

УДК 542.65:66.093:661.887

Получение основного карбоната висмута (III) для медицины

К. В. МИЩЕНКО, Ю. М. ЮХИН

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kseniya.kuznetsova@gmail.com

(Поступила 20.09.13)

Аннотация

Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и химического анализа исследовано получение основного карбоната висмута (III) состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Проведен сравнительный анализ различных способов получения оксокарбоната висмута: осаждением висмута из азотнокислых растворов при добавлении к ним растворов карбоната аммония и в обратном порядке добавления реагентов, а также взаимодействием твердого оксогидроксонитрата висмута с водным раствором карбоната аммония. Показана целесообразность синтеза мелкокристаллического оксокарбоната висмута высокой чистоты взаимодействием моногидрата нитрата оксогидроксовисмута (III) с растворами карбоната аммония.

Ключевые слова: оксокарбонат висмута, высокочистые соединения, химический синтез, азотнокислые растворы

ВВЕДЕНИЕ

Оксокарбонат висмута (III) состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ широко используется в качестве фармакопейного препарата и проявляет антибактериальные свойства в отношении бактерии *Helicobacter pylori*, оказывающей гастропатогенное действие [1–3]. Согласно данным работы [4], оксокарбонат висмута представляет собой слоистую кристаллическую структуру, его пространственная группа симметрии орторомбическая $I mm2$.

Промышленный способ получения соединений висмута (III) основан на переработке висмутсодержащих азотнокислых растворов, поскольку азотная кислота – лучший растворитель гранул металлического висмута и его оксида, которые обычно используются в качестве исходных соединений. При этом основными требованиями к получаемым соединениям для медицины и техники являются высокая чистота и реакционная способность.

Известно [5], что карбонаты калия, натрия и аммония при $\text{pH} \geq 7$ осаждают из растворов солей висмута белые осадки, представляющие собой оксокарбонат висмута. Процесс взаимодействия оксогидроксонитрата висмута с растворами карбоната аммония, в результате которого образуется оксокарбонат висмута, и дальнейшее его термическое разложение при 400°C используются в промышленности для получения моноклинной (α) модификации оксида висмута [6]. При этом удается получить оксид висмута с высокой удельной поверхностью и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота.

Цель настоящей работы – сравнительный анализ различных способов получения оксокарбоната висмута (III) высокой чистоты: осаждением из нитратных растворов при добавлении к ним растворов карбоната аммония и при обратном порядке добавления реагентов, а также по реакции взаимодействия твердого оксогидроксонитрата висмута с раствором карбоната аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали минеральные кислоты, соли и щелочи квалификации “х. ч.” или “ос. ч.”. Исходный раствор нитрата висмута (420 г/л) готовили растворением оксида висмута квалификации “ос. ч. 13-3” в азотной кислоте с концентрацией 6 моль/л или металла марки Ви 1 (не менее 98 % Vi) в 8 моль/л HNO_3 и полученные растворы разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1 : 1.

Осаждение висмута из растворов проводили во фторопластовых или стеклянных сосудах, снабженных мешалками, термостатирование которых осуществляли на водяных банях WB-2. Осаждение основного оксокарбоната висмута из азотнокислых растворов осуществляли путем добавления раствора карбоната аммония к висмутсодержащему раствору или использовали обратный порядок добавления реагентов. Соотношение объемов исходного и конечного растворов составляло 1 : 5, его корректировали добавлением дистиллированной воды. Смесь перемешивали в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Определение макроколичеств Vi (III) в растворах проводили титрованием раствором комплексона III с индикатором ксиленоловым оранжевым, микроколичества определяли фотоколориметрически с йодидом натрия [7]. Содержание примесных металлов в продуктах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Spektra AA 280 FS (Varian, Австралия). Продукты реакций предварительно растворяли в разбавленной HNO_3 (1 : 1). Определение нитрат-ионов в твердых продуктах реакций проводили фотометрическим методом с салицилатом натрия [8] после их перевода в раствор в результате обработки 2 М NaOH в течение 1 ч при $(80 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов осаждения проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, скорость вращения счетчика 0.5 град/мин. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-2 (2008 г.) [9]. Для измерения удельной поверхности полученных образцов использовали хроматографический метод тепловой десорбции аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования по осаждению висмута из азотнокислых растворов путем добавления раствора карбоната аммония показали, что степень осаждения висмута (R) и состав осаждаемого соединения существенно зависят от pH среды и температуры процесса. С ростом величины pH степень извлечения висмута в осадок увеличивается и при pH 0.8–1 и температуре процесса $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ составляет 93–97 % (остаточная концентрация висмута в растворе 5–10 г/л). При повышении температуры процесса количественное осаждение висмута достигается при меньших значениях pH и при 60°C в области pH 0.8–1.0 величина $R = 97–99\%$ (остаточная концентрация висмута в растворе 2–5 г/л). Повышение кислотности раствора до pH 3–9 позволяет практически полностью ($R = 99.99\%$) осадить висмут (остаточная концентрация висмута в растворе не превышает 0.05 г/л).

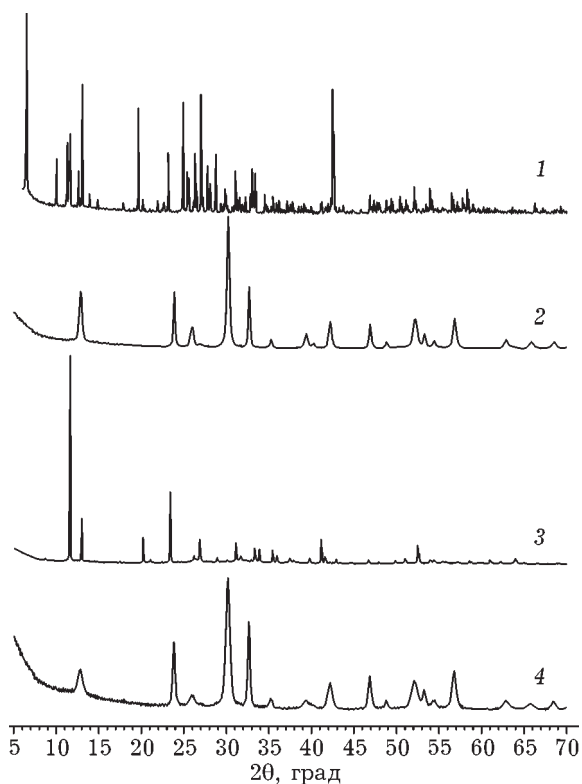


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: 1, 2 – тригидрат нитрата оксогидроксовисмута и оксокарбонат висмута, полученный в результате его обработки раствором карбоната аммония соответственно; 3, 4 – моногидрат нитрата оксогидроксовисмута и оксокарбонат висмута, полученный в результате его обработки раствором карбоната аммония соответственно.

Висмут осаждается из азотнокислых растворов при добавлении раствора карбоната аммония при pH 7 и выше. Однако при этом совместно с висмутом осаждаются практически полностью и такие основные примесные металлы, как свинец и серебро. В связи с этим

для получения оксокарбоната висмута высокой чистоты необходима предварительная его очистка от примесных металлов. В работе [10] показано, что при осаждении висмута из азотнокислых растворов требованиям чистоты конечного продукта отвечает осаждение

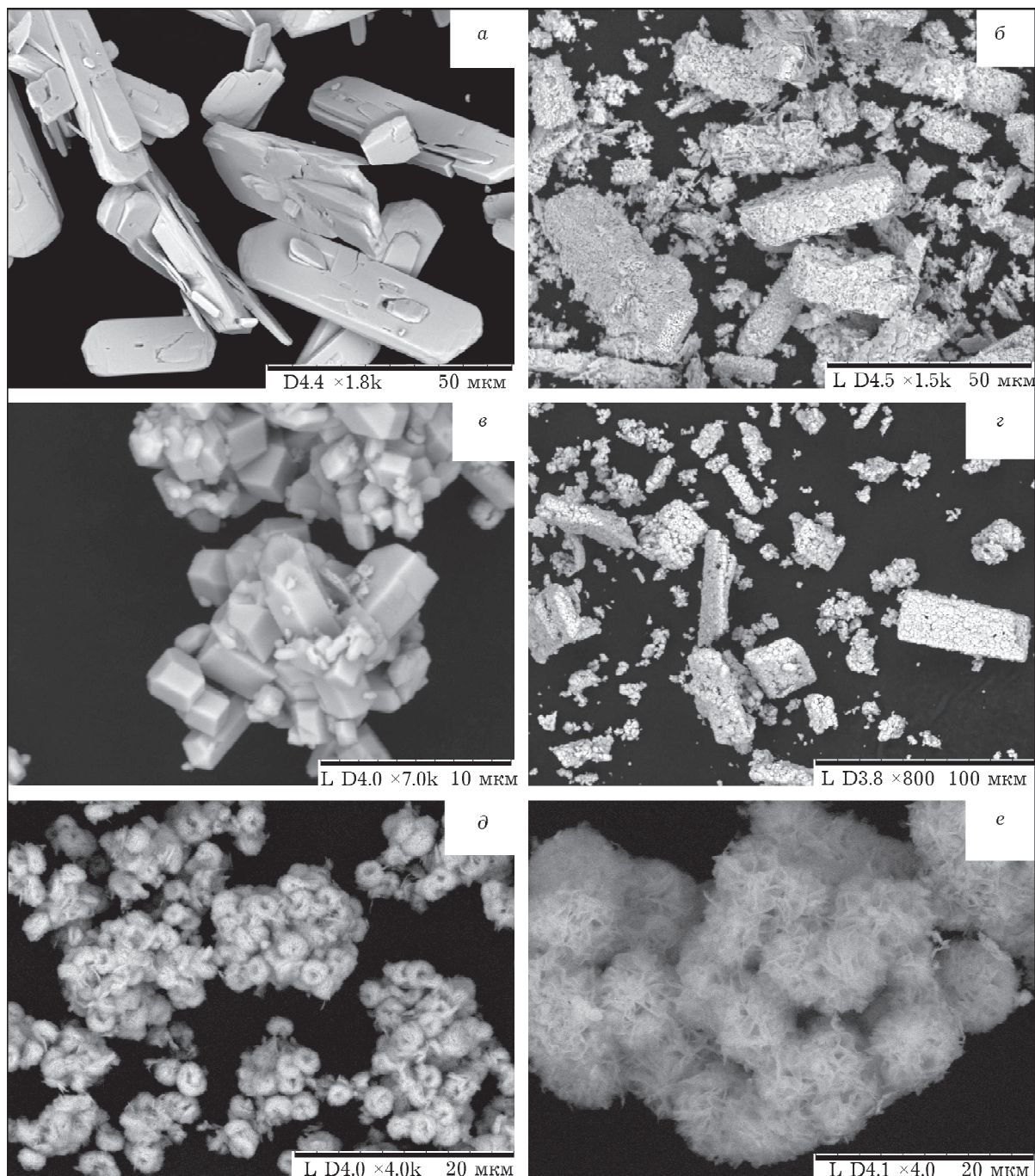


Рис. 2. Микрофотографии образцов: а, б – тригидрат нитрата оксогидроксовисмута (а) и оксокарбонат висмута, полученный при его обработке растворами карбоната аммония (б); в, д – моногидрат нитрата оксогидроксовисмута (в) и оксокарбонат висмута, полученный при его обработке растворами карбоната аммония (д); г, е – оксокарбонат висмута, полученный при обработке моногидрата нитрата оксогидроксовисмута двукратно водой и раствором карбоната аммония (г) и при добавлении азотнокислого висмута в раствор карбоната аммония (е).

висмута при температуре не ниже 50 °С до рН ~ 0.9, однократная промывка азотнокислым раствором (рН ~ 1) и двукратная промывка водой. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что, если процесс проводится при температуре (22±2) °С, получаемый оксогидроксонитрат висмута, согласно данным РФА (рис. 1, кривая 1), имеет состав $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–30 мкм и толщиной порядка 1–3 мкм (рис. 2, а). При обработке оксогидроксонитрата висмута раствором карбоната аммония при рН ≥ 8 имеет место замещение нитрат-ионов на карбонат-ионы с образованием оксокарбоната состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (см. рис. 1, кривая 2). При этом крупные кристаллы продукта имеют тот же призматический облик, что и кристаллы исходного оксогидроксонитрата висмута. Однако теперь это не ориентированные сростки плоскопризматических блоков, а объемная организация сростков пластинчатых кристаллов (см. рис. 2, б). Удельная поверхность продукта составляет при этом 3.1 м²/г.

Как свидетельствуют данные РФА (см. рис. 1, кривая 3), висмут осаждается из азотнокислых растворов при температуре процесса (60±10) °С и рН ~ 0.9 в виде хорошо окристаллизованного оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляющего собой, по данным электронной микроскопии (см. рис. 2, в), сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 2–10 мкм и толщиной 2–5 мкм. Объем осадка при этом в 2–3 раза меньше, чем в случае проведения процесса при (22±2) °С, а отстаивание растворов и их фильтрация протекают в 5–6 раз быстрее. Однако на стадии промывки осадка азотнокислым раствором с рН ~ 1 и двукратной промывки водой при температуре 60 °С с последующей обработкой осадка раствором карбоната аммония при той же температуре имеет место перекристаллизация продукта в оксокарбонат висмута (см. рис. 1, кривая 4). Как и в первом случае, он представляет собой крупные кристаллы (см. рис. 2, г), а его удельная поверхность равна 4.2 м²/г.

С целью получения оксокарбоната висмута с высокой удельной поверхностью исследу-

дован процесс обработки раствором карбоната аммония оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного в результате осаждения висмута при температуре 60 °С и рН 0.9 с последующей его однократной промывкой азотнокислым раствором с рН 1. Как видно из рис. 2, д, оксокарбонат висмута представляет собой агрегаты размером до 10 мкм, состоящие из сферических частиц порядка 1–3 мкм, которые, в свою очередь, сложены тонкими пластинчатыми кристаллами. Удельная поверхность оксокарбоната висмута в данном случае равна 8.6 м²/г. Следует отметить, что оксокарбонат висмута с удельной поверхностью 12–16 м²/г может быть получен в результате добавления азотнокислого раствора висмута в раствор карбоната аммония при кислотности среды рН 8–9 и температуре процесса (22±2) °С. Оксокарбонат висмута, как и в предыдущем случае, представляет собой сферические частицы размером 5–10 мкм, состоящие из тонких пластинчатых кристаллов (см. рис. 2, е). Однако в данном случае необходимо использовать предварительно очищенные растворы нитрата висмута от примесных металлов. Проведенные исследования позволили предложить следующую схему получения оксокарбоната висмута высокой чистоты и удельной поверхности из металла марки Ви 1, который обычно используется в качестве исходного сырья. Металлический висмут (10 кг) следующего состава, %: Bi 98.6, Pb 1.22, Cu $1.5 \cdot 10^{-4}$, Ag $6.8 \cdot 10^{-2}$, Fe $4.2 \cdot 10^{-3}$, Zn $5.2 \cdot 10^{-4}$, Cd $2.0 \cdot 10^{-4}$ – плавил при температуре 350 °С, добавляли 20 % технического оксида висмута, повышали температуру до 600 °С и перемешивали порошок в течение 4 ч. Полученный технический оксид висмута растворяли в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л. Висмутосодержащий раствор (410 г/л висмута, 140 г/л свободной азотной кислоты) разбавляли дистиллированной водой (1 : 1) и добавляли к нему при перемешивании раствор карбоната аммония с концентрацией 2.5 моль/л при температуре процесса 60 °С. Не прекращая перемешивания, осадок однократно промывали азотнокислым раствором с рН 1 при температуре 60 °С, а затем обрабатывали раствором карбоната аммония при рН 8 и температуре 22 °С в течение 2 ч. Оксокарбонат висмута промы-

вали двукратно водой и сушили при 70 °С. Полученный в результате укрупненных испытаний оксокарбонат висмута (III) имел следующий состав, %: висмут 81,9, свинец $9 \cdot 10^{-5}$, серебро $2 \cdot 10^{-5}$, медь $2 \cdot 10^{-5}$, железо $3 \cdot 10^{-5}$, мышьяк $<5 \cdot 10^{-4}$, кадмий $<3 \cdot 10^{-5}$, цинк $4 \cdot 10^{-5}$, нитрат-ионы 0,036. Это соответствует требованиям USP 30 NF 25 для оксокарбоната висмута фармакопейного. Удельная поверхность продукта равна 8,4 м²/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получение оксокарбоната висмута (III) высокой чистоты и удельной поверхности из металлического висмута целесообразно осуществлять следующим путем: предварительно окислять металлический висмут кислородом воздуха, очищать висмут от примесных металлов его осаждением в виде моногидрата нитрата оксогидроксовисмута (III)

и переводить последний при его обработке водным раствором карбоната аммония в оксокарбонат висмута состава (BiO)₂CO₃.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Фармакопея США. Национальный формуляр – The United States Pharmacopeia: USP 30. The National Formulary: NF 25, [сборник стандартов], 2007.
- 2 Briand G. G., Burford N. // Chem. Rev. 1999. Vol. 56. P. 2601.
- 3 Chen R., So M. H., Yang J., Deng F., Che C. M., Sun H. // Chem. Commun. 2006. Vol. 21. P. 2265.
- 4 Grice J. D. // Can. Mineral. 2002. Vol. 40. P. 693.
- 5 Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 382 с.
- 6 Юхин Ю. М., Барышников Н. В., Афонина Л. И., Те-мурджанов Х. Т., Казбан А. М., Файезов Г. Ф. // Цв. металлы. 1989. № 12. С. 37.
- 7 Коростылев П. П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии (Справочник) / Под ред. А. И. Бусева. М.: Металлургия, 1984. 272 с.
- 8 Методы анализа питьевой воды. ГОСТы, сборник. ГОСТ 18826–73 (на NO₃⁻).
- 9 ICPDS-International Center for Diffraction Data. 2008.
- 10 Юхин Ю. М., Барышников Н. В., Афонина Л. И., Татаринцева М. И. // Журн. прикл. химии. 1990. № 63. С. 14.