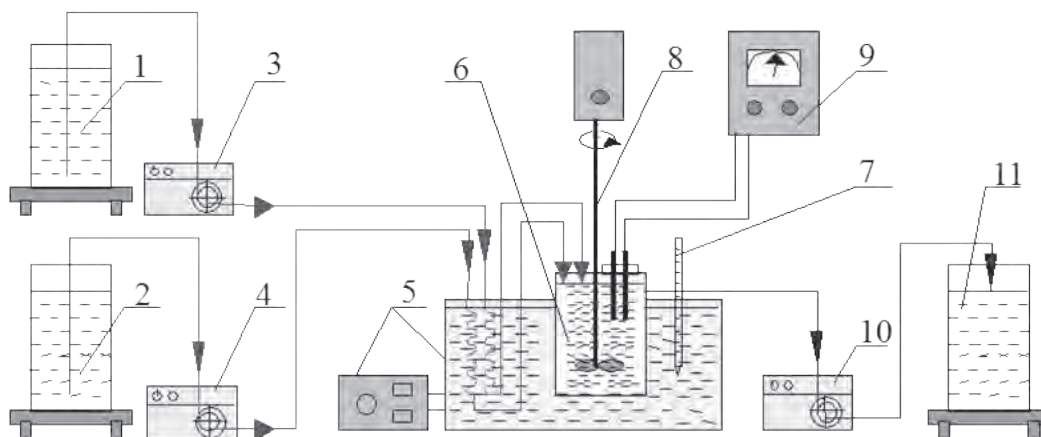


Рис. 1.

телем) оно выделяет свободный барий, который и активирует катод. Широкое применение в качестве активных веществ получили алюминаты и вольфраматы бария-кальция. Классический способ приготовления заключается в совместном прокаливании смеси карбонатов бария и кальция. Однако данная методика имеет существенные недостатки. Продукты, синтезированные таким способом, являются недостаточно чистыми, и обладают гранулометрической неоднородностью.

В работе [1] используют методику получения активных веществ путем совместного осаждения компонентов, образующих алюминаты и вольфраматы при последующем прокаливании осадка. В этом случае реакция образования алюмината протекает значительно быстрее, чем при использовании классического метода.

Однако, недостатком данного метода является периодический способ реализации процесса, приводящий к нестабильности и плохой воспроизводимости качественных характеристик готового продукта.

Способ приготовления активных веществ, реализуемый в данной работе, позволяет исключить указанный недостаток и получить вещество с конечными заданными характеристиками.

Приготовление активных веществ проводили на экспериментальной установке, ранее с успехом применявшейся при получении катализаторов и сорбентов медицинских иммунобиологических препаратов [2]. Схема установки

приведена на рисунке 1. Конструкция установки позволяет осуществлять процесс осаждения в периодическом и непрерывном режимах, постоянном или переменном объемах, переменном и постоянном pH, различных температурах.

Раствор азотнокислого алюминия и азотнокислого бария и раствор карбоната натрия с заданной концентрацией из исходных емкостей (1, 2) перистальтическими насосами (3, 4) подаются через термостат (5) в реактор (6). Осаждение проводится при комнатной температуре. Перемешивание осуществляется при помощи механической мешалки (8). Значения pH определяется pH-метром (9), электроды установлены непосредственно в реакторе. Регулирование и поддержание заданного значения pH проводится изменением скорости подачи раствора карбоната натрия. Образовавшийся осадок при помощи насоса (10) подается в накопитель (11).

После отмывки осадка дистиллированной водой до отрицательной реакции на анион  $\text{NO}_3^-$ , осадок просушивали до постоянной массы при температуре  $110^\circ\text{C}$ , после чего часть полученных образцов прокачивали при температуре  $1300^\circ\text{C}$ .

Наработано 8 серий образцов при постоянном значении pH, которое варьировалось в пределах от 4 до 8. Полученные образцы активных веществ подготовлены для исследования методами термического и рентгенофазового анализов.

### Список литературы

1. А.А. Маклаков, Е.П. Остапченко. // Журн. струк. химии, 1960. – Т.1. – №2. – С.178–182.
2. Пат. 2171678 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup>

А61К33/08. Способ получения геля алюминия гидроксида для производства медицинских иммунобиологических препаратов, 2001.