

УДК 542.65:66.093:661.887

DOI: 10.15372/KhUR2022362

Роль полиядерных оксогидроксокомплексов висмута в синтезе его соединений

Ю. М. ЮХИН, Е. С. КОЛЕДОВА

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: yukhin@solid.nsc.ru*

Аннотация

Систематизированы и обобщены литературные данные, экспериментальные результаты авторов, касающиеся состояния висмута в хлорноокислых и азотноокислых растворах, а также синтеза соединений висмута различного состава с участием полиядерных комплексов. Показано, что гидролитическая переработка висмутосодержащих азотноокислых растворов осаждением висмута при температуре процесса 65 ± 5 °C и pH 0.7–1.0 в виде соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с последующим его переводом при промывке водой в соединение состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ позволяет эффективно отделять висмут от примесных металлов и получать продукт высокой чистоты с содержанием свинца, серебра и меди менее $1 \cdot 10^{-5}$ %. Установлено, что данные соединения могут быть использованы в качестве прекурсора для получения основных карбоната, галлата, сукцината висмута, а также среднего нитрата, цитрата, тригидрата дитартрата висмута высокой чистоты. Отмечено, что комплекс $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ является исходной катионной формой при гидролитическом осаждении висмута из растворов и в процессе гидролиза меняется лишь соотношение мостиковых оксо- и гидроксогрупп с сохранением остова $\text{Bi}_6\text{O}_8^{2+}$, который служит центральным структурным звеном. Показано, что при добавлении к висмутосодержащему азотноокислому раствору трибромфенолята натрия образуется оксогидроксотрибромфенолят состава $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O})_4$. Установлено, что висмут осаждается из хлорноокислых и азотноокислых растворов при добавлении к ним четных оксогидроксокарбоксилатов в виде соединений состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_6$ ($n = 2-22$), где $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})^-$ – анион карбоновой кислоты. Осаждение висмута из азотноокислых растворов в виде лаурата и стеарата позволяет эффективно очищать висмут от примесных металлов. Проведено сравнение экстракции висмута ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из азотноокислых растворов в виде сольватированного комплекса состава $\text{Bi}(\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{POO})_3 \cdot 2\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{POOH}$ и оксогидроксодиакилфосфата состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{POO})_6$. В последнем случае удается получать концентрированные по висмуту экстракты, что существенно расширяет возможности использования процессов экстракции в технологии получения его соединений.

Ключевые слова: хлорноокислые и азотноокислые растворы, полиядерные комплексы, осаждение, соединения висмута, основной карбонат, оксогидроксонитраты, оксогидроксокарбоксилаты, оксогидроксотрибромфенолят, оксогидроксодиакилфосфат

ВВЕДЕНИЕ

Мировое потребление висмута составляет 15–16 тыс. т/год, при этом в виде соединений – 57.2 % [1]. Из соединений, используемых в технике, наиболее широкое применение находят оксид, средний и основной нитраты, а также гидроксохромат для получения катализаторов, пигментов, оптических стекол, сегнетоэлектри-

ческих, акустооптических, сверхпроводящих и других материалов. Соли висмута (основной нитрат, основной галлат, основной салицилат, а также трибромфенолят), висмут-калий-аммоний цитрат находят широкое применение в медицине при приготовлении лекарственных средств для лечения социально значимых заболеваний [2–4].

Соединения висмута обладают высокой склонностью к гидролизу с образованием малорас-

творимых основных солей. Последнее широко используется в аналитической химии висмута [5], а также в технологии его соединений высокой чистоты [3, 6]. Висмут в разбавленных растворах хлорной кислоты при концентрации менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л существует в виде мономерных форм состава $\text{Bi}(\text{OH})_x^{3-x}$, где x принимает значения от 0 до 4. В растворах хлорной кислоты с концентрацией ионов водорода 1.5 моль/л висмут находится в виде аквакомплексов $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ [7]. Из данных, приведенных в работе [8] следует, что в растворах хлорной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л приблизительно 4 % висмута находится в виде первого гидроксокомплекса $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$; при pH 4–12 весь висмут находится в форме $\text{Bi}(\text{OH})_3^0$, а при pH 14 – в виде анионного гидроксокомплекса $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$. При концентрации более $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л висмут существует в разбавленных растворах кислот в виде полиядерных гидроксокомплексов. В результате многочисленных исследований, обобщенных Бейсом и Месмером в [9], установлено, что висмут в умеренно кислых растворах существует в виде шестиядерного комплекса $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$. В данной монографии приведено распределение гидроксокомплексов для концентраций висмута соответственно 0.1 и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, из которого следует, что повышение концентрации висмута в растворе резко сдвигает равновесие в сторону образования полиядерных гидроксокомплексов. Таким образом, в концентрированных висмутсодержащих растворах, получаемых в результате растворения оксида или металлического висмута в кислородсодержащих кислотах, в области pH 0–1 висмут присутствует преимущественно в виде гексаядерного гидроксокомплекса. В более поздних работах с использованием рентгенографических [10] и EXAFS [11] исследований установлено, что данный комплекс имеет состав $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$. Это подтверждено также ЯМР-исследованиями, проведенными Гренсом и Тосом [12]. Состав поликатиона в растворах в виде $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, а не $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$, подтверждают также полученные Федотовым с соавторами спектры ЯМР ^{17}O водно-ацетоновых растворов основного перхлората висмута [13]. В них обнаружены две линии 222 и 87 м. д. с соотношением интенсивностей $\approx 1 : 1$, которые соответствуют двум типам атомов кислорода, связанных с висмутом. При этом к OH^- -группам отнесена линия 87 м. д. На основании нелинейности зависимости интенсивности полосы 177 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния при добав-

лении хлорной кислоты к висмутсодержащему раствору в работе [14] делается предположение, что превращение шестиядерного комплекса в акваионы протекает через образование промежуточных форм гидроксокомплексов. При этом отмечается, что весьма жесткие условия, необходимые для разрушения комплекса, свидетельствуют о его стабильности, которая обусловлена структурой комплекса.

В работах по гидролизу висмутсодержащих хлорноокислых и азотноокислых растворов установлено, что структура продуктов гидролиза построена из поликатионов $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$ типа клетки, нитратных и перхлоратных анионов, а также молекул воды [15, 16]. Лазарини установлено [17], что при осаждении из азотноокислых растворов образуется восемь различных соединений висмута, в которых принимают участие полиядерные комплексы висмута. Следует отметить, что комплекс $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ является исходной катионной формой при гидролитическом осаждении висмута из растворов и в процессе гидролиза меняется лишь соотношение мостиковых оксо- и гидроксогрупп с сохранением остова $\text{Bi}_6\text{O}_8^{2+}$, который служит центральным структурным звеном.

В настоящей статье обобщены данные авторов по получению соединений висмута осаждением из хлорноокислых и азотноокислых растворов, в образовании которых принимают участие полиядерные комплексы висмута.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ И ПО РЕАКЦИИ “ТВЕРДОЕ – РАСТВОР”

Оксид висмута хорошо растворим в хлорной кислоте, и при растворении в кислоте с концентрацией 6 моль/л получают растворы, концентрация висмута в которых составляет 5.1 моль/л. Данные растворы целесообразно использовать при осаждении различных соединений висмута, так как при этом нет опасности загрязнения продукта перхлорат-ионами вследствие образования основных солей.

Предложен способ синтеза цитрата висмута с 90 %-м выходом висмута в конечный продукт путем добавления в висмутсодержащий хлорноокислый раствор при 60 °С раствора лимонной кислоты с последующим отделением осадка фильтрацией, его промывкой и сушкой [18]. Методика синтеза основана на растворении при 60 °С 100 г оксида висмута в 100 мл воды, содержащей 49 мл хлорной кислоты плотностью

1.539 г/см³, добавлении к полученному раствору 85 г лимонной кислоты, растворенной в 1.5 л воды, доведения общего объема водой до 3 л, последовательной промывке осадка водой, а затем 1.5 %-м раствором лимонной кислоты и сушке продукта при 50 °С.

В работе [19] изучено осаждение цитрата висмута из висмутсодержащих хлорнокислых растворов, из которой следует, что при добавлении к ним растворов лимонной кислоты при температурах процесса (20±2) и (60±2) °С и молярном отношении цитрат-ионов к висмуту (n) в исследованном диапазоне 0.28–0.7 происходит разрушение комплекса $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$, и висмут осаждается в виде рентгеноаморфного цитрата 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 ~96 %.

Соединение состава $[\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4]_n$ зарегистрировано в России фирмой “Yamanouchi Europe” (Нидерланды) в качестве лекарственной субстанции, которая используется при приготовлении противоязвенного препарата “Де-Нол” [20]. По данным фирмы “Polfa” (Польша), согласно нормативной документации НД 42-3250-94 субстанция “Вентрисол” имеет состав $\text{Bi}_6(\text{OH})_6\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{NH}_4\text{OH}_n$ [21]. В результате наших исследований совместно с сотрудниками Государственного института лекарственных средств и надлежащих практик (Москва) [22] состав субстанции представлен в следующем виде: $[\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4]_x[\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_y[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_z$, где $x = 3.2\text{--}4.2$; а $y = 0.8\text{--}1.8$ с содержанием активного компонента в пересчете на оксид висмута 38.5–42.0 %.

Процесс получения соединений висмута в настоящее время связан с переработкой азотнокислых растворов. При осаждении висмута из данных растворов добавлением щелочных реагентов степень извлечения висмута в осадок (R) существенно зависит от кислотности среды (рН) и температуры процесса (рис. 1). С ростом рН степень извлечения висмута в осадок увеличивается и при рН 0.8–1 и температуре процесса 20±2 °С составляет 93–97 % (остаточная концентрация висмута в растворе 10–5 г/л). Повышение температуры процесса способствует тому, что количественное осаждение висмута достигается при меньших значениях рН и при 60 °С в области рН 0.8–1.0 величина R составляет 97–99 % (остаточная концентрация висмута в растворе 5–2 г/л). Увеличение рН раствора до 3 позволяет достичь практически полного ($R = 99.99$ %) осаждения висмута (остаточная концентрация висмута в растворе 0.030–0.015 г/л).

В случае осаждения висмута из азотнокислых растворов при разбавлении их водой значение степени осаждения проходит через максимум (см. рис. 1), но полного осаждения висмута достичь не удается даже при 200-кратном (рН 1.7) и более разбавлении растворов. При температуре процесса 20 °С в области рН 1.2–1.6 степень осаждения висмута максимальна и составляет 90–92 % (остаточная концентрация висмута в растворе 10–7 г/л). Наличие максимумов на кривой R –рН можно объяснить следующим. Наряду с образованием гексаядерного комплекса $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, ответственного за образование основного нитрата, выделяющегося из раствора в виде осадка [10], при рН ≥ 1.7 наблюдается образование полиядерных комплексов $\text{Bi}_9(\text{OH})_{20}^{7+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{21}^{6+}$, $\text{Bi}_9(\text{OH})_{22}^{5+}$ [9]. Концентрация комплексов при дальнейшем росте рН возрастает, что соответственно и снижает степень осаждения висмута в виде оксогидроксонитрата.

Отсутствие нисходящего участка зависимости R –рН в случае осаждения висмута при добавлении щелочных реагентов обусловлено тем, что процесс осаждения ведут из растворов с концентрацией нитрат-ионов 2–3 моль/л. Это способствует комплексообразованию висмута с нитрат-ионами с образованием, по-видимому, комплекса состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{NO}_3]^{5+}$, принимающего участие в осаждении оксогидроксонитрата висмута и препятствующего образованию комплексов типа $\text{Bi}_n(\text{OH})_m^{3n-m}$.

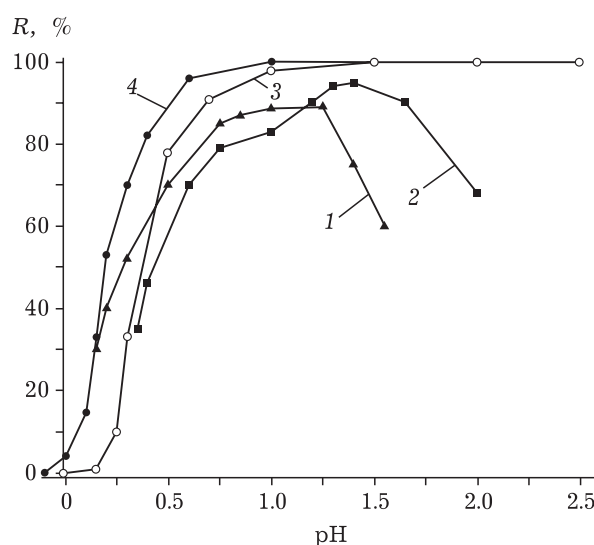


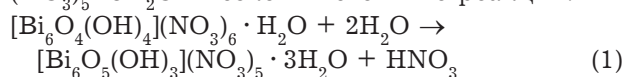
Рис. 1. Зависимость степени осаждения висмута (R) от рН среды при добавлении к висмутсодержащему раствору воды (1, 2) или раствора гидроксида натрия (3, 4). Температура процесса: 60 (1, 4), 20 °С (2, 3). Исходный состав растворов: Bi 220 г/л, HNO_3 40 г/л.

При повышении температуры процесса осаждение висмута при разбавлении растворов водой, также как и при добавлении щелочных реагентов, начинается при более низких значениях pH. Это вызвано тем, что комплексообразование висмута с нитрат-ионами протекает в основном по экзотермическим реакциям [23].

Состав продуктов гидролиза при этом зависит от pH среды, температуры процесса, концентрации нитрат-ионов в растворе. В зависимости от условий осаждения в области $\text{pH} \leq 3$ установлено существование четырех различных кристаллических форм, которые на основании литературных данных [15, 24–27] отнесены к соединениям следующих составов: $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – I, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – II, $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – III и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – IV.

В работе [24] показано, что соединение I с содержанием, %: висмута – 68.66; NO_3^- – 19.89; H_2O – 4.0, может быть получено при pH 0.7, концентрации нитрат-ионов в растворе 0.35 моль/л и температуре 22 °C, а оксогидроксонитрат II с содержанием, %: висмута – 70.28; NO_3^- – 20.42; H_2O – 1.0, может быть получен при pH 0.7, концентрации нитрат-ионов в растворе 0.35 моль/л и температуре процесса 60 °C. Соединение III с содержанием, %: висмута – 69.01; NO_3^- – 21.65; H_2O – 2.1, может быть получено при pH 0.7, концентрации нитрат-ионов в растворе 4.0 моль/л и температуре 22 °C, а оксогидроксонитрат висмута IV с содержанием, %: висмута – 72.28; NO_3^- – 17.38; H_2O – 3.1, может быть получен при pH 1.3, концентрации нитрат-ионов в растворе 0.07 моль/л и температуре 22 °C.

В работе [28] исследованы условия переработки металлического висмута марки Вил с получением оксогидроксонитрата висмута состава (IV) высокой чистоты. Висмут марки Вил содержит не менее 98 % висмута и используется обычно в качестве исходного сырья при получении его соединений. Основными примесными металлами в нем являются свинец (не более 1.8 %), серебро (не более 0.12 %) и медь (не более 0.10 %). Показано, что висмут осаждается из азотнокислых растворов при температуре процесса 65 ± 5 °C 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 по реакции:



Получаемый при этом продукт содержит менее $1 \cdot 10^{-5}$ % свинца, серебра и меди и может быть использован в качестве прекурсора при получении других соединений висмута высокой чистоты.

В работе [29] показана возможность получения соединений висмута высокой чистоты из оксогидроксонитратов висмута. Так, из соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в результате его обработки раствором азотной кислоты получен пентагидрат нитрата висмута состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, раствором карбоната аммония при pH 8 и температуре 22 °C – основной карбонат состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, раствором лимонной кислоты при массовом отношении жидкое/твердое, равном 2.3, и температуре 22 °C – цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Из соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при его обработке водными растворами галловой кислоты получены основной галлат висмута состава $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOBiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, винной кислоты – тригидрат дитартрата состава $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, салициловой кислоты – основной салицилат состава $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)\text{O}$ [29], янтарной кислоты – основной сукцинат состава $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ [30]. Отмечено также, что при обработке оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ водными растворами гидроксида натрия в области pH 6.8–7.5 образуется соединение состава $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_3$, а в области pH 9.7–10.3 – $[\text{Bi}_6\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с молярным отношением висмута к нитрат-ионам, равным 3 [31].

2,4,6-Трибромфенолят висмута широко используется в медицине в качестве лекарственного средства “Ксероформ”, который оказывает местное вяжущее и антисептическое действие (благодаря висмуту и фенолу). Проведенные в работе [32] исследования свидетельствуют, что оксогидроксотрибромфенолят висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2](\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{O})_4$ может быть получен в результате осаждения из азотнокислых растворов при добавлении водного раствора трибромфенолята натрия при pH реакционной среды 6.5–7.5 и температуре 95 °C.

Карбоксилаты висмута достаточно широко применяются в синтезе висмутсодержащих оксидных материалов (сверхпроводящих, сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических, каталитических и др.), а также в синтезе висмутсодержащих лекарственных препаратов [33, 34]. Синтез и структура в четных оксогидроксокарбоксилатах висмута состава $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOO})_6$ ($n = 2-22$), где $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOO})^-$ – анион карбо-

новой кислоты, рассмотрены в работе [35]. Установлено, что оксогидрокарбоксилаты висмута с числом атомов углерода $C_n \geq 6$ имеют одинаковую слоистую структуру и относятся к одному гомологическому ряду. Условия образования лаурата и стеарата висмута составов $[Bi_6O_4(OH)_4]R_6$, где R – анион лауриновой или стеариновой кислоты, приведены в работах [36, 37]. Показана целесообразность получения лаурата и стеарата висмута высокой чистоты из металлического висмута в результате их осаждения в виде оксогидрокарбоксилатов добавлением раствора нитрата висмута в раствор лаурата или стеарата натрия при температуре 60 ± 5 °С, молярном отношении лауриновой или стеариновой кислоты к висмуту, равном 1.0–1.1, и концентрации свободной азотной кислоты в растворе 0.1 моль/л.

Показана возможность экстракции висмута ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) из растворов хлорной и азотной кислот в зависимости от pH и концентрации висмута в органической фазе как в виде кислого сольватированного комплекса $BiR_3 \cdot 2HR$, где R – $C_{16}H_{34}O_2POO^-$, так и оксогидроксодиалкилфосфата $Bi_6O_4(OH)_4(C_{16}H_{34}O_2POO)_6$ [38]. Высокая растворимость оксогидроксодиалкилфосфата висмута в органических разбавителях позволяет получать концентрированные по висмуту экстракты. Так, при экстракции висмута Д2ЭГФК с концентрацией 1 моль/л из растворов с pH 0.3 в виде соединения состава $BiR_3 \cdot 2HR$ при концентрации висмута в органической фазе 36 г/л на границе раздела фаз образуется осадок диалкилфосфата висмута, в то время как при экстракции из растворов с pH 1.5 в виде оксогидроксодиалкилфосфата может быть получена органическая фаза, содержащая 180 г/л висмута. Последнее существенно расширяет возможность использования процесса экстракции в технологии получения соединений висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что висмут в растворах хлорной и азотной кислот при концентрации более $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в области pH 0–1 существует в виде гексаядерного гидроксокомплекса состава $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$. Данный комплекс оказывает определяющую роль при осаждении висмута из хлорнокислых и азотнокислых растворов и принимает активное участие при осаждении или экстракции висмута из растворов в виде соединений различного состава. При этом в процессе

гидролиза в комплексе $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ меняется лишь соотношение мостиковых оксо- и гидроксогрупп с сохранением остова $Bi_6O_8^{2+}$, который является центральным структурным звеном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Российский рынок висмута 2015. Аналитический обзор. MetalResearch LLC, 2015. 12 с.
- 2 Кренёв В. А., Дробот Н. Ф., Фомичёв С. В. Висмут: ресурсы, области применения и мировой рынок // Хим. технология. 2014. Т. 15, № 1. С. 42–46.
- 3 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 359 с.
- 4 Машковский М. Д. Лекарственные средства. 16-е изд., перераб., испр. и доп. М.: Новая волна, 2019. 1216 с.
- 5 Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 382 с.
- 6 Федоров П. И. Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий: Учебное пособие. М.: МИХМ, 1986. 92 с.
- 7 Näslund J., Persson I., Sandström M. Solvation of the bismuth(III) ion by water, Dimethyl sulfoxide, *N,N'*-dimethylpropyleneurea, and *N,N'*-dimethylthioformamide. An EXAFS, large-angle X-ray Scattering, and crystallographic structural study // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39, No. 18. P. 4012–4021.
- 8 Миланов М., Реш Ф., Халкин В. А., Хеннигер Ю., Хунг Чан Ким. Гидролиз Bi(III) в водных растворах // Радиохимия. 1987. Т. 29, No. 1. С. 21–28.
- 9 Baes C. F., Mesmer R. E. The hydrolysis of cations. N. Y.: Wiley. 1976. 512 p.
- 10 Sundvall B. An X-ray diffraction study of the hexanuclear complex of Bi(III) in aqueous perchlorate solution. Determination of the oxygen positions // Acta Chem. Scand. A. 1980. Vol. 34. P. 93–98.
- 11 Brugger J., Tooth B., Etschmann B., Liu W., Testemale D., Hazemann J.-L., Grundler P. V. Structure and thermal stability of Bi(III) oxy-clusters in aqueous solutions // J. Solution Chem. 2014. Vol. 43. P. 314–325.
- 12 Grenthe I., Toth I. Proton NMR studies of the bismuth(3+)-hydroxide system: Stoichiometric composition of the hexanuclear complex and rate of proton exchange of coordinated water and hydroxide in mixed acetone/water solution // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, No. 15. P. 2405–2407.
- 13 Федотов М. А., Юхин Ю. М., Шубин А. А., Удалова Т. А. Исследование строения ди-2-этилгексилфосфата тетрагидротетраоксогексависмута (III) методом ЯМР ^{31}P , ^{17}O , ^{209}Bi // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43, № 2. С. 307–310.
- 14 Бурков К. А., Кожевникова Г. В., Лилич Л. С., Мюнд Л. А. Аква- и гидроксокомплексы в растворах перхлората висмута по данным СКР // Координац. химия. 1979. Т. 5, № 9. С. 1328–1331.
- 15 Lazarini F. Tetra- μ_3 -hydroxo-tetra- μ_3 -oxo-hexabismuth(III) nitrate tetrahydrate, $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot 4H_2O$ // Acta Crystallogr. C. Cryst. Struct. Comm. 1979. Vol. 8, No. 3. P. 69–74.
- 16 Sundvall B. Crystal structure of tetraoxotetrahydroxohexabismuth(III) perchlorate heptahydrate, $Bi_6O_4(OH)_4(ClO_4)_4 \cdot 7H_2O$: An X-ray and neutron diffraction study // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22. P. 1906–1912.
- 17 Lazarini F. On the hydrolysis of bismuth(III) nitrate – The predominant role of cation $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ // Bull. Bismuth Inst. 1981. No. 32. P. 3–8.
- 18 Pat. PL 154801, 1992.

- 19 Найдено Е. С., Юхин Ю. М., Афонина Л. И. Получение цитратов висмута (III) осаждением из растворов минеральных кислот // *Химия уст. разв.* 2012. Т. 20, № 2. С. 227–234.
- 20 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.
- 21 ВЕНТРИСОЛ (bismuth subcitrate). Производитель – POLFA, Польша. Справочник Видаль. Лекарственные препараты в России: Справочник. М.: АстраФармСервис, 1995 г. С. 342.
- 22 Юхин Ю. М., Найдено Е. С., Карпова Е. М., Фрумин Л. Е., Савельева К. Р., Хлябич Г. Н., Шестаков В. Н. Противоязвенный препарат на основе субстанции висмута(III) калия дicitрата. // *Бутлеровские сообщения.* 2014. Т. 38, № 4. С. 87–93.
- 23 Федоров В. А., Шмыдько И. И., Шмыдько Л. И., Ка-лош Т. Н. Термохимическое исследование взаимодействия ионов Bi^{3+} и NO_3^- в водных растворах // *Координац. химия.* 1978. Т. 4, № 9. С. 1362–1364.
- 24 Афонина Л. И., Юхин Ю. М., Ворсина И. А. О продуктах гидролиза азотнокислых растворов висмута // *Сиб. хим. журн.* 1993. № 3. С. 13–19.
- 25 Lazarini F. The crystal structure of a 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. B.* 1978. Vol. 34, No. 11. P. 3169–3173.
- 26 Sundvall B. Crystal and molecular of structure of tetraoxotetrahydroxobismuth(III) nitrate monohydrate, $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{HO})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Acta Chem. Scand. A.* 1979. Vol. 33, No. 3. P. 219–224.
- 27 Lazarini F. Bismuth basic nitrate $[\text{Bi}_6(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_5\text{O}(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_5$ // *Acta Crystallogr. B.* 1979. Vol. 35, No. 12. P. 448–450.
- 28 Даминов А. С., Юхин Ю. М., Найдено Е. С. Переработка азотнокислых растворов с получением основного нитрата и оксида висмута // *Хим. технология.* 2019. Т. 20, № 10. С. 434–439.
- 29 Юхин Ю. М., Коледова Е. С., Даминов А. С., Мищенко К. В., Афонина Л. И., Тимакова Е. В., Логутенко О. А. Реакции “твердое – раствор” в синтезе соединений висмута высокой чистоты // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, № 1. С. 98–106.
- 30 Тимакова Е. В., Бунькова Е. И., Афонина Л. И., Юхин Ю. М., Володин В. А. Синтез фармацевтической субстанции основного сукцината висмута(III) высокой чистоты // *Журн. приклад. химии.* 2021. Т. 94, № 7. С. 857–866.
- 31 Юхин Ю. М., Подкопаев О. И., Лимасова Т. И., Татаринцева М. И., Данилова Л. Е. О взаимодействии основного нитрата висмута с растворами едкого натра // *Журн. приклад. химии.* 1992. Т. 65, № 5. С. 1042–1047.
- 32 Юхин Ю. М., Коледова Е. С., Даминов А. С., Чибиряев Е. А. Переработка металлического висмута с получением оксогидроксо трибромфенолята висмута // *Хим. технология.* 2021. Т. 22, № 5. С. 205–213.
- 33 Писаревский А. П., Мартыненко Л. И. Карбоксилаты, алкоксиды и β -дикетонаты висмута (III) и сурьмы (III) // *Координац. химия.* 1994. Т. 20, № 5. С. 324–349.
- 34 Briand G. G., Burford N. Bismuth compounds and preparations with biological or medicinal relevance // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99, No. 9. P. 2601–2658.
- 35 Бохонов Б. Б., Юхин Ю. М. Синтез и структура оксогидроксокарбоксилатов висмута // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55, № 9. С. 1464–1469.
- 36 Юхин Ю. М., Михайлов К. Ю., Бохонов Б. Б., Ворсина И. А. Синтез оксогидроксолаурата висмута (III) // *Химия уст. разв.* 2004. Т. 12, № 3. С. 409–415.
- 37 Минина А. В., Юхин Ю. М., Бохонов Б. Б., Ворсина И. А., Михайлов К. Ю., Данилова Л. Е. Синтез стеаратов висмута (III) // *Химия уст. разв.* 2003. Т. 11, № 2. С. 375–383.
- 38 Юхин Ю. М., Удалова Т. А., Ворсина И. А. Экстракция висмута в виде оксогидроксо диалкилфосфатов // *Журн. неорган. химии.* 1996. Т. 41, № 4. С. 690–694.