

УДК 542.65:66.093:661.887

DOI: 10.15372/KhUR20180309

Получение соединений висмута для техники и медицины

Ю. М. ЮХИН¹, Е. С. НАЙДЕНКО¹, А. С. ДАМИНОВ², К. В. МИЩЕНКО¹, Е. В. ТИМАКОВА¹, Л. И. АФОНИНА¹, О. А. ЛОГУТЕНКО¹

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

E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

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

(Поступила 22.05.18)

Аннотация

Систематизированы и обобщены литературные данные и экспериментальные результаты исследований химии и синтеза соединений висмута различного состава для техники и медицины. Показана целесообразность использования процессов гидролиза и гетерогенных реакций “твердое – раствор” для получения соединений висмута высокой чистоты и реакционной способности.

Ключевые слова: соединения висмута, карбоксилаты, оксид, нитраты, оксохлорид, гидроксохромат, цитрат, висмут трикалия дицитрат, растворы, высокая чистота

ВВЕДЕНИЕ

Мировое потребление висмута составляет 15–16 тыс. т/год; его использование в производстве соединений достигает 57.2 % мирового потребления, металлургических добавок – 26.4 %, сплавов – 8.8 %, в других сферах – 7.6 % [1]. Соединения висмута широко используются при изготовлении катализаторов, оптических стекол, керамики, люминофоров, пигментов, сегнетоэлектрических, акустооптических, фармацевтических, сверхпроводящих, магнитных и других материалов [2–4].

В настоящее время соединения висмута получают из металлического висмута марки Ви1 (не менее 98 % висмута) – продукта пирометаллургической переработки висмутсодержащих руд и концентратов, основные примеси в котором представлены свинцом, серебром, медью, цинком, сурьмой, мышьяком, железом и теллуром.

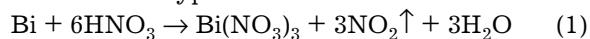
К недостаткам существующих схем синтеза соединений висмута относится выделение токсичных оксидов азота на стадии получения висмутсодержащих азотнокислых растворов и сложность обеспечения необходимой чистоты при их гидролитической переработке.

В настоящей статье приведены результаты авторов по получению висмутсодержащих азотнокислых растворов и последующей их переработке с синтезом высокочистых соединений висмута, наиболее широко используемых в технике и медицине.

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ВИСМУТА

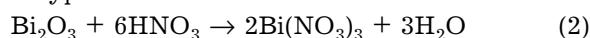
При производстве соединений висмута гранулы металлического висмута растворяют в азотной кислоте (концентрация 7–9 моль/л) – одном из лучших растворителей для висмута, его сплавов и соединений. Порядка 50 %

HNO_3 выделяется в газовую фазу в виде оксидов азота, а процесс растворения может быть описан уравнением:



Для разрушения оксидов азота, выделяющихся при растворении висмута, согласно [5], используются карбамид, пероксид водорода и подача кислорода в зону растворения. Это позволяет избежать их выделения в газовую фазу, но скорость растворения висмута при этом существенно снижается.

На наш взгляд, для получения растворов солей висмута в качестве исходного соединения целесообразно использовать Bi_2O_3 , поскольку реакция его растворения протекает по уравнению



Оксид висмута из металлического висмута обычно получают при нагревании его расплава до $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ в токе кислорода с последующим быстрым охлаждением паров [2]. Следует отметить, что пары висмута и расплав его оксида обладают высокой реакционной способностью, вследствие чего оксид может быть загрязнен материалом тигля и реактора.

Показана возможность окисления металлического висмута путем введения в расплав 10–30 % оксида висмута или карбоната натрия при температуре $(350\pm 50)^\circ\text{C}$ и перемешивании с последующим повышением температуры до $(600\pm 50)^\circ\text{C}$ [5]. В работе [6] исследовано влияние предварительной механохимической обработки смесей металлического висмута и соединений различного состава на процесс окисления Bi кислородом воздуха. Установлено, что металлический висмут окисляется на стадии диспергирования. Показано, что механохимическая обработка смеси металлического висмута с 10–30 % Bi_2O_3 приводит к снижению температуры начала окисления висмута с 350 до 200°C , а при прокаливании механохимически обработанной смеси металла марки Ви1 и 20 % B_2O_3 при 300°C полный перевод висмута в оксид может быть осуществлен в течение 12 ч, а при 400°C – в течение 1 ч. В случае механохимической активации смеси металлического висмута и карбоната натрия и последующей промывки водой получен продукт, представленный преимущественно оксидом и оксогидроксокарбонатом висмута, который может быть использован на стадии при-

готовления растворов солей висмута. При механохимической активации смеси металлического висмута и хлорида натрия и последующей промывке продукта водой получена смесь оксида и оксохлорида висмута, которая может использоваться для приготовления висмутсодержащих солянокислых растворов. Оксид висмута также образуется в ходе предварительной механохимической активации металлического висмута с нитратом натрия или аммония. Удельная поверхность полученного Bi_2O_3 изменяется в пределах $0.29\text{--}5.87\text{ m}^2/\text{g}$. Как следует из данных [5], предварительное окисление висмута позволяет получать концентрированные растворы перхлората (1200 g/l Bi), нитрата (500 g/l Bi) и хлорида (400 g/l Bi) висмута.

ОЧИСТКА ВИСМУТА ОТ ПРИМЕСНЫХ МЕТАЛЛОВ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В ВИДЕ ОКСОГИДРОКСОНИТРАТА

Для получения соединений висмута высокой чистоты из металла марки Ви1 требуется предварительная его очистка от примесных металлов. С этой целью используют процесс гидролиза висмута, при добавлении к висмутсодержащему азотнокислому раствору щелочных реагентов (обычно водного раствора аммиака) [7]. Показана возможность эффективной очистки висмута от примесных металлов добавлением к висмутсодержащему азотнокислому раствору воды или раствора карбоната аммония [8]. Для получения оксогидроксонитрата висмута (ОГНВ) повышенной чистоты добавляли раствор азотнокислого висмута в нагретую до $(65\pm 5)^\circ\text{C}$ воду при объемном отношении воды и висмутсодержащего раствора 8 : 1, затем доводили pH смеси водным раствором аммиака до pH 1.0. Осадок промывали водой при температуре $(25\pm 5)^\circ\text{C}$ и сушили при $(105\pm 5)^\circ\text{C}$.

В результате переработки 1.0 кг металлического висмута марки Ви1 (ТОО “Казцветмет”, г. Усть-Каменогорск) следующего состава, %: висмут 99.1, свинец 0.71, цинк $1.0 \cdot 10^{-3}$, сурьма $1.0 \cdot 10^{-3}$, медь $3.3 \cdot 10^{-3}$, серебро $1.0 \cdot 10^{-1}$, мышьяк $2.0 \cdot 10^{-4}$, железо $1.0 \cdot 10^{-3}$, теллур $1.0 \cdot 10^{-4}$, – получено 1.32 кг висмута нитрата основного следующего состава, %: оксид висмута 79.93, свинец $1 \cdot 10^{-3}$, цинк $<4 \cdot 10^{-5}$, сурьма $<5 \cdot 10^{-6}$, медь

$<1 \cdot 10^{-5}$, серебро $1 \cdot 10^{-4}$, мышьяк $<5 \cdot 10^{-5}$, железо $7 \cdot 10^{-5}$, теллур $<1 \cdot 10^{-4}$. Прямое извлечение висмута в ОГНВ из металлического висмута составило 96.5 %, его удельная поверхность – $1.08 \text{ м}^2/\text{г}$. Оксогидроксонитрат повышенной чистоты может быть использован в синтезе соединений висмута по реакции “твердое–раствор”.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА ДЛЯ ТЕХНИКИ

Из соединений висмута наиболее востребованы оксид, нитрат и основной нитрат, сульфат, гидроксохромат, карбоксилаты, а также сложные висмутсодержащие оксиды металлов. Оксид висмута можно получить термическим разложением ОГНВ, среднего нитрата, оксокарбоната висмута, висмутоганических солей: ацетата, цитрата, тартрата, салицилата [8].

Промышленное производство оксида висмута традиционно основано на термическом разложении азотнокислых солей при $(670 \pm 20)^\circ\text{C}$. Однако этот процесс сопровождается выделением в атмосферу токсичных оксидов азота, поэтому целесообразно получать оксид термическим разложением оксокарбоната висмута при температуре $(400 \pm 20)^\circ\text{C}$.

Оксид висмута может быть получен при обработке висмутсодержащих солей растворами NaOH . Процесс щелочной дегидратации можно проводить при температуре $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$ и тем самым избежать выделения в атмосферу оксидов азота и существенно снизить энергозатраты. Удельная поверхность получаемого оксида составляет $8.8 \text{ м}^2/\text{г}$, а оксида, полученного термическим разложением азотнокислых солей висмута, – $0.6 \text{ м}^2/\text{г}$ [8].

Наряду с оксидом висмута широкое применение в химической промышленности находит висмут азотнокислый пятиводный, который используется при синтезе висмутмолибденовых и висмутсурьмянных катализаторов, в медицине при получении фармакопейных препаратов и в лакокрасочной промышленности. Синтез $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осуществляют растворением металлического висмута в азотной кислоте с последующим упариванием раствора до плотности $1.9 \text{ г}/\text{см}^3$ и охлаждением. К недостаткам данного процесса относятся выделение оксидов азота в атмосферу и высо-

кие энергозатраты при упаривании висмутсодержащего азотнокислого раствора. На наш взгляд, более экологично получать нитрат висмута взаимодействием ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с водными растворами азотной кислоты при концентрации свободной кислоты в растворе $2.8\text{--}10.6$ моль/л и конечной температуре процесса $(15\text{--}20)^\circ\text{C}$. При этом степень извлечения висмута в конечный продукт достигает 90 % [9].

В работах [10, 11] показана возможность получения оксохлорида (BiOCl) и гидроксохромата (BiOHCrO_4) из азотнокислых производственных растворов. Проведенные исследования по гидролитической переработке висмутсодержащих солянокислых растворов показали, что при их разбавлении дистиллированной водой (1 : 10) при температуре процесса $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ степень извлечения висмута в оксохлорид составляет 95 %, но он содержит примесные металлы – свинец и серебро. Для получения оксохлорида висмута повышенной чистоты висмут предварительно очищали от примесных металлов осаждением из азотнокислых растворов в виде ОГНВ, растворяли его в азотной кислоте и добавляли к полученному раствору соляную кислоту при температуре процесса 60°C и молярном отношении хлорид-ионов к висмуту, равном 1.0 [10].

Исследования по осаждению гидроксохромата висмута из азотнокислых производственных растворов свидетельствуют о том, что степень извлечения висмута в осадок в существенной мере определяется количеством введенных дихромат-ионов и практически не зависит от порядка добавления реагентов и температуры раствора. Однако температура процесса, порядок и скорость добавления реагентов определяют морфологию и структуру продукта. Моноклинная модификация BiOHCrO_4 может быть получена независимо от скорости и порядка добавления реагентов при температуре процесса $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$, а также в случае повышенной температуры ($\sim 60^\circ\text{C}$) при добавлении раствора бихромата калия к раствору нитрата висмута. Для осаждения орторомбической модификации необходимо медленно добавлять раствор нитрата висмута к раствору бихромата калия при температуре не менее 60°C . В зависимости от условий синтеза удельная поверхность моноклин-

ной модификации гидроксохромата висмута изменяется в пределах 0.2–8.8 м²/г, а ортотромбической – 0.8–1.9 м²/г [11].

При синтезе висмутсодержащих оксидных материалов в качестве исходных соединений часто используют карбоксилаты висмута, которые перспективны для получения наноразмерных частиц висмута в процессе термического разложения карбоксилатов. В работах [12, 13] исследовано получение оксогидроксолаурата и оксогидроксостеарата висмута высокой чистоты состава Bi₆O₄(OH)₄R₆, где R – анион лауриновой или стеариновой кислоты. Данные карбоксилаты получали добавлением раствора лаурата или стеарата натрия в раствор нитрата висмута при температуре (60±10) °С, молярное отношение HR/Bi = 1.0–1.1, концентрация свободной азотной кислоты в растворе 0.1 моль/л.

В работе [14] исследована возможность получения формиатов висмута в результате взаимодействия ОГНВ состава [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O с растворами муравьиной кислоты. Установлено, что изотермы растворимости имеют две ветви, обусловленные образованием в системе формиатов висмута составов BiOCOOH и Bi(COOH)₃. Показано, что при термическом разложении основного формиата на воздухе получен оксид висмута тетрагональной модификации, а в случае смеси “оксонитрат – оксоформиат висмута” – оксонитраты висмута состава Bi₅O₆(NO₃)₂OH и Bi₅O₇NO₃.

Синтез сложных оксидов на основе оксида висмута обычно осуществляют сплавлением оксидов при температуре выше 850 °С и многократным перетиранием полученных продуктов, что загрязняет материалы. Показано, что реакции взаимодействия ОГНВ с растворами солей металлов могут использоваться для синтеза сложных оксидных материалов. Проведенные исследования свидетельствуют о целесообразности синтеза купрата висмута путем взаимодействия ОГНВ с растворами соли меди [15]. При молярном отношении Cu/Bi, равном 0.5, температуре процесса ≥50 °С и концентрации NaOH в растворе 0.25 моль/л образуется соединение состава Bi₂CuO₄ по реакции Bi₆O₅(OH)₃(NO₃)₅·3H₂O(тв.) + 3Cu(NO₃)₂(р-р) + 11NaOH(р-р) → 3Bi₂CuO₄(тв.) + 11NaNO₃(р-р) + 10H₂O

Сравнение данного гидролитического способа синтеза с известными показало, что при твердофазном взаимодействии для полного перевода стехиометрической смеси оксидов висмута и меди в купрат необходим ее отжиг на протяжении не менее 100 ч с несколькими промежуточными перетираниями при (720±20) °С.

С целью улучшения качества шихты для выращивания монокристаллов германата висмута исследовано взаимодействие ОГНВ с раствором германата аммония [16]. Показано, что твердый ОГНВ оптимально обрабатывать раствором германия в водном аммиаке при температуре 50–70 °С при pH 7–10. В зависимости от стехиометрии получены продукты составов Bi₄Ge₃O₁₂ со структурой эвлитина или Bi₁₂GeO₂₀ со структурой силленита. При гидролитическом способе синтеза ортогерманат висмута Bi₄Ge₃O₁₂ получен прокаливанием продукта взаимодействия при 520 °С. Твердофазное взаимодействие оксидов висмута и германия происходит очень медленно при T > 780 °С с образованием целого ряда промежуточных продуктов.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

В настоящее время в России и за рубежом широкое применение в медицине находят соединения висмута высокой чистоты и реакционной способности: основной и средний нитраты, основные карбонат, салицилат, тартрат, галлат, трибромфенолят, цитрат висмута. Они используются в качестве субстанций при синтезе лекарственных препаратов Викалин, Викаир, Ксероформ, Дерматол, Бисмоверол, Бий-охинол, Де-Нол, Десмол, Пилорид и др. К соединениям, используемым в медицине, предъявляются следующие требования: высокая чистота и терапевтическая активность.

Как уже отмечалось выше, очистку висмута от примесных металлов можно осуществлять его осаждением из нитратных растворов в виде соединения состава [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O за счет добавления к ним воды или раствора карбоната аммония. На стадии его промывки водой в ходе гидролиза образуется ОГНВ состава [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O, который используется в медицине в качестве фармакопейного пре-

парата. Показана целесообразность получения висмута основного фармакопейного из металлического висмута добавлением к нитратному раствору воды или раствора карбоната аммония при $\text{pH } 0.55\text{--}1.0$ и температуре процесса не менее 50°C , последующей промывкой осадка водой и сушкой продукта при $80\text{--}120^\circ\text{C}$ [17].

Получение основного карбоната висмута состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ для медицины рассмотрено в работе [18]. Проведенное сравнение способов получения оксокарбоната висмута, как осаждением висмута из азотнокислых растворов при добавлении к ним растворов карбоната аммония, так и взаимодействием твердого ОГНВ с водным раствором карбоната аммония свидетельствует о целесообразности синтеза мелкокристаллического оксокарбоната висмута высокой чистоты взаимодействием моногидрата нитрата оксогидроксовисмута с растворами карбоната аммония.

Соединения висмута с галловой и винной кислотами широко используются в медицине. В работе [19] исследовано осаждение висмута галловокислого основного из нитратных растворов добавлением к ним водного раствора галловой кислоты. Установлено, что полученное соединение представляет собой тригидрат оксогаллат висмута состава $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOBiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Показано, что удельная поверхность продукта зависит от концентрации свободной азотной кислоты в растворе и температуры процесса и составляет $29\text{--}2 \text{ м}^2/\text{г}$. На основании проведенных исследований предложен вариант синтеза висмута галловокислого основного повышенной чистоты его осаждением из нитратных растворов при молярном соотношении галлат-ионов к висмуту, равном 0.95–0.98, и температуре 60°C .

Показана также целесообразность получения основного галлата висмута высокой чистоты взаимодействием тригидрата нитрата оксогидроксовисмута с водными растворами галловой кислоты [20]. Синтез осуществляли при молярном отношении галлат-ионов к висмуту, равном 1.0–1.1, концентрации азотной кислоты в растворе 0.5–1.0 моль/л и температуре процесса 20–70 °C.

С целью синтеза высокочистого висмута виннокислого исследовано взаимодействие тригидрата нитрата оксогидроксовисмута с водными растворами винной кислоты [21]. Ус-

тановлено, что тригидрат дитартрата висмута высокой чистоты может быть получен при молярном соотношении тартрат-ионов к висмуту, равном 2.1, концентрации ионов водорода в растворе 0.2–0.6 моль/л и температуре процесса $(20\pm3)^\circ\text{C}$. В работе [22] показано, что используемая в качестве лекарственной субстанции противосифилитического препарата Бисмоверол основная висмутовая соль моновисмутвинной кислоты, получаемая осаждением из молочноуксуснокислых растворов, не является индивидуальным соединением, а представляет собой смесь среднего тартрата висмута состава $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и оксоацетата висмута состава $\text{BiOC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Соли висмута с янтарной кислотой находят широкое применение в медицинских целях. Основная соль янтарной кислоты является лекарственной субстанцией препаратов Biquinol (Merck, Германия) и Pholcones (Cooper, Франция), применяется для лечения ангин, ларингитов и фарингитов. В работе [23] исследовано осаждение висмута из азотнокислых растворов в зависимости от концентрации малат-ионов, температуры процесса, значений pH раствора при добавлении к ним оптически активного изомера L(–)- и рацемической формы DL-яблочной кислоты. Обнаружено, что при добавлении L(–)-яблочной кислоты в азотнокислые растворы осаждается моногидрат малата висмута состава $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а в случае добавления DL-яблочной кислоты – $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Показана целесообразность получения малатов висмута для медицинского использования их осаждением при добавлении висмутсодержащего раствора к раствору малата натрия при молярном отношении малат-ионов к висмуту, равном 1.1–1.2, и температуре процесса $(60\pm10)^\circ\text{C}$.

Цитрат висмута широко используется в микробиологии для приготовления питательных сред, служит прекурсором для получения висмута трикалия дицитрата – основного активного компонента высокоэффективных противоязвенных препаратов типа Де-Нол (Нидерланды). В работе [24] определены условия образования цитратов висмута составов $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{BiOC}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 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 состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ целесообразно по-

лучать осаждением из азотнокислых растворов производства соединений висмута при добавлении к ним растворов лимонной кислоты, молярном отношении цитрат-ионов к ионам висмута в растворе, равном 1.1–1.2, и температуре процесса (60 ± 5) °С.

Высокочистый цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ может быть получен с использованием реакции “твёрдое – раствор” [25, 26]. В работе [26] показана возможность получения цитрата висмута в результате обработки тригидрата ОГНВ 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 массовом отношении Ж/Т, равном 10.4, рН 0.1–0.3 и температуре процесса (22 ± 2) °С либо водным раствором лимонной кислоты при Ж/Т = 2.3 и при температуре процесса (70 ± 2) °С. Цитрат висмута получен также в результате обработки моногидрата ОГНВ 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 Ж/Т = 2.3 и температуре (22 ± 2) °С.

Висмута трикалия дицитрат – основной активный компонент высокоэффективных противоязвенных препаратов, поэтому в работе [27] исследовано взаимодействие цитрата висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ с водными растворами гидроксида калия различной концентрации. Определены условия образования калиевой соли цитрата висмута состава $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и показана целесообразность его получения взаимодействием водного раствора KOH с цитратом висмута при молярном их отношении, равном 1.0.

Висмута трикалия дицитрат включен в “Перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов для медицинского применения на 2018 год” Распоряжением правительства Российской Федерации от 23 октября 2017 года №2323-р. На основании проведенных нами исследований установлено, что висмута трикалия дицитрат (коллоидный субцитрат висмута), используемый в качестве лекарственной субстанции в противоязвенных препаратах, представляет собой висмут-калий-аммоний цитрат. Показана целесообразность его получения путем синтеза цитрата висмута высокой чистоты при взаимодействии тригидрата нитрата оксогидроксивисмута с растворами лимонной кислоты, растворением полученного цитрата в водном растворе гидрокси-

да калия в присутствии гидроксида аммония и последующей кристаллизации продукта упариванием или распылительной сушкой. Проведены доклинические исследования по изучению общетоксического и местного раздражающего действия препарата висмута трикалия дицитрата при курсовом внутрижелудочном введении, сделан вывод о безопасности изученного препарата [28].

Разработанные технологии получения висмута нитрата основного фармакопейного повышенной чистоты, оксида висмута квалификации “ос. ч. 13-3” для монокристаллов, цитрата и висмута азотнокислого среднего внедрены в производство на ЗАО УК “Завод редких металлов” (Новосибирская обл.). На опытном производстве Института химии твердого тела СО РАН (лицензия Минпромторга РФ от 18.07.2013 г. на производство лекарственных средств) внедрена технология синтеза висмута трикалия дицитрата для получения отечественного противоязвенного лекарственного средства Витридинол, аналога препарата Де-Нол (Нидерланды).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана целесообразность получения концентрированных растворов солей висмута из металлического висмута в результате его окисления кислородом воздуха путем перемешивания расплава при температуре 600 °С или с использованием процесса механической активации при температуре 300 °С. Установлено, что осаждение висмута из азотнокислых растворов в виде оксогидроксонитрата с использованием воды и щелочных реагентов при температуре процесса (60 – 70) °С позволяет эффективно очищать висмут от сопутствующих металлов и получать соединения висмута с содержанием примесных металлов менее $1 \cdot 10^{-3}\%$. Обнаружено, что соединения висмута высокой чистоты для техники и медицины могут быть получены по реакции взаимодействия оксогидроксонитрат висмута – раствор кислоты, щелочи или соли металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Российский рынок висмута 2015: аналит. обзор, авг. 2015. MetalResearch LLC, 2015. С. 12.

- 2 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
3. Денисов В. М., Белоусов Н. В., Моисеев Г. К., Бахвалов С. Г., Истомин С. А., Пастухов Э. А. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. Екатеринбург: УроРАН, 2000. 527 с.
- 4 Полымянный И. Р., Абланов А. Д., Батырбекова С. А. Висмут. Алма-Ата: Наука, 1989. 316 с.
- 5 Юхин Ю. М., Даминова Т. В., Смирнов В. И. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 6. С. 745–749.
- 6 Мищенко К. В., Юхин Ю. М. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 1. С. 49–55.
- 7 Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.:Химия, 1974. 408 с.
- 8 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И., Афонина Л. И., Подкопаев О. И. // Высокочистые вещества. 1996. № 4. С. 62–71.
- 9 Юхин Ю. М., Даминова Т. В., Афонина Л. И., Данилова Л. Е. // Химия уст. разв. 2000. Т. 8, № 6. С. 747–750.
- 10 Даминова Т. В., Новокрещенова М. Н., Юхин Ю. М. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 12. С. 1941–1945.
- 11 Юхин Ю. М., Рябченко С. Н., Татаринцева М. И., Найденко Н. М. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67, вып. 8. С. 1271–1274.
- 12 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И., Бохонов Б. Б., Ворсина И. А. // Химия уст. разв. 2004. Т. 12, № 3. С. 401–408.
- 13 Минина А. В., Юхин Ю. М., Бохонов Б. Б., Ворсина И. А. // Химия уст. разв. 2003. Т. 11, № 2. С. 431–435.
- 14 Мищенко К. В., Юхин Ю. М., Тимакова Е. В., Герасимов К. Б. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 4. С. 421–427.
- 15 Юхин Ю. М., Афонина Л. И., Лимасова Т. И., Данилова Л. Е. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31, № 2. С. 240–243.
- 16 Юхин Ю. М., Смирнов В. И., Афонина Л. И., Данилова Л. Е. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 1. С. 43–48.
- 17 Юхин Ю. М., Даминова Т. В., Афонина Л. И. // Хим. технология. 2003. Т. 5, № 10. С. 13–18.
- 18 Мищенко К. В., Юхин Ю. М. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 5. С. 513–517.
- 19 Юхин Ю. М., Логутенко О. А., Евсеенко В. И., Удалова Т. А. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 3. С. 307–312.
- 20 Логутенко О. А., Евсеенко В. И., Юхин Ю. М., Логвиненко В. А. // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 1. С. 183–189.
- 21 Евсеенко В. И., Логутенко О. А., Юхин Ю. М. // Химия уст. разв. 2004. Т. 12, № 1. С. 39–45.
- 22 Тимакова Е. В., Логутенко О. А., Евсеенко В. И., Михайлова А. С., Юхин Ю. М. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 4. С. 379–387.
- 23 Тимакова Е. В., Афонина Л. И., Юхин Ю. М., Булина Н. В., Володин В. А. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 3. С. 311–319.
- 24 Найденко Е. С., Юхин Ю. М., Афонина Л. И. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 2. С. 227–234.
- 25 Афонина Л. И., Найденко Е. С., Юхин Ю. М., Данилова Л. Е. // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 3. С. 243–249.
- 26 Найденко Е. С., Артамонова А. А., Даминов А. С., Юхин Ю. М. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 2. С. 217–223.
- 27 Найденко Е. С., Юхин Ю. М., Афонина Л. И., Герасимов К. Б. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 5. С. 575–580.
- 28 Юхин Ю. М., Найденко Е. С., Карпова Е. М., Фрумин Л. Е., Савельева К. Р., Хлябич Г. Н., Шестаков В. Н. // Бутлер. сообщения. 2014. Т. 38, № 4. С. 87–93.

