

УДК 542.65:66.093:661.887

DOI: 10.15372/KhUR2020208

Реакции “твердое – раствор” в синтезе соединений висмута высокой чистоты

Ю. М. ЮХИН¹, Е. С. КОЛЕДОВА¹, А. С. ДАМИНОВ², К. В. МИЩЕНКО¹, Л. И. АФОНИНА¹,
Е. В. ТИМАКОВА¹, О. А. ЛОГУТЕНКО¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

²ООО “Завод редких металлов”,
Новосибирская обл. (Россия)

Аннотация

Методами рентгенофазового и химического анализа, электронной микроскопии исследован процесс переработки азотнокислых растворов производства соединений висмута добавлением к ним воды. Показано, что висмут осаждается из растворов при температуре процесса 65 ± 5 °С и pH 0.7–1.0 в виде оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и при промывке водой имеет место гидролиз с образованием соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ высокой чистоты. Данные соединения использованы в качестве прекурсоров при получении соединений висмута высокой чистоты по реакции “твердое – раствор”. Показано, что в результате обработки оксогидроксонитрата висмута растворами лимонной, галловой, винной, салициловой, азотной кислот и раствором карбоната аммония могут быть получены висмут цитрат $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, тригидрат оксогаллата $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOBiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тригидрат дитартрата $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, оксид-салицилат $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}$, пентагидрат нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, оксокарбонат $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ соответственно. При восстановлении оксогидроксонитратов составов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в растворе бензилового спирта в присутствии гидрата гидразина получены порошки металлического висмута с размером частиц 1–5 и 10–50 мкм соответственно. В результате восстановления данных оксогидроксонитратов в растворе этиленгликоля в присутствии гидрата гидразина в случае $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется гликолят висмута, а в случае $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – металлический висмут с размером частиц 10–50 мкм. При восстановлении соединений составов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в водной среде при использовании в качестве восстановителя боргидрида натрия при молярном соотношении висмут/боргидрид натрия = 1, pH 12 и температуре 25 °С получены порошки металлического висмута с размером частиц 1–5 и 10–50 мкм соответственно.

Ключевые слова: металлический висмут, оксид, азотнокислые растворы, гидролитическая очистка, оксогидроксонитрат висмута, обработка растворами кислот, соединения висмута

ВВЕДЕНИЕ

Соединения висмута, а также материалы на их основе вызывают в современном материаловедении большой интерес, что обусловлено многофункциональностью их свойств [1–5]. Висмутовые материалы используются в медицине, катализе, электронной технике, твердотоплив-

ных элементах и др. При этом основными требованиями к получаемым соединениям для медицины и техники являются высокая чистота и реакционная способность. В связи с этим большое значение приобретает разработка простых и доступных способов синтеза высокочистых соединений висмута как осаждением из висмутсодержащих растворов, так и по реакции

“твердое – раствор” или термическим разложением [6].

В настоящее время соединения висмута получают из металлического висмута марки Вил (не менее 98 % висмута) – продукта пирометаллургической переработки висмутсодержащих руд и концентратов. Основные примесные металлы в висмуте – свинец, серебро, медь, цинк, сурьма, мышьяк, железо и теллур. Возможность эффективной гидролитической очистки висмута от примесных металлов его осаждением из азотнокислых растворов в виде оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показана в работе [6].

В настоящей статье приведены данные по переработке металлического висмута с получением оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и использованию его в качестве прекурсора при получении тригидрата оксогидроксонитрата, оксокарбоната, цитрата, пентагидрата нитрата и металлического висмута по реакции “твердое – раствор”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали азотную кислоту HNO_3 , гидроксид аммония $\text{NH}_4(\text{OH})$, гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 квалификации “х. ч.”, металлический висмут марки Вил ГОСТ 10928–90 ТОО “Казцинк” (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). Окисление висмута проводили в реакторе из коррозионно-стойкой стали, снабженном шнеком для перемешивания расплава. Разовая загрузка висмута в реактор окисления составляла 150–160 кг. Плавил висмут при температуре 320 °С и при перемешивании загружали в расплав 20 мас. % технического оксида висмута с предыдущей стадии окисления, повышали температуру расплава до 600 °С и проводили окисление висмута в течение 8 ч.

Исходные висмутсодержащие растворы (380 г/л висмута, 110 г/л свободной азотной кислоты) получали растворением 685 кг технического оксида висмута в азотной кислоте с концентрацией 7.0 моль/л при перемешивании в реакторе из коррозионностойкой стали емкостью 2.0 м³. Гидролитическую очистку висмута от примесных металлов проводили в реакторе гидролиза из коррозионно-стойкой стали емкостью 1.6 м³ при следующих условиях: заливали в реактор 900 л дистиллированной воды, нагретой до 70 °С, при перемешивании добавляли 90 л висмутсодержащего раствора, перемешивали

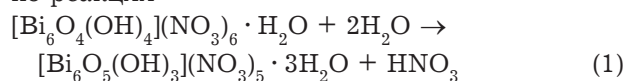
пульпу в течение 60 мин. После отстаивания в течение 2 ч маточный раствор отделяли от осадка декантацией, промывали осадок двукратно 1.0 м³ дистиллированной воды при температуре 60±3 °С и pH 1, который создавали добавлением раствора HNO_3 . Полученный осадок оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сушили на противне из коррозионно-стойкой стали при температуре 100 °С в течение 6 ч и направляли на стадию получения соединений или металлического висмута высокой чистоты. Маточные и промывные растворы объединяли в реакторе доосаждения емкостью 2 м³ и дополнительно осаждали из них висмут добавлением раствора NH_4OH до pH 1. Осадок направляли на стадию получения оксида висмута реактивной чистоты. Практически полное осаждение висмута из растворов (до остаточной концентрации 0.015–0.030 г/л) осуществляли добавлением раствора NH_4OH до pH 3 в реакторе осаждения висмута емкостью 2 м³ и направляли данный осадок на стадию получения висмутсодержащего раствора.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения при скорости вращения счетчика 0.5 град/мин. Идентификацию фаз проводили с использованием порошковой базы данных PDF2 (2008 г.). Морфологические характеристики образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа ТМ 1000 (Hitachi, Япония). Для измерения удельной поверхности образцов использовали метод тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном при температуре жидкого азота. Концентрацию висмута в растворе и его содержание в твердых продуктах реакции определяли титрованием раствора комплексона III с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого. Металлический висмут и его соединения предварительно растворяли в HNO_3 с концентрацией 7 моль/л. Содержание микроколичеств висмута и примесных металлов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AA 280FS (Varian, Австралия), а также масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой. Концентрацию свободной HNO_3 в технологических растворах определяли методом кислотно-основного титрования после предварительного маскирования висмута комплексом III.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования по гидролитической очистке висмутсодержащих азотнокислых растворов разбавлением их водой свидетельствуют об эффективной очистке висмута от примесных металлов. В табл. 1 приведены результаты анализа металла марки Вил и полученного при его переработке оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а дифрактограмма данного оксогидроксонитрата представлена на рис. 1, кривая 1. Согласно данным СЭМ (рис. 2, а), этот оксогидроксонитрат представляет собой сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером в базисной плоскости 1–5 мкм и толщиной 1–3 мкм.

В результате двукратной обработки данного соединения водой при массовом соотношении вода/осадок = 5 и температуре 22 °С протекает его гидролиз с образованием оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по реакции



Дифрактограмма данного оксогидроксонитрата представлена на рис. 1, кривая 2. В результате перекристаллизации удается дополнительно очистить продукт от такого основного примесного металла, как свинец. Получаемый оксогидроксонитрат висмута, согласно данным СЭМ, представляет собой удлинённые плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–50 мкм и толщиной порядка 1–5 мкм (см. рис. 2, б). Удельная поверхность этого оксогидроксонитрата составляет 0.45 м²/г.

Висмут нитрат основной широко применяется в медицине при изготовлении противоязвенных препаратов “Викалин” и “Викаир”. Соединению, используемому в медицине, ранее приписывали состав $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [7]. Согласно USP 40 (США), Европейской фармакопее 8.0, а также регистру лекарственных средств России, данному соединению приписывают состав $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ (CAS 1304-85-4) с расшифровкой, что это смесь соединений BiONO_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{BiO}(\text{OH})$. Его молекулярная масса составляет 1461.99, а массовая доля оксида висмута не менее 79.0 %. Однако рентгенографические исследования сви-

ТАБЛИЦА 1

Химический анализ металлического висмута, оксогидроксонитратов и цитрата висмута

Примесь	Содержание, мас. %			
	$\text{Bi}_{\text{мет}}$ (ТОО “Казцинк”)	Оксигидроксонитрат висмута		Цитрат висмута
		$[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Be	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)
Na	н/о ($1 \cdot 10^{-2}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-2}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-2}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-2}$)
Mg	$1 \cdot 10^{-4}$	н/о ($5 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-5}$)
Al	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Ti	н/о ($3 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($3 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($3 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($3 \cdot 10^{-5}$)
V	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)
Cr	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)
Mn	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$	н/о ($1 \cdot 10^{-4}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-4}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-4}$)
Ni	$6 \cdot 10^{-3}$	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)
Cu	$3.3 \cdot 10^{-3}$	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)
Zn	$3 \cdot 10^{-3}$	н/о ($4 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($4 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($4 \cdot 10^{-5}$)
Ga	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)
As	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)
Ag	$1.0 \cdot 10^{-1}$	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)
Cd	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)
Sn	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)
Sb	$1 \cdot 10^{-3}$	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)
Te	$1 \cdot 10^{-4}$	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)
Hg	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)
Pb	$7.1 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-5}$	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	$8 \cdot 10^{-5}$

Примечание: н/о – не обнаружено.

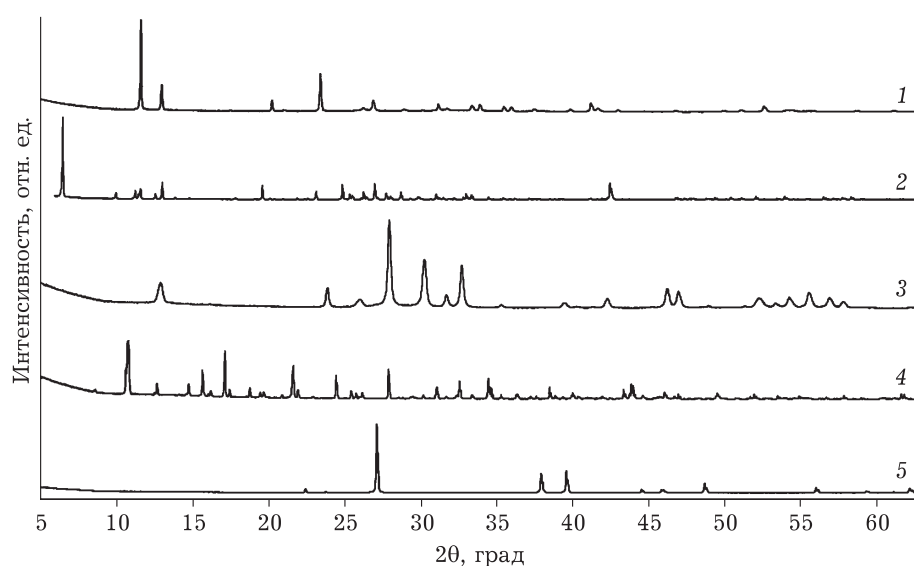


Рис. 1. Дифрактограммы образцов оксогидроксонитратов висмута $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), оксокарбоната $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (3), пентагидрата нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4) и металлического висмута (5).

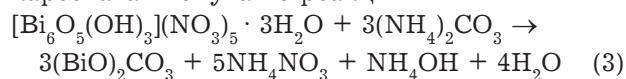
детельствуют, что фармакопейный препарат является индивидуальным соединением и представляет собой оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [8, 9]. Молекулярная масса указанного соединения равна 1748.97, а массовая доля оксида висмута 79.9 %, что согласуется с требованиями фармакопейной статьи USP 40.

Наряду с оксогидроксонитратом висмута в качестве фармакопейного препарата широко используется оксокарбонат висмута, который проявляет антибактериальные свойства в отношении бактерии *Helicobacter pylori*, оказывающей гастропатогенное действие [10]. С целью получения оксокарбоната висмута с высокой чистотой и удельной поверхностью исследован процесс обработки оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ водным раствором карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом имеет место образование оксокарбоната висмута состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ по реакции

$$[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 3(\text{BiO})_2\text{CO}_3 + 6\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

Дифрактограмма оксокарбоната висмута представлена на рис. 1, кривая 3. Получаемый при этом оксокарбонат представляет собой агрегаты размером до 10 мкм, состоящие из сферических частиц размерами порядка 1–2 мкм. В свою очередь, сферические частицы состоят из тонких пластинчатых кристаллов (см. рис. 2, в). Оксокарбонат висмута получали обработкой оксогидроксонитрата раствором карбоната аммония

при pH 8 и температуре 22 °C в течение 2 ч, промывали его двукратно дистиллированной водой и сушили при 70 °C. Полученный в результате укрупненных испытаний оксокарбонат висмута содержал, мас. %: висмут 81.9, свинец $8 \cdot 10^{-5}$, серебро $1 \cdot 10^{-5}$, медь $1 \cdot 10^{-5}$, железо $3 \cdot 10^{-5}$, мышьяк $<1 \cdot 10^{-5}$, кадмий $<1 \cdot 10^{-5}$, цинк $4 \cdot 10^{-5}$, нитрат-ионы 0.036, что соответствует требованиям USP 40 для оксокарбоната висмута фармакопейного. Удельная поверхность продукта составляет 8.4 м²/г. Оксокарбонат висмута, полученный при тех же условиях из оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–50 мкм и толщиной порядка 1–5 мкм, состоящие из частиц размерами 1–3 мкм (см. рис. 2, г). При обработке оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ раствором карбоната аммония имеет место образование оксокарбоната висмута по реакции



Реакции “твёрдый оксогидроксонитрат висмута – раствор карбоновой кислоты” использованы нами ранее при получении соединений висмута для медицины. Так, предложено получать цитрат висмута, применяемый в микробиологии для приготовления питательных сред и в медицине при получении противоязвенных препаратов, обработкой оксогидроксонитрата водным раствором лимонной кислоты. Цитрат вис-

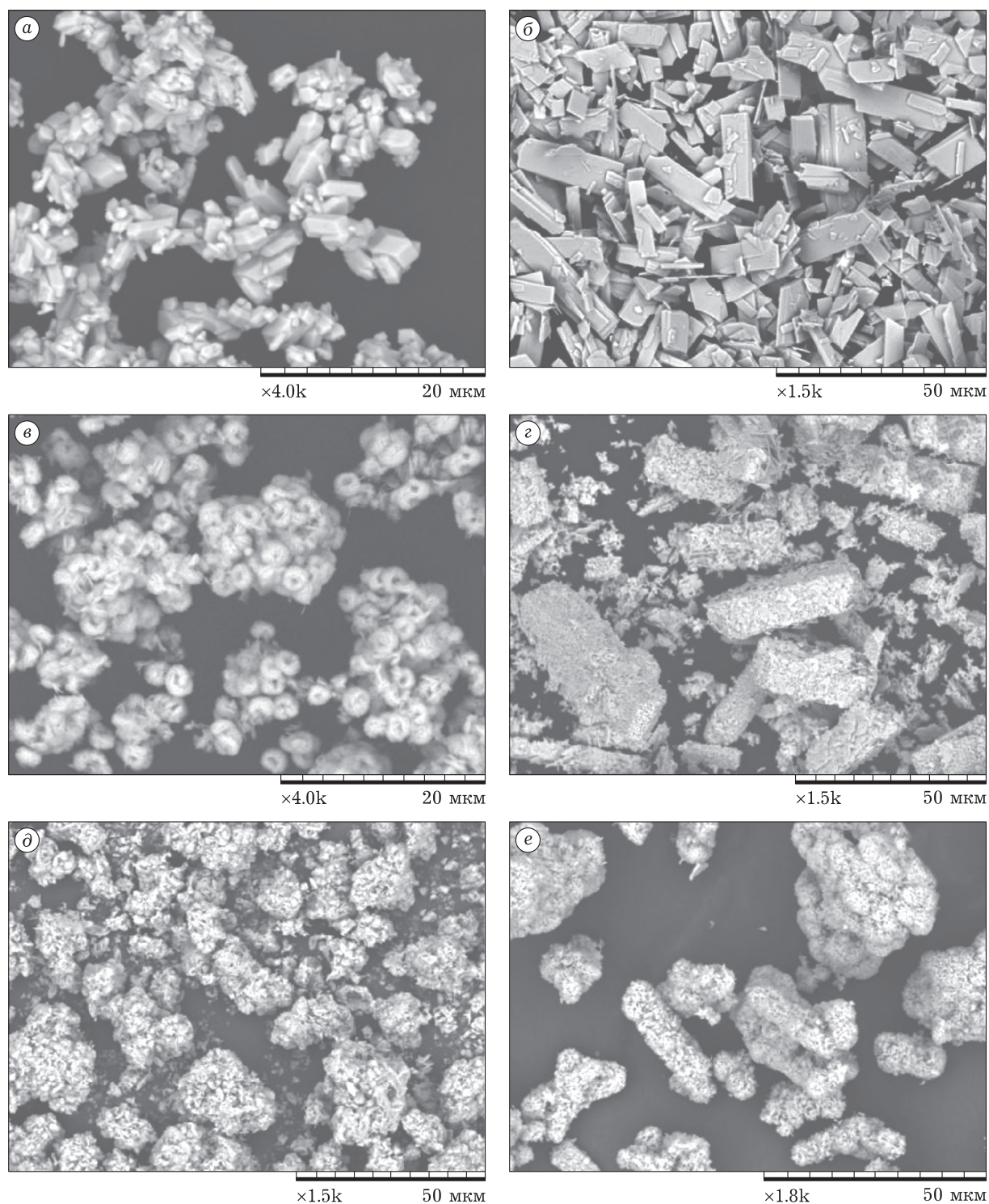


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов моногидрата нитрата оксогидроксовисмута (а), тригидрата нитрата оксогидроксовисмута (б), а также оксокарбонатов (в, г) и цитратов (д, е) висмута, полученных из данных оксогидроксо-нитратов соответственно.

мута получен в результате обработки оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ водным раствором лимонной кислоты при массовом соотношении жидкое/твердое (Ж/Т) = 2.3 и температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$, а также при обработке со-

единения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ водным раствором лимонной кислоты при $\text{Ж/Т} = 10.4$ при pH 0.1–0.3 и температуре процесса $22 \pm 2^\circ\text{C}$ [11]. Удельная поверхность цитратов висмута в первом случае равна $1.79 \text{ м}^2/\text{г}$, а во втором –

2.49 м²/г, и они представляют собой агрегаты размерами 10–15 мкм, состоящие из чешуйчатых частиц с размерами порядка 1–3 мкм (см. рис. 2, д, е соответственно). В табл. 1 приведены данные по содержанию примесных металлов в цитрате, и оно соответствует требованиям фармакопейной статьи USP 40.

В работе [12] показана целесообразность получения оксогаллата висмута высокой чистоты, используемого в медицине в виде препарата "Дерматол", взаимодействием соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с водными растворами галловой кислоты. Синтез осуществляли при молярном соотношении галлат-ионов к висмуту, равном 1.0–1.1, концентрации HNO_3 в растворе 0.5–1.0 моль/л и температуре процесса 20–70 °С. Показано [13], что тригидрат дитартрата висмута состава $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ высокой чистоты может быть получен в результате взаимодействия оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с водными растворами винной кислоты при молярном соотношении тартрат-ионов к висмуту, равном 2.1, концентрации ионов водорода в растворе 0.2–0.6 моль/л и температуре процесса 20 ± 3 °С.

Оксид-салицилат висмута состава $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}$ широко используется в медицине при изготовлении антидиарейного препарата "Десмол" (США). В работе [14] показана возможность синтеза данного соединения высокой чистоты взаимодействием оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с водным раствором салициловой кислоты при молярном соотноше-

нии салициловой кислоты к висмуту, равном 1.0–1.2, pH 0.9–3.0 и температуре процесса 70 °С.

Пентагидрат нитрата висмута находит широкое применение в химической промышленности при синтезе висмут-молибденовых и висмут-сурьмяных катализаторов, используемых для селективного окисления углеводородов, в технике при получении функциональных материалов, а в медицине – фармакопейных препаратов. Получают $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обычно из металлического висмута в результате его растворения в азотной кислоте с концентрацией 7–8 моль/л с последующим упариванием раствора до плотности 1.9 г/см³ и охлаждением [15]. Основным недостатком данного способа является выделение в атмосферу токсичных оксидов азота на стадии упаривания раствора.

Показано, что пентагидрат нитрата висмута высокой чистоты может быть получен, минуя стадию упаривания висмутсодержащего азотнокислого раствора в результате обработки оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ концентрированными растворами азотной кислоты. При взаимодействии с относительно концентрированными (4–7 моль/л) растворами кислоты исходный оксогидроксонитрат переходит в соединение состава $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_5$ [16], и при дальнейшем увеличении исходной концентрации HNO_3 (9.0 моль/л и выше) образуется пентагидрат нитрата висмута состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [17]. Дифрактограмма соединения приведена на рис. 1 (кривая 4). Взаимодействие оксогидроксонитрата висмута состава

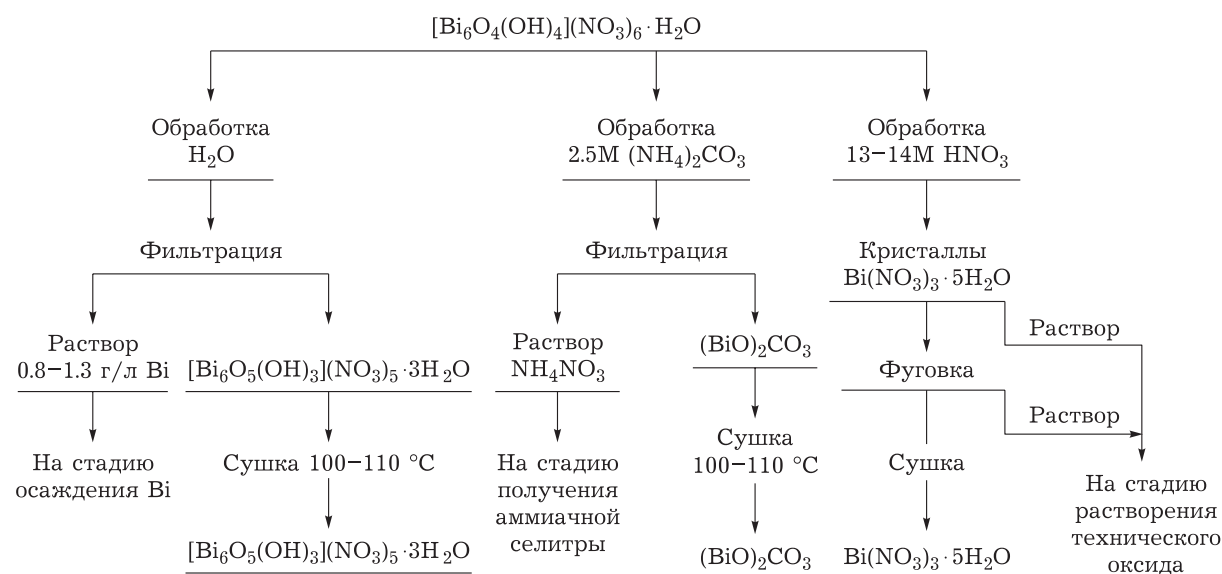
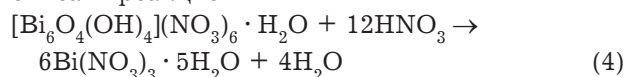


Рис. 3. Технологическая схема получения соединений из оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с азотной кислотой с получением пентагидрата нитрата висмута можно описать реакцией



Процесс получения пентагидрата нитрата висмута высокой чистоты из оксогидроксонитрата осуществляли следующим образом. В чашу из коррозионно-стойкой стали с механической мешалкой заливали 100 л азотной кислоты с концентрацией 13.9 моль/л, при перемешивании загружали постепенно 100 кг оксогидроксонитрата висмута и проводили обработку в течение 1 ч. При этом происходил разогрев реакционной смеси до температуры $40 \pm 5^\circ\text{C}$, что способствовало полному переводу исходного оксогидроксонитрата в пентагидрат нитрата висмута. После охлаждения смеси до 20°C с помощью вакуума производили забор маточного раствора, а влажные кристаллы переносили на центрифугу. Отжатые на центрифуге кристаллы сушили при температуре $55 \pm 5^\circ\text{C}$. Полученный продукт состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержал, %: барий $<1 \cdot 10^{-4}$, ванадий $<1 \cdot 10^{-6}$, вольфрам $<1 \cdot 10^{-4}$, железо $<5 \cdot 10^{-5}$, кальций $<1 \cdot 10^{-4}$, кобальт $<2 \cdot 10^{-5}$, магний $<5 \cdot 10^{-5}$, марганец $<5 \cdot 10^{-6}$, медь $<5 \cdot 10^{-5}$, молибден $<4 \cdot 10^{-5}$, натрий $<1 \cdot 10^{-4}$, никель $<4 \cdot 10^{-5}$, свинец $<1 \cdot 10^{-4}$, титан $<3 \cdot 10^{-5}$, хром $<1 \cdot 10^{-5}$, цинк $<5 \cdot 10^{-5}$. Маточный раствор с концентрацией висмута 162 г/л и свободной азотной кислоты 10.8 моль/л укрепляли концентрированной HNO_3 и использовали при следующей обработке оксогидроксонитрата висмута. Прямое извлечение висмута в конечный продукт составляет 85.2 %. Технологическая схема переработки оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с получением висмута оксогидроксонитрата фармакопейного, оксокарбоната и пентагидрата нитрата приведена на рис. 3.

В последнее время ведутся интенсивные исследования по получению висмута в виде металлических порошков. При этом восстановление соединений висмута проводят как в водной, так и в органической средах с использованием в качестве восстановителей гидрата гидразина ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [18, 19] или боргидрида натрия (NaBH_4) [20, 21]. Ранее нами было показано, что металлические порошки висмута сферической формы с размером частиц 100–300 мкм могут быть получены в результате восстановления формиата [22] или каприлата висмута [23] в бензиловом спирте в течение 2 ч при температуре 200°C . Современной промышленности не-

обходимы также порошки металлического висмута с размером частиц до 100 мкм. На рис. 4, а, б приведены электронные микрофотографии порошков металлического висмута, полученных в результате восстановления 5.0 г исследуемых оксогидроксонитратов висмута в растворе 90 мл бензилового спирта в присутствии 10 мл гидрата гидразина (80 %) в течение 30 мин при температуре 90°C . Видно, что при восстановлении оксогидроксонитратов висмута до металла облик исходных соединений сохраняется. Следует отметить, что при восстановлении 5.0 г оксогидроксонитратов в среде этиленгликоля (90 мл) в присутствии 10 мл гидрата гидразина в течение 30 мин в случае соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется металлический висмут (см. рис. 4, г), а в случае соединения $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – хорошо окристаллизованный гликолят висмута (см. рис. 4, в), представляющий собой удлиненно-призматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 20–50 мкм, а по толщине 0.2–1 мкм.

Проведенные исследования свидетельствуют, что при использовании в качестве восстановителя боргидрида натрия восстановление оксогидроксонитратов висмута можно осуществлять в водной среде при обычной температуре. Так, при восстановлении 5.0 г оксогидроксонитрата в 100 мл воды при молярном соотношении $\text{Bi}/\text{NaBH}_4 = 1$, pH 12 и температуре 25°C в течение 60 мин в обоих случаях получены порошки металлического висмута. При этом облик исходных оксогидроксонитратов висмута сохраняется (см. рис. 4, д, е). Дифрактограмма металлического висмута представлена на рис. 1 (кривая 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана целесообразность получения соединений висмута высокой чистоты в результате взаимодействия оксогидроксонитратов висмута с растворами различных органических кислот или азотной кислоты. Эффективную гидролитическую очистку висмутсодержащих азотнокислых растворов следует проводить путем водного гидролиза с осаждением висмута в виде оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с последующим его переводом в соединение состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при обработке водой. Установлено, что оксогидроксонитраты данного состава могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения цитрата, оксогаллата, тригидрата тритартрата, оксид-салицилата, пентагидрата нитрата и оксокарбоната висмута

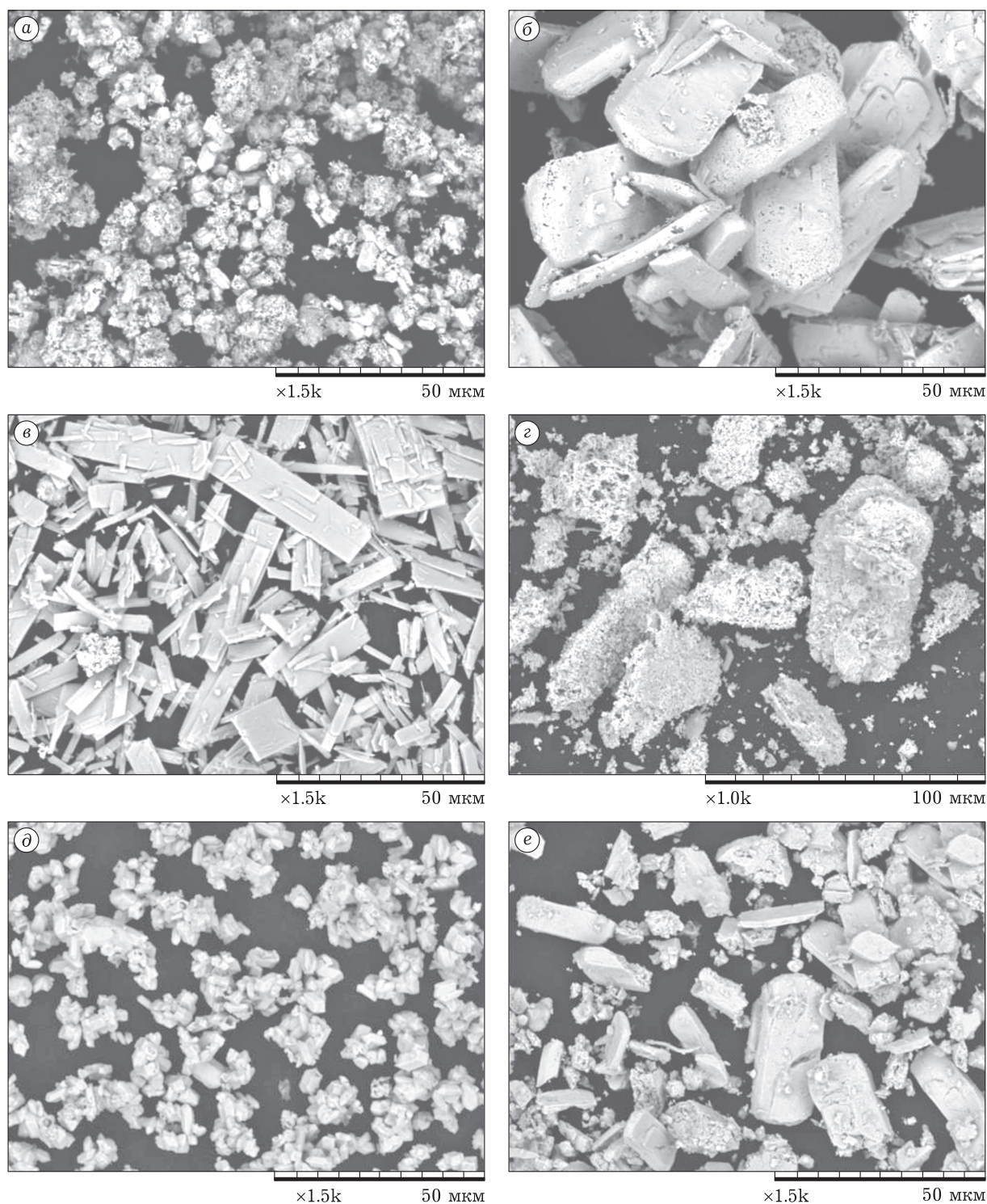


Рис. 4. СЭМ-изображение образцов металлического висмута, полученного восстановлением оксогидроксонитратов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а, в, д) и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б, г, е) в бензиловом спирте (а, б) или этиленгликоле (в, г) с гидратом гидразина, а также в воде с боргидридом натрия (д, е). Температура, °C: 90 (а, б), 100 (в, г), 25 (д, е).

в результате обработки оксогидроксонитратов висмута растворами лимонной, галловой, винной, салициловой, азотной кислот или карбонатом аммония соответственно. Показана возможность получения порошков металлического

висмута с размером частиц 1–5 или 10–50 мкм в результате восстановления оксогидроксонитратов висмута в среде бензинового спирта, этиленгликоля или воды в присутствии гидрата гидразина или боргидрида натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Jasinski S. M. Bismuth – Uses, Supply, and Technology. Information Circular. Washington, D.C.: U.S. Bureau of Mines, 1992. IC 9312.
- 2 Krüger J., Winkler P., Lüderitz E., Lück M., Wolf H. U. Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. P. 171–189.
- 3 Mehring M. From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds // Coordination Chemistry Reviews. 2007. Vol. 251. P. 974–1006.
- 4 Sun H., Sadler P. J. Bismuth antiulcer complexes // Topics in Biological Inorganic Chemistry. 1999. Vol. 2. P. 159–185.
- 5 Briand G. G., Burford N. Bismuth compounds and preparations with biological or medicinal relevance // Chem. Rev. 1999. Vol. 9, No. 9. P. 2601–2957.
- 6 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
- 7 Rutten G. M. Das system wismutoxyd, salpetersaure und wasser // Z. Anorg. Allg. Chem. 1902. Bd. 30, H. 1–4. P. 342–405.
- 8 Lazarini F. The crystal structure of bismuth basic nitrate, $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. 1978. Vol. 34, No. 11. P. 3169–3173.
- 9 Афонина Л. И., Юхин Ю. М., Ворсина И. А. О продуктах гидролиза азотнокислых растворов висмута // Сиб. хим. журн. 1993. Вып. 3. С. 13–19.
- 10 Chen R., So M. H., Yang J., Deng F., Che C. M., Sun H. Fabrication of bismuth subcarbonate nanotube arrays from bismuth citrate // Chem. Commun. 2006. Vol. 21. P. 2265.
- 11 Найденов Е. С., Артамонова А. А., Даминов А. С., Юхин Ю. М. Получение высокочистого цитрата висмута с использованием твердого оксогидроксонитрата // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 2. С. 217–223.
- 12 Логутенко О. А., Евсеенко В. И., Юхин Ю. М., Логвиненко В. А. Синтез оксогаллата висмута (III) высокой чистоты взаимодействием тригидрата нитрата оксогидроксо-висмута (III) с раствором галловой кислоты // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 2. С. 183–189.
- 13 Евсеенко В. И., Логутенко О. А., Юхин Ю. М. Синтез тригидрата тартрата висмута (III) высокой чистоты // Химия уст. разв. 2004. Т. 12, № 1. С. 39–45.
- 14 Тимакова Е. В., Юхин Ю. М., Удалова Т. А. Получение оксид-салицилата висмута (III) из его нитратных растворов для медицинских целей // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 3. С. 313–321.
- 15 Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- 16 Lazarini F. Bismuth basic nitrate $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_5$ // Acta Crystallogr. B. 1979. Vol. B35. P. 448–450.
- 17 Lazarini F. Redetermination of the structure of bismuth (III) nitrate pentahydrate, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. C. 1985. Vol. C41, No. 8. P. 1144–1145.
- 18 Ma D., Zhao J., Li Y., Su X., Hou S., Zhao Y., Hao X., Li L. Organic molecule directed synthesis of bismuth nanostructures with varied shapes in aqueous solution and their optical characterization // Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. Vol. 368. P. 105–111.
- 19 Wang F. D., Buhro W. E. An easy shortcut synthesis of size-controlled bismuth nanoparticles and their use in the SLS growth of high-quality colloidal cadmium selenide quantum wires // Small. 2010. Vol. 6, Issue 4. P. 573–581.
- 20 Piankova L. A., Malakhova N. A., Stozhko N. Yu., Brainina Kh. Z., Murzakaev A. M., Timoshenkova O. R. Bismuth nanoparticles in adsorptive stripping voltammetry of nickel // Electrochem. Comm. 2011. Vol. 13. P. 981–984.
- 21 López-Salinas F. I., Martínez-Castacyn G. A., Martínez-Mendoza J. R., Ruiz F. Synthesis and characterization of nanostructured powders of Bi_2O_3 , BiOCl and Bi // Mater. Lett. 2010. Vol. 64. P. 1555–1558.
- 22 Мищенко К. В., Михайлов Ю. И., Юхин Ю. М. Получение металлического висмута в конденсированных средах из формиатов // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91, Вып. 4. С. 121–127.
- 23 Юхин Ю. М., Логутенко О. А., Титков А. И., Ляхов Н. З. Применение экстракции в процессах получения нано- и микрочастиц металлов // Хим. технология. 2016. № 7. С. 314–321.