

УДК 542.65:66.093:661.887

Получение цитратов висмута (III) осадждением из растворов минеральных кислот

Е. С. НАЙДЕНКО, Ю. М. ЮХИН, Л. И. АФОНИНА

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: vivienne@ngs.ru*

(Поступила 14.06.11; после доработки 02.08.11)

Аннотация

Методами рентгенофазового анализа, ИК- и КР-спектроскопии, термогравиметрии и химического анализа исследовано осадждение цитратов висмута (III) из растворов хлорной, азотной и хлороводородной кислот при добавлении к ним растворов лимонной кислоты или трехзамещенного цитрата натрия. Определены условия образования соединений состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показано, что цитрат висмута (III) состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, используемый в медицине при синтезе фармацевтических препаратов и в микробиологии при производстве бактериальных препаратов, целесообразно получать осадждением из азотнокислых растворов производства соединений висмута с добавлением к ним растворов лимонной кислоты; молярное отношение цитрат-ионов к ионам висмута в растворе должно составлять 1.1–1.2, температура процесса – $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: цитрат висмута (III), осадждение, минеральные кислоты

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время лекарственные препараты на основе цитрата висмута находят широкое применение в медицине для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта [1]. В качестве фармакопейного препарата преимущественно используется цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – основной компонент лекарственных препаратов для лечения язвенных болезней желудка и двенадцатиперстной кишки (“Де-Нол” фирмы Yamanouchi Europe, Нидерланды; “Пилорид” компании Glaxo Wellcome Operations, Великобритания; “Трибимол” фирмы Torrent, Индия). В кислой среде желудочно-кишечного тракта эти препараты образуют на поверхности язв и эрозий защитную пленку, которая способствует рубцеванию и предохраняет от воздействия желудочного сока. Они оказывают бактерицидное действие на *Helicobacter pylori* – микроорганизмы, которые в ряде случаев способ-

ствуют возникновению хронического гастрита и рецидивированию язвенной болезни. Цитрат висмута (III) используют также для приготовления питательных сред при производстве бактериального препарата висмут-сульфит агара, который создает строго селективную среду для выделения сальмонелл.

Лимонная кислота наряду с ее солями (цитратами) широко применяется в фармакологии и в пищевой промышленности (Е330). Будучи слабой трехосновной органической оксикислотой, она способна образовывать различные комплексы с ионами металлов. В литературе описаны различные составы соединений висмута с лимонной кислотой. Показано [2], что из молочно-уксуснокислого раствора при молярном соотношении оксида висмута к лимонной кислоте, равному 1 : 1, висмут осаждается в виде соединения состава $(\text{BiOH})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$. Цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ получен в результате добавления раствора нитрата висмута в раствор цитрата

аммония и последующего нагрева смеси на паровой бане [3], а также взаимодействием твердого основного нитрата висмута с раствором лимонной кислоты при температуре процесса $(60 \pm 10)^\circ\text{C}$ [4]. Установлено, что цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется в виде осадка при добавлении раствора лимонной кислоты в висмутсодержащий раствор, полученный в результате растворения нитрата висмута в ледяной уксусной кислоте, а также при взаимодействии гидроксида или оксокарбоната висмута с раствором лимонной кислоты при кипячении [5].

Основной промышленный способ получения соединений висмута, как с органическими, так и с неорганическими анионами, – гидролитическое осаждение. Для исследования составов осаждаемых соединений висмута целесообразно использовать хлорноокислые растворы, в которых висмут не образует комплексов с перхлорат-ионами. При разбавлении водой таких растворов, в отличие от растворов солей висмута в других минеральных кислотах (серной, азотной, хлороводородной), не происходит образования осадков смешанных гидроксокомплексов висмута, содержащих анионы минеральных кислот. С практической точки зрения интерес представляют азотно-кислые растворы, обычно используемые в промышленности при получении соединений висмута, а также солянокислые растворы, используемые в гидрометаллургии висмута [6].

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов осаждения цитратов висмута (III) из растворов хлорной, азотной и хлороводородной кислот, влияния концентрации цитрат-ионов, температуры и pH среды на степень осаждения висмута (III), а также на состав продуктов осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали минеральные кислоты, соли и щелочи квалификации “х. ч.” или “ос. ч.”. Исходные растворы перхлората (940 г/л), нитрата (296 г/л) и хлорида (230 г/л) висмута готовили растворением оксида висмута квалификации “ос. ч. 13-3” в хлорной, азотной и хлороводородной кислотах соответственно с концентрацией 6 моль/л. Осадки,

полученные в результате добавления к висмутсодержащим растворам лимонной кислоты или раствора трехзамещенного цитрата натрия, отделяли от маточного раствора фильтрацией, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Содержание висмута в растворах и осадках определяли фотокolorиметрическим методом в присутствии KI на приборе КФК-2. Продукты осаждения предварительно растворяли в азотной кислоте (1 : 1). Определение анионов лимонной и азотной кислот в твердых продуктах реакций проводили после их перевода в раствор предварительной обработкой осадков раствором 2 М NaOH при $70\text{--}90^\circ\text{C}$. Концентрацию нитрат-ионов определяли вольтамперометрическим методом на медном обновляемом электроде [7], содержание цитрат-ионов – методом перманганатометрического титрования [8]. Содержание углерода и водорода в синтезированных образцах определяли в Лаборатории микроанализа ЦКП СО РАН (Новосибирск) с помощью модифицированного метода Прегля с гравиметрическим окончанием анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов реакции проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3, CuK_α -излучение. Скорость вращения счетчика составляла 0,5 град/мин. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и изменения массы (ТГ) исследуемых образцов снимали на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) на воздухе при скорости нагрева $5\text{--}10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Спектры поглощения в ИК-области ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре Specord 75 IR. Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr. Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра ОР-264/1 (Венгрия) с использованием стеклянного или обновляемого твердого электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Висмут в разбавленных растворах хлорной кислоты при концентрациях менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л существует в виде моноядерных форм состава $\text{Bi}(\text{OH})_x^{3-x}$, где $x = 0\text{--}4$. С повышением общей концентрации висмута в растворе имеет место образование полимерных гидроксокомплексов. Исследование полиядерных

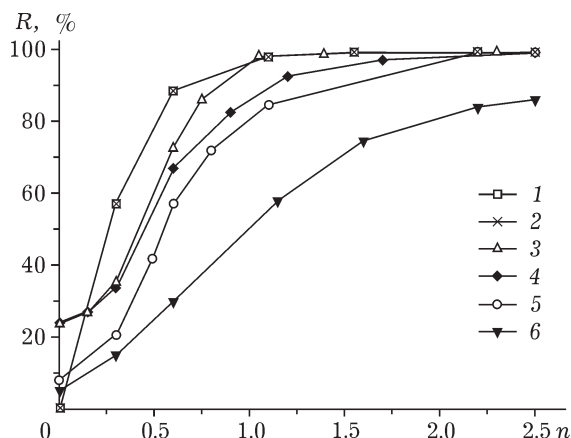


Рис. 1. Зависимость степени осаждения висмута (R) от молярного отношения цитрат-ионов к висмуту в растворах (n): 1, 2 — HClO_4 (H_3Cit); 3, 5 — HNO_3 (Na_3Cit); 4 — HNO_3 (H_3Cit); 6 — HCl (Na_3Cit). Температура, °C: 22 (2, 5) и 60 (1, 3, 4, 6).

форм гидроксокомплексов висмута (III) [9] свидетельствует о том, что в области значений pH 1.0–2.0, обычно используемых при гидролитической переработке висмутсодержащих растворов, образуются гексаядерные комплексы состава $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$. При увеличении кислотности раствора до $\text{pH} > 3.0$ образуются комплексы с более высокой степенью полимеризации: $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{21}^{6+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$. В более поздних работах с использованием рентгенографических [10] и ЯМР-исследований [11] установлено, что гексаядерный комплекс имеет состав $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$. Проведенные исследования по осаждению цитрата висмута из висмутсодержащих хлорнокислых растворов (рис. 1) свидетельствуют о том, что при добавлении к ним растворов лимонной кислоты при температурах процесса 20 и 60 °C и молярном отношении цитрат-ионов к висмуту $n = 0.28\text{--}0.7$ данный комплекс разрушается, и висмут осаждается в виде рентгеноаморфного цитрата (рис. 2, кривая 1) состава $\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Степень осаждения висмута при $n = 0.7$ составляет около 96%. Осадки имеют следующий состав (в скобках указано вычисленное значение), %: висмут 55.70 (56.47), цитрат-ионы 33.57 (34.07), углерод 12.41 (12.98), водород 1.70 (1.73); молярное отношение цитрат-ионов к висмуту в осадке $n = 0.67 \pm 0.01$. Соединение с аналогич-

ным значением n получено ранее при осаждении висмута из молочно-уксуснокислых растворов, и ему приписан состав $(\text{BiOH})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ [2], а соединение состава $[\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4]_n$ зарегистрировано в России фирмой Yamanuchi Europe в качестве лекарственной субстанции, которая используется при приготовлении противоязвенного препарата “Де-Нол” [12].

При увеличении концентрации цитрат-ионов в системе степень осаждения висмута возрастает, и в области значений $n = 1.0\text{--}2.3$ она достигает 99.8–99.9%. При температуре процесса (22 ± 2) °C висмут осаждается в виде соединения состава $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеющего дифракционные максимумы со значениями d/n , равными 10.26, 5.63, 4.64, 3.92, 3.37, 2.11 Å (см. рис. 2, кривая 2). Осадок имеет следующий состав (в скобках указано вычисленное значение), %: висмут 48.38 (48.14), цитрат-ионы 43.82 (44.03), углерод 16.70 (16.60), водород 1.88 (2.09); $n = 0.98 \pm 0.03$. Соединения подобного состава осаждаются при добавлении к хлорнокислым висмутсодержащим рас-

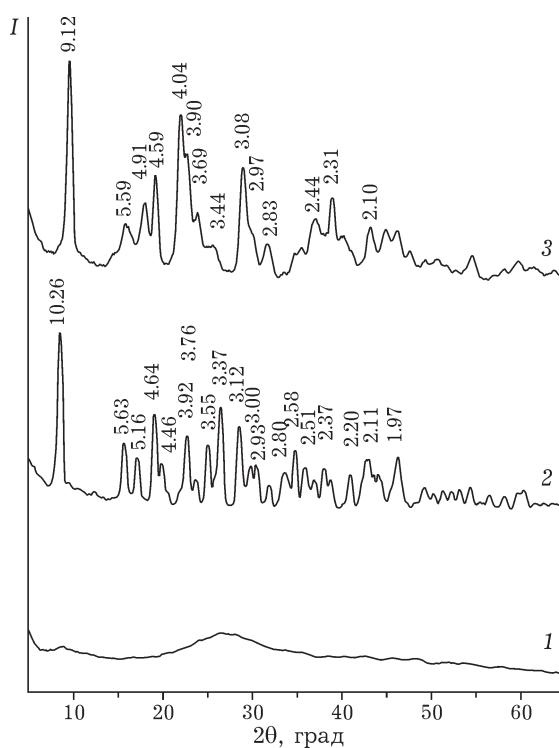


Рис. 2. Дифрактограммы образцов цитратов висмута: 1 — $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 2 — $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

творам галловой [13], бензойной [14] или салициловой [15] кислот. В случае проведения процесса при температуре 60 °С в исследованной области $n = 1.0-2.3$ висмут осаждается в виде соединения состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, имеющего дифракционные максимумы со значениями d/n , равными 9.12, 4.59, 4.04, 3.08, 2.10 Å (см. рис. 2, кривая 3). Осадок имеет следующий состав (в скобках указано вычисленное значение), %: висмут 51.62 (52.50), цитрат-ионы 46.24 (47.50), углерод 17.88 (18.10), водород 1.20 (1.27); $n = 0.99 \pm 0.02$. Следует отметить, что соединение подобного состава может быть получено также при проведении процесса при комнатной температуре и последующем нагревании пульпы до 60 °С.

По данным РФА, при осаждении висмута из азотнокислых растворов без цитрат-ионов при температуре процесса 22 °С образуется основной нитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а при 60 °С – состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16, 17]. При температурах 22 и 60 °С и молярном отношении цитрат-ионов к висмуту в системе $n \leq 0.7$ висмут осаждается в виде соединения состава $\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При температуре процесса 22 °С при $n = 1.0-2.5$ осадок представляет собой моногидрат оксоцитрата висмута состава $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при температуре 60 °С – цитрат висмута.

Из данных рис. 1 видно, что при осаждении из азотнокислых растворов степень осаждения висмута с ростом температуры возрастает (см. рис. 1, кривые 3 и 5). Последнее обусловлено тем, что комплексообразование висмута с нитрат-ионами протекает в основном по экзотермическим реакциям [18]. Вследствие этого с ростом температуры снижается значение функции закомплексованности висмута с нитрат-ионами и, соответственно, повышается его извлечение в осадок в виде цитрата. Кроме того, в случае осаждения висмута из азотнокислых растворов при использовании в качестве доноров цитрат-ионов вместо лимонной кислоты цитрата натрия (см. рис. 1, кривые 3 и 4) степень осаждения висмута повышается, что обусловлено снижением концентрации ионов водорода в растворе. Следует отметить, что в случае использования цитрата натрия при $n \geq 1.1$ цитрат висмута начинает осаждаться в виде натри-

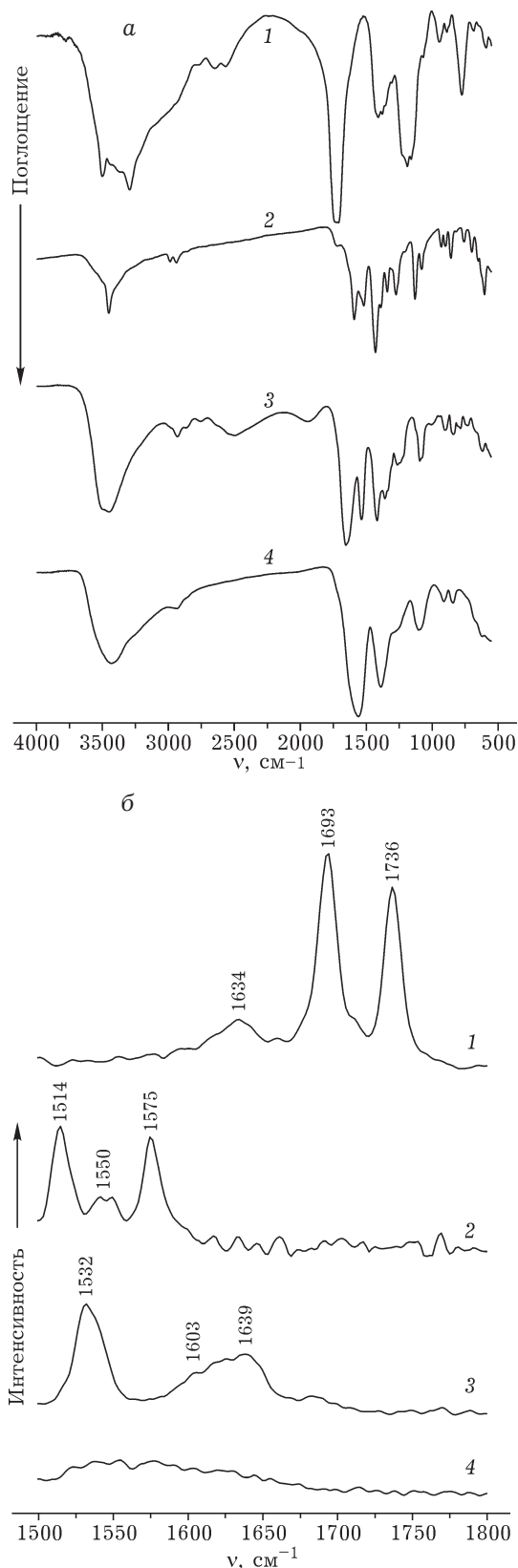


Рис. 3. ИК- (а) и КР- (б) спектры поглощения лимонной кислоты и продуктов осаждения висмута: 1 – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 3 – $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

евои соли, как при комнатной, так и при повышенной температуре.

Из растворов хлороводородной кислоты, как свидетельствуют данные РФА, при $n = 0.3-1.2$ и использовании трехзамещенного цитрата натрия висмут осаждается только в виде оксохлорида состава BiOCl . При увеличении n до 2.3 образуется натриевая соль цитрата висмута.

Таким образом, при осаждении висмута из хлорно- и азотнокислых растворов в зависимости от отношения цитрат-ионов к висмуту в системе и температуры процесса наблюдается образование трех соединений: $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (I), $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (III). Выводы о составах полученных соединений сделаны нами как на основании анализа данных химического анализа, рентгенографических исследований, так и на основании результатов ИК- и КР-спектроскопии, а также термогравиметрии.

Об особенностях строения цитратов висмута судили по данным анализа спектров поглощения ИК и КР (рис. 3). Отнесение характеристических полос в спектрах проводили путем сравнения со спектрами лимонной кислоты и цитратов других металлов [19, 20]. В спектрах цитратов висмута появляются полосы асимметричных $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ валентных колебаний карбоксилатных группировок при 1592 и 1516 см^{-1} (ИК) (I), 1579 и 1516 см^{-1} (КР) (I); 1675 , 1642 и 1533 см^{-1} (ИК) (II), 1680 , 1638 и 1532 см^{-1} (КР) (II); 1558 (ИК) (III) и 1559 см^{-1} (КР) (III) и симметричных $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ колебаний карбоксилатных группировок при 1424 см^{-1} (ИК, КР) (I, II), 1391 см^{-1} (ИК) (III) и 1402 см^{-1} (КР) (III). Кроме того, наблюдается исчезновение полос валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1739 см^{-1} (ИК, КР), имеющих в спектрах исходной лимонной кислоты [21], что соответствует превращению карбоксильных групп в анионную форму. Разность между симметричными и асимметричными валентными колебаниями $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})\text{COO}^-$ в спектрах соединений I и III не превышает 170 см^{-1} , что указывает на преимущественно бидентатную координацию цитратного аниона, тогда как в спектре соединения II ее максимальное значение достигает 250 см^{-1} . Это свидетельствует о том, что некоторые карбоксильные группы лимон-

ной кислоты свободны или координированы к Bi^{3+} по монодентатному типу. В спектре соединения I валентные колебания $\nu(\text{OH})$ свободной гидроксильной группы лимонной кислоты проявляются в виде узкой сильной полосы при 3452 см^{-1} в ИК-спектре и очень слабой (3455 см^{-1}) – в КР-спектре. Колебаний, со-

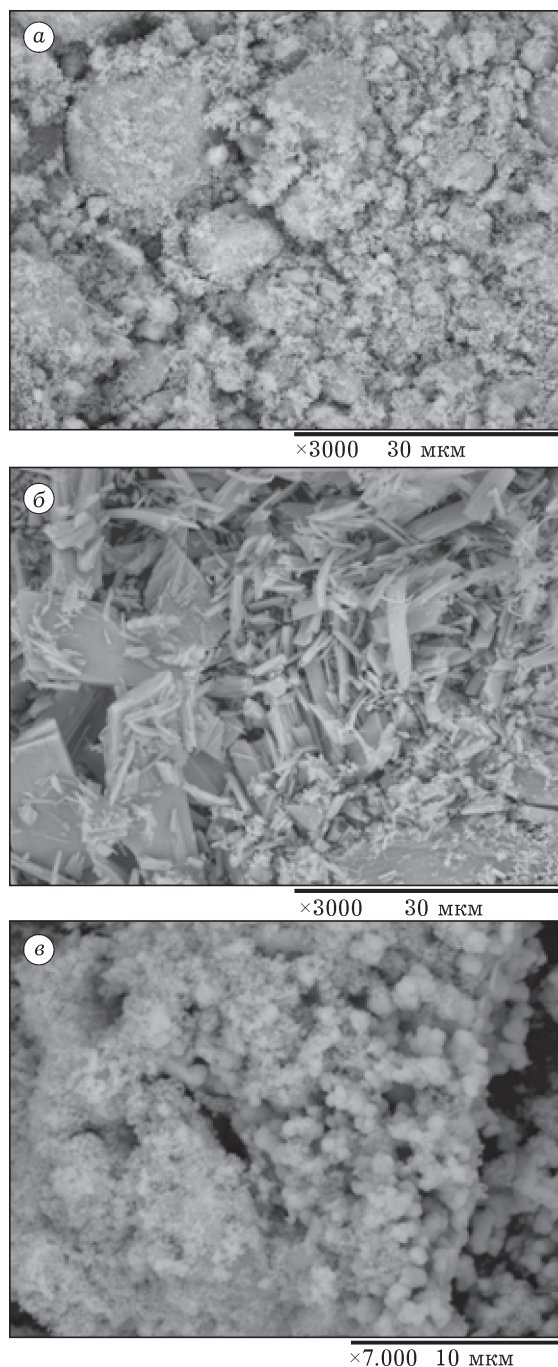


Рис. 4. Микрофотографии образцов гексагидрата гидроксидцитрата (а), моногидрата оксидцитрата (б) и цитрата (в) висмута.

ответствующих молекулам воды, не наблюдается. В цитратах **II** и **III** в области ниже 3500 см^{-1} присутствуют широкие полосы поглощения, которые экранируют $\nu(\text{OH})$ (свободной гидроксильной группы) и относятся к валентным колебаниям молекул связанной воды. Кроме того, наличие широкого поглощения в области $2700\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре соединения **II** обусловлено, по всей видимости, наличием межмолекулярных водородных связей [11].

На рис. 3, б приведены КР-спектры лимонной кислоты соединений **I**, **II** и **III** в области частот $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$. В спектре лимонной кислоты присутствуют четкие узкие полосы поглощения при 1736 и 1693 см^{-1} , а также полоса меньшей интенсивности при 1634 см^{-1} . Первые две полосы соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ центральной и боковых $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбоксильных групп соответственно. Эти полосы используются для определения координации карбоксильных групп $-\text{COOH}$ лимонной кислоты атомом металла. На кривой 2 наблюдается сдвиг сигнала с 1736 до 1575 см^{-1} , что указывает на связывание центральной группы $-\text{COOH}$ с ионом висмута. Также наблюдается смещение полосы поглощения с 1693 до 1550 см^{-1} и ее уширение, что, возможно, объясняется координацией обоих боковых карбоксилатов с ионом Bi^{3+} . Смещение полосы с 1634 до 1514 см^{-1} и увеличение ее интенсивности можно связать с увеличением электронной плотности комплексного катиона в системе, которая соответствует атому висмута с высокой электронной плотностью [22]. Смещение полос с 1736 до 1639 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{ас}} = 97\text{ см}^{-1}$) и с 1693 до 1603 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{с}} = 90\text{ см}^{-1}$) со снижением интенсивности (см. рис. 3, б, кривая 3), вероятно, свидетельствует о различной координации карбоксилатов лимонной кислоты атомом висмута. Также наблюдается смещение полосы поглощения с 1639 до 1532 см^{-1} , аналогично КР-спектру соединения **I**. В случае соединения **III** (см. рис. 3, б, кривая 4) все полосы поглощения смещены и сильно уширены, что может быть связано с его сложной полиядерной структурой.

Электронно-микроскопические исследования (рис. 4) свидетельствуют о том, что средний цитрат висмута представляет собой агрегаты размером до 10 мкм , состоящие из

мелких кристаллов размером порядка 0.1 мкм . Образцы моногидрата оксоцитрата висмута представляют собой удлиненные призматические кристаллы длиной до 15 мкм , а в поперечном сечении – от 0.5 до 3 мкм . Гексагидрат гидроксоцитрата висмута сложен агрегатами с размером до 5 мкм , состоящими из мелких

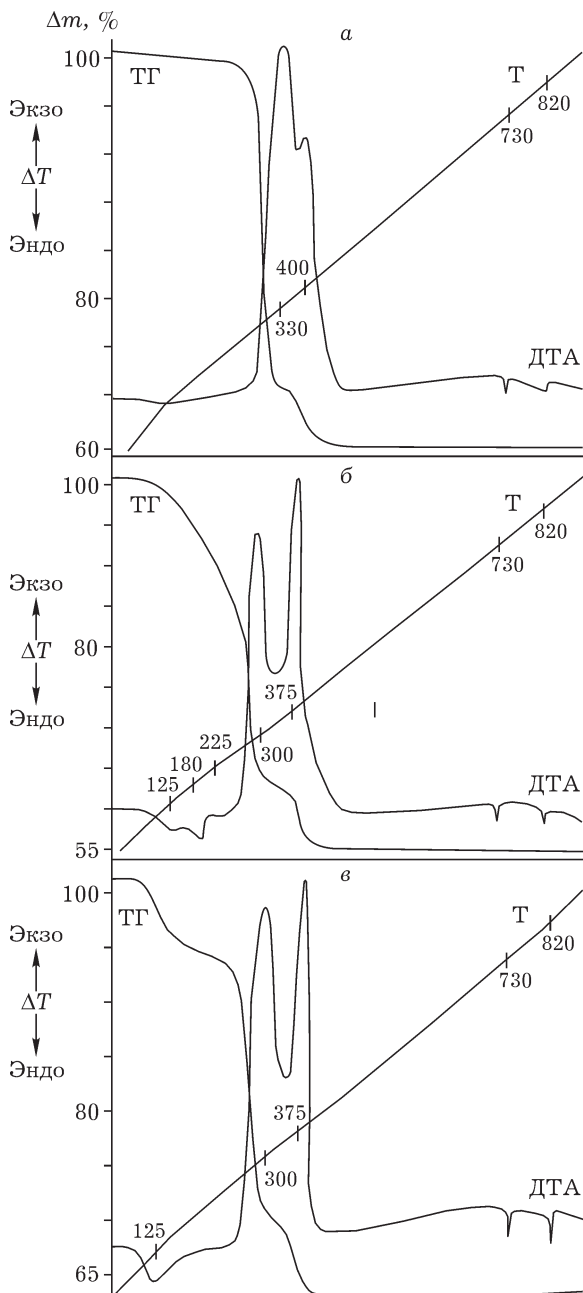


Рис. 5. Термограммы образцов $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (а), $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в) на воздухе. Навеска образцов 200 мг .

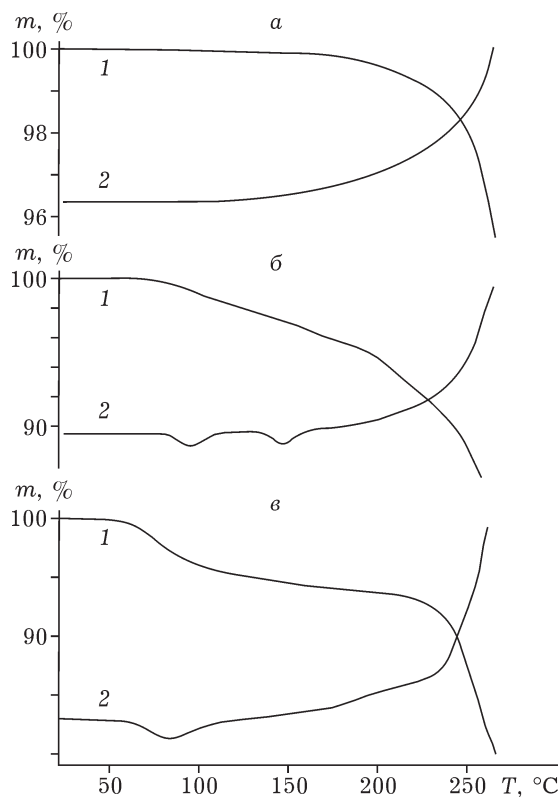


Рис. 6. Кривые нагревания соединений I (а), II (б), III (в): 1 – ТГ, 2 – ДСК при скорости нагревания 2.5 °С/мин. Навеска образца 1.5 г.

аморфных частиц размером 0.1–0.5 мкм и отдельных частиц данного размера.

Данные ДТА и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализа (рис. 5, а и б, а) свидетельствуют о том, что средний цитрат висмута $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ устойчив до температуры 200 °С, после чего начинается разложение цитрат-иона (экзотермические эффекты при 330 и 400 °С, сопровождающиеся потерей массы) и последующее образование оксида висмута (III). Эндотермические эффекты при 730 и 820 °С соответствуют полиморфному превращению моноклинной α -модификации Bi_2O_3 в кубическую гранецентрированную высокотемпературную модификацию β - Bi_2O_3 , которая устойчива до температуры плавления оксида 824 °С (эндозффект в области 810–850 °С) [23]. Рассчитанные значения потери массы (41.47 %), связанные с разложением $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ до Bi_2O_3 , согласуются с найденными значениями (41.2 %). Процесс разложения соединения II (см. рис. 5, б) начинается с удаления

одной молекулы воды (эндозффекты при 125 и 180 °С), потеря массы при этом составляет 4.2 %. С повышением температуры происходит удаление второй молекулы воды и образование цитрата висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, о чем свидетельствуют рентгенографические данные. Экзозффекты при 300 и 375 °С соответствуют разрушению цитрат-иона и образованию оксида висмута. Рассчитанные значения потери массы составляют 46.33 %, найденные – 45.9 %. Удаление молекул воды из соединения III реализуется в одну стадию при температуре 125 °С и сопровождается потерей массы, равной 4.4 %, что соответствует шести молекулам воды. Рассчитанные потери массы для данного соединения составляют 4.87 %, найденные – 4.6 %. Из данных рис. 5 видно, что нагревание образцов во всех случаях завершается образованием оксида висмута, т. е. оксид висмута можно получать путем термического разложения его цитратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, висмут осаждается из хлорно- и азотнокислых растворов в виде трех соединений различного состава в зависимости от концентрации добавляемой в систему лимонной кислоты и температуры процесса. При осаждении из хлорно- и азотнокислых растворов добавлением к ним растворов лимонной кислоты или цитрата натрия при температурах (22 ± 2) и (60 ± 2) °С и отношении цитрат-ионов к висмуту $n \leq 0.7$ висмут осаждается в виде рентгеноаморфного продукта состава $\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При температуре процесса (22 ± 2) °С и молярном отношении цитрат-ионов к висмуту (III) в растворе $n \geq 1.0$ висмут осаждается в виде соединения состава $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при температуре (60 ± 5) °С осаждаемое соединение имеет состав $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Показано, что средний цитрат висмута (III) состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, используемый в медицине и микробиологии, целесообразно получать осаждением из висмут-содержащих растворов добавлением лимонной кислоты или цитрата натрия при молярном соотношении цитрат-ионов к Bi^{3+} в растворе $n = 1.0$ –1.2 и температуре процесса (60 ± 5) °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2008. С. 1206.
- 2 Кирхгоф Г. А., Спектор М. О. // Хим.-фарм. пром-сть. 1933. № 3. С. 123.
- 3 Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и теххимических препаратов. М.–Л.: ОНТИ. 1934. С. 490.
- 4 Афонина Л. И., Найденко Е. С., Юхин Ю. М., Данилова Л. Е. // Хим. уст. разв. 2009. Т. 17, № 3. С. 243.
- 5 Туркевич Н. М. // Укр. хим. журн. 1949. Т. 15, № 2. С. 243.
- 6 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. С. 360.
- 7 Клетеник Ю. Б., Тарасова В. А., Бек Р. Ю. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. С. 981.
- 8 Эшворт М. Р. Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. Ч. 2: Методы косвенного титрования. М.: Химия, 1972. С. 1108.
- 9 Olin A. // Acta Chem. Scand. 1959. Vol. 13, No. 13. P. 1791.
- 10 Sundvall B. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22. P. 1906.
- 11 Grenthe I., Toth I. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, No. 15. P. 2405.
- 12 Де-Нол. Коллоидный субцитрат висмута. Излечение от гастрита и язвенной болезни. Изд. Московского представительства фармацевтической фирмы Яманучи Юроп (Yamanuchi Europe) Нидерланды. Москва, 1977. С. 10. Зарегистрирован в РФ, регистрационный номер П № 012626/01–2001 от 26.01.2001.
- 13 Юхин Ю. М., Логутенко О. А., Ворсина И. А., Евсеев В. И. // Хим. технология. 2009. Т. 10, № 9. С. 520.
- 14 Тимакова Е. В., Удалова Т. А., Юхин Ю. М. // Хим. уст. разв. 2010. Т. 18, № 1. С. 79.
- 15 Тимакова Е. В., Удалова Т. А., Юхин Ю. М. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 6. С. 937.
- 16 Lazarini F. // Cryst. Struct. Commun. 1979. Vol. 8. P. 69.
- 17 Афонина Л. И., Юхин Ю. М., Ворсина И. А. // Сиб. хим. журн. 1993. Вып. 3. С. 13–19.
- 18 Федоров В. А., Калош Т. Н., Миронов В. Е. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16, № 4. С. 1014.
- 19 Vanhoyland G., Pagnaer J., D'Haen J., Mullens S., Mullens J. // Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 166.
- 20 Bovi Mitre M. G., Wierna N. R., Wagner C. C., Baran E. J. // Biolog. Trace Element Res. 2000. Vol. 76. P. 183.
- 21 Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. С. 590.
- 22 Zampieri M., Lazaro S. R., Paskocimas C. A. // Sol-Gel Science and Technology. 2006. Vol. 37. P. 9.
- 23 Gattow G., Schutze D. // Z. anorg. Allgem. Chem. 1964. Bd. 328, No. 1–2. S. 44.