

УДК 542.65:66.093:661.887

## Синтез оксогаллата висмута (III) осаждением из нитратных растворов

Ю. М. ЮХИН, О. А. ЛОГУТЕНКО, В. И. ЕВСЕЕНКО, Т. А. УДАЛОВА

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

(Поступила 16.02.2001; после доработки 15.03.2001)

### Аннотация

Методами рентгенофазового анализа, термического анализа, ИК-спектроскопии и химического анализа исследовано осаждение оксогаллата висмута (III) из нитратных растворов в зависимости от концентрации галлат-ионов, температуры, значений pH раствора и показано, что он осаждается в виде моногидрата оксогаллата состава  $C_6H_2(OH)_3COOBiO\frac{1}{2}O$ . Показана целесообразность его получения из металлического висмута с предварительным окислением последнего, растворением полученного  $Bi_2O_3$  в азотной кислоте (1:1) и осаждением оксогаллата висмута (III) добавлением раствора нитрата висмута в раствор галловой кислоты при молярном отношении галловой кислоты к висмуту, равном 1.0–1.2, и концентрации свободной азотной кислоты в растворе 0.1–0.6 моль/л. Установлено, что удельная поверхность продукта в зависимости от температуры процесса и значений pH раствора может принимать значения от 1.5 до 25.0 м<sup>2</sup>/г.

### ВВЕДЕНИЕ

Висмут (III) галловокислый основной широко применяется в виде лекарственного препарата дерматол [1]. Показана перспективность его использования в качестве светочувствительных компонентов фотослоев [2]. Низкая температура разложения висмута (III) галловокислого основного до оксида делает возможным использование данного соединения, наряду с другими соединениями висмута (III) с органическими лигандами, при синтезе сверхпроводящих, сегнетоэлектрических, каталитических и других висмутсодержащих оксидных материалов.

Состав данного соединения представляют в виде гидроксогаллата  $C_6H_2(OH)_3COOBi(OH)_2$  [3–6], а его синтез обычно осуществляют добавлением в нагретый до 60 °С раствор галловой кислоты раствора нитрата висмута [3] либо в нагретый до 70 °С раствор нитрата висмута горячего концентрированного раствора галловой кислоты [4] с последующей промыв-

кой осадка водой, нагретой до 30–40 °С, и его сушкой при 40–50 °С. При этом раствор нитрата висмута получают в результате растворения металлического висмута в концентрированных растворах азотной кислоты.

Недостатками существующего способа синтеза висмута галловокислого основного являются выделение в газовую фазу токсичных оксидов азота на стадии приготовления растворов нитрата висмута из металла, а также низкая удельная поверхность получаемого продукта, что затрудняет приготовление из него лекарственных препаратов с высокой терапевтической активностью.

Показано [7], что предварительное окисление металла в результате введения в его расплав при (350±50) °С и перемешивании (20±5) % оксида висмута с последующим повышением температуры до (600±50) °С позволяет в 2 раза снизить расход азотной кислоты и устранить выделение в газовую фазу оксидов азота на стадии получения растворов нитрата висмута.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния концентрации галлат-ионов и pH среды на степень осаждения висмута из нитратных растворов и состав продуктов осаждения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали металлический висмут марки Ви 00 с массовой долей, %: висмута > 99.98, свинца –  $9.2 \times 10^{-3}$ , цинка –  $3.4 \times 10^{-4}$ , железа –  $5.6 \times 10^{-4}$ , сурьмы –  $1 \times 10^{-5}$ , меди –  $5 \times 10^{-5}$ , серебра –  $1 \times 10^{-5}$ , мышьяка –  $2 \times 10^{-5}$ , кобальта –  $1 \times 10^{-5}$ , кадмия –  $2 \times 10^{-5}$ , марганца –  $5 \times 10^{-6}$ . Окисление металла проводили в реакторе из нержавеющей стали, снабженном шнеком для перемешивания расплава. Разовая загрузка металлического висмута в реактор окисления составляла 150–160 кг. Полученный оксид висмута растворяли в азотной кислоте квалификации ч. с концентрацией 6 моль/л.

Осаждение висмута осуществляли добавлением раствора нитрата висмута (420 г/л  $\text{Bi}$  и 80 г/л  $\text{HNO}_3$ ) к раствору галловой кислоты (20 г/л) или в обратном порядке. Данный состав растворов соответствует обычно используемым в технологии соединений висмута. Объем исходного раствора нитрата висмута составлял 0.3 л, а после добавления к нему раствора галловой кислоты общий объем раствора корректировали дистиллированной водой до 3.0 л. Работу проводили во фторопластовых сосудах, снабженных мешалками. Смесь перемешивали в течение 1 ч. После отстаивания в течение 2 ч осадок отфильтровывали с помощью вакуума, промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов осаждения проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения со скоростью вращения счетчика 0.5 град/мин и  $I = 1000$ . Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) и изменения массы (ТГ) исследуемых образцов снимали на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) при скорости нагревания 10 °C/мин. ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в области частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr.

Удельную поверхность образцов определяли хроматографическим методом [8].

Определение концентраций металлов (Bi, Pb, Ag) в жидкой и твердой фазах осуществляли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре "Сатурн 2М". Продукты осаждения предварительно растворяли в азотной кислоте (1:1). Концентрацию нитрат-ионов определяли фотометрическим методом с салицилатом натрия [9], а галлат-ионов – методом йодометрического титрования [10] после их перевода в раствор в результате предварительной обработки осадков раствором гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л при температуре 70–90 °C.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали (рис. 1), что степень осаждения висмута существенно зависит от введенного количества галлат-ионов и практически не зависит от порядка добавления реагентов. С ростом концентрации галлат-ионов степень осаждения висмута проходит через минимум при молярном соотношении галлат-ионов и висмута в растворе ( $n$ ), равном 0.5, а при соотношении, равном 1, составляет 95 %. При  $n$ , равном 1.1,  $R = 99.6$  % (остаточная концентрация висмута (III) в растворе составляет 0.16 г/л), а при  $n$ , равном 2.0 и выше, остаточная концентрация висмута в растворе не превышает 0.08 г/л. Увеличивать соотношение галлат-ионов и висмута на стадии осаждения висмута галловокислого основного более 1.2 нецелесообразно, так как увеличивается расход дорогостоящего реагента – галловой кислоты.

Концентрация свободной кислоты в растворе на стадии осаждения висмута галловокис-

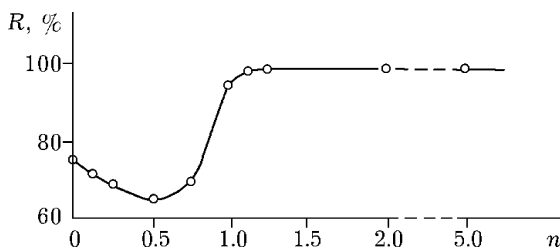


Рис. 1. Зависимость степени осаждения висмута (III) от молярного соотношения галлат-ионов и висмута  $n$  в растворе при температуре 60 °C.

лого основного с ростом концентрации галлат-ионов возрастает с 0.42 до 0.80 моль/л. Исследование влияния концентрации азотной кислоты на степень осаждения висмута показало, что при молярном соотношении галлат-ионов и висмута, равном 1.1, и концентрации свободной кислоты в растворе 0.05, 0.29, 0.52, 0.73, 1.22 и 1.60 моль/л концентрация висмута в растворе составляет соответственно 0.007, 0.009, 0.040, 0.17, 1.76 и 2.50 г/л, т.е. рост концентрации кислоты в растворе приводит к снижению R. При этом состав осадка не меняется.

Согласно данным РФА (рис. 2, кривая 1), висмут галловокислый основной имеет характерные дифракционные максимумы со значениями  $d/n$  2.00, 2.90, 3.30, 3.98, 4.52, 5.82 и 11.33 Å. Осадок, полученный при исходном молярном соотношении галлат-ионов и висмута в растворе меньше 1, представляет собой смесь оксогидроксонитрата состава  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и висмута галловокислого основного (см. рис. 2, кривая 2), доля которого в продукте осаждения увеличивается с ростом концентрации галлат-ионов в растворе. О присутствии в осадке примеси оксогидроксонитрата висмута свидетельствуют данные химического анализа на наличие нитрат-ионов в продукте, а также данные рентгенографических исследований, согласно которым на рентгенограммах присутствуют дифракционные максимумы со значениями  $d/n$  1.73, 2.18, 3.29, 3.78, 6.73 и 7.55 Å, отвечающие оксогидроксонитрату состава  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [11]. Для синтеза продукта монофазного состава наряду с соблюдением исходного молярного соотношения галлат-ионов и висмута, равного 1.0–1.2, целесообразно раствор нитрата висмута добавлять в раствор галловой кислоты. В противном случае на начальной стадии возможно осаждение висмута в виде оксогидроксонитрата, для перевода которого в висмут галловокислый основной после полного добавления раствора галловой кислоты требуется продолжительное перемешивание смеси.

Данные термического анализа, ИК-спектроскопии и химического анализа свидетельствуют, что висмут осаждается из азотнокислых растворов в виде моногидрата оксогаллата состава  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH})_3\text{COO} \cdot \text{BiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кривая ТТ

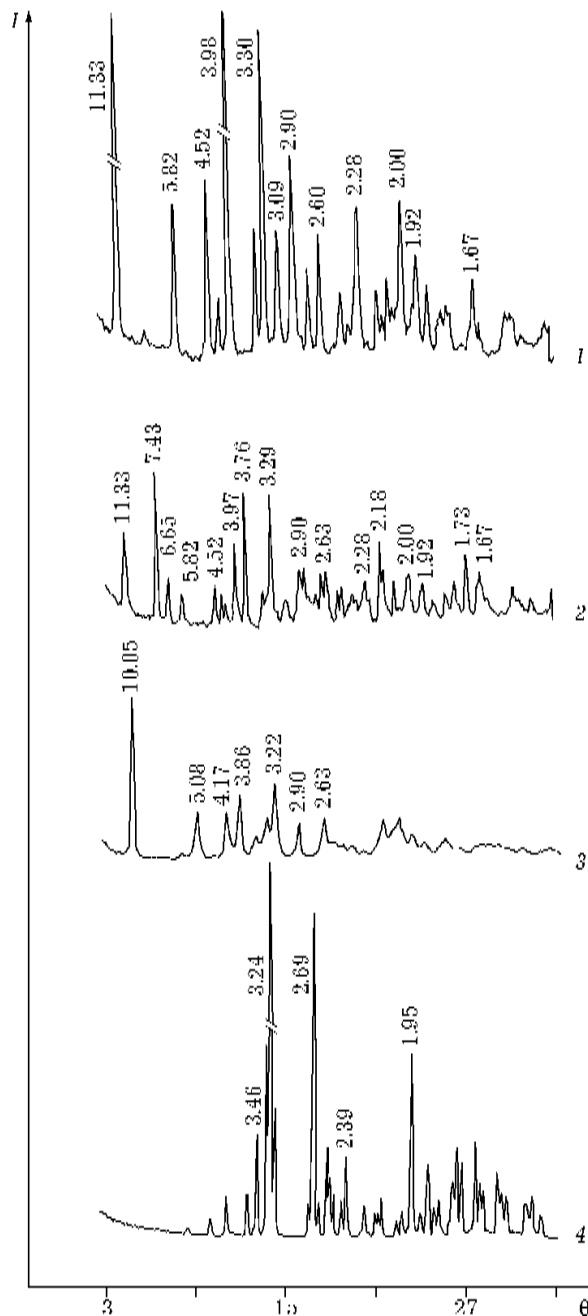


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов осаждения висмута (III) из нитратных растворов при их добавлении к растворам галловой кислоты до (1, 2) и после прокаливания образца в течение 4 ч при 190 (3) и 400 °C (4);  $n = 1.1$  (1, 3, 4) и 0.5 (2).

оксогидроксогаллата висмута, представленная на рис. 3, а, может быть обусловлена совокупностью процессов удаления одной молекулы воды (эндотермический эффект на кривой ДТА при 210 °C) и разрушения галлат-ионов с резким экзоэффектом при 340 °C, которые завершаются образованием оксида висмута. В пользу образования моногидрата оксогаллата

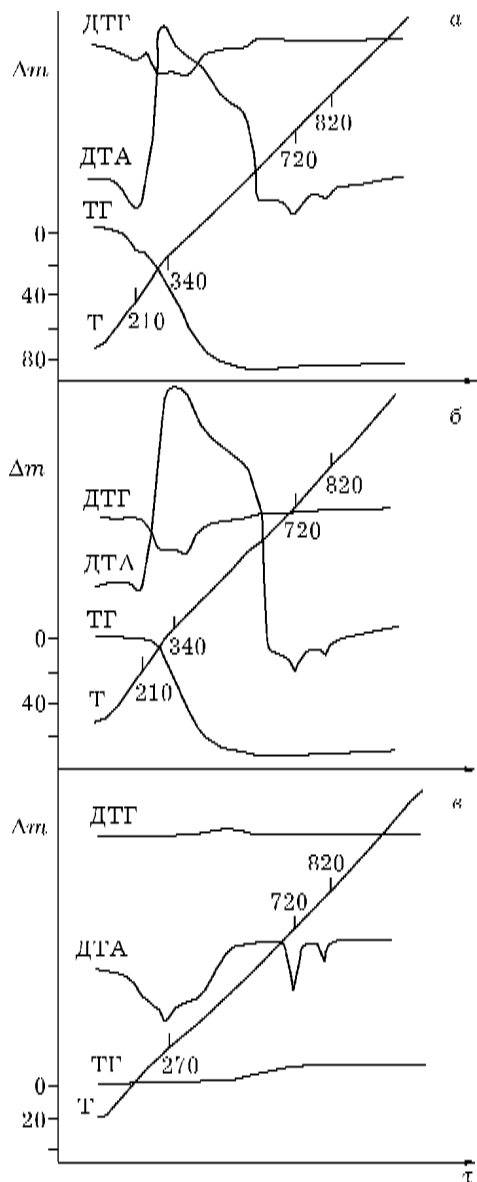


Рис. 3. Кривые термического анализа образцов моногидрата оксогаллата висмута до (а), после его прокаливания в течение 4 ч при 190 (б) и 400 °С (в).

висмута свидетельствует тот факт, что нагревание образцов вплоть до температуры 200 °С сопровождается удалением одной молекулы воды из соединения (см. рис. 3, б), при этом соответственно меняется рентгенограмма данного соединения (см. рис. 2, кривая 3). Однако эти изменения обратимы, поскольку после выдерживания таких образцов при нормальных условиях в течение суток кривая ТГ и рентгенограмма принимают исходный вид.

Выдержка образца при 400 °С в течение 1 ч приводит к образованию оксида висмута. Однако в данном случае в оксиде может при-

сутствовать в виде примеси мелкодисперсный металлический висмут, содержание которого составляет 11.3 % (см. рис. 3, в). Увеличение времени прокаливания до 4 ч снижает содержание металлического висмута в оксиде до 7.8 %. Это подтверждают данные рентгенофазового анализа. Кроме того, на кривой ДТА оксида присутствует эндозэффект при 270 °С, соответствующий плавлению металлического висмута, а его окисление имеет место при температуре выше 500 °С (см. рис. 3, в). Для полного перевода металлического висмута в оксид необходимо перемешивание продукта и повышение температуры до 600 °С. Рентгенографические исследования свидетельствуют (см. рис. 2, кривая 4), что получаемый оксид представляет собой моноклинную модификацию  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Имеющийся во всех случаях на кривых ДТА эндотермический эффект в области 710–750 °С (см. рис. 3) обусловлен переходом моноклинной  $\alpha$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при 729 °С в кубическую гранецентрированную  $\delta$ -модификацию, которая устойчива до температуры плавления оксида 824 °С [12] (эндозэффект в области 810–850 °С).

В ИК-спектре моногидрата галловой кислоты (рис. 4, кривая 1) широкая (3600–2000  $\text{см}^{-1}$ ) интенсивная полоса с максимумами 3360 и 3280  $\text{см}^{-1}$  и плечом  $\sim 3460 \text{ см}^{-1}$  принадлежит

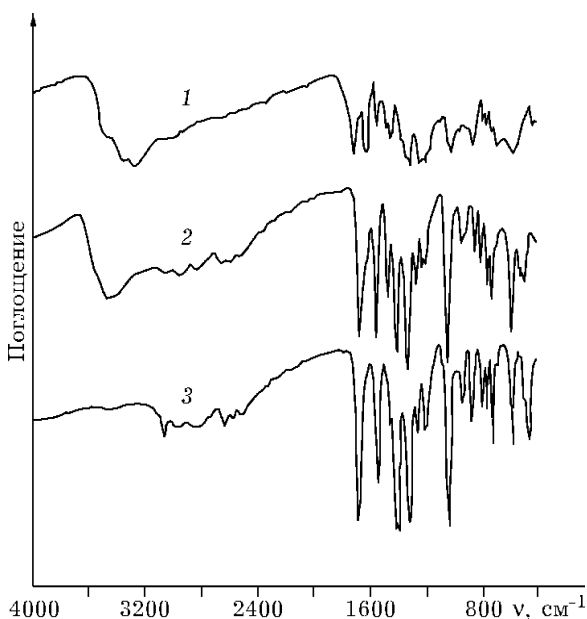


Рис. 4. ИК-спектры моногидрата галловой кислоты (1) оксогаллата висмута до (2) и после его прокаливания в течение 8 ч при 190 °С (3).

валентным колебаниям кристаллизационной воды, мета-, пара-фенольных и карбоксильной групп кислоты. Деформационные колебания фенольных групп характеризуются полосой  $1375\text{ см}^{-1}$ . Валентным колебаниям связи C=O карбоксильной группы ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) соответствует полоса с максимумом  $1715\text{ см}^{-1}$ . Слабые полосы с максимумами  $3060$ ,  $1105$  и  $970\text{ см}^{-1}$  принадлежат соответствующим валентным и внеплоскостным деформационным колебаниям C-H ароматического кольца [13,14].

Сравнительный анализ ИК-спектров моногидратов галловой кислоты и оксогаллата висмута (см. рис. 4, кривые 1 и 2) свидетельствует о замещении протонов в карбоксильных группах на катионы висмута. Так, в спектре соли висмута характер поглощения в области  $3600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  существенно изменяется, остается один максимум –  $3470\text{ см}^{-1}$ . Вместо полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $1715\text{ см}^{-1}$ ) появляется интенсивная асимметричная полоса  $\nu_{\text{ас}}$  депротонированной карбоксильной группы с максимумом  $1670\text{ см}^{-1}$ . Столь высокое значение  $\nu_{\text{ас}}$  карбоксилат-ионов может быть связано с высокой степенью ковалентности связи кислород-висмут [15]. Появление в ИК-спектре соли поглощения при  $\sim 940\text{ см}^{-1}$ , которое находится в области маятниковых колебаний кристаллизационной воды [16], может свидетельствовать о наличии в ней молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , координированных катионом висмута. Полоса с максимумом  $495\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным связям Bi-O [17].

При нагревании образцов моногидрата оксогаллата висмута в течение 8 ч при температуре  $198\text{ }^\circ\text{C}$  (см. рис. 4, кривая 3) кардинально меняется поглощение в области  $3600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  (валентного колебания OH). В результате становится четкой полоса  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ароматического кольца –  $3060\text{ см}^{-1}$ . Одновременно исчезает поглощение при  $940\text{ см}^{-1}$ , соответствующее маятниковым колебаниям кристаллизационной воды. Наблюдается также увеличение интенсивности и смещение максимумов полос  $\nu_{\text{ас}}$  ( $\text{COO}^-$ ) с  $1670 @ 1690\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Bi}-\text{O})$  с  $495 @ 470\text{ см}^{-1}$ . Такие изменения в спектрах указывают на отщепление молекулы воды от моногидрата оксогаллата висмута.

Рассмотрено поведение основных примесных металлов при осаждении оксогаллата висмута из нитратных растворов. Для синтеза

соединений висмута обычно используют в качестве исходного сырья металл марки Ви 1 ( $^3 97.7\% \text{ Bi}$ ), основными примесями в котором являются серебро ( $\text{£ } 0.18\%$ ) и свинец ( $\text{£ } 2.0\%$ ). В процессе осаждения висмута (III) в виде оксогаллата из азотнокислых растворов данные металлы осаждаются совместно с висмутом. Так, продукт, полученный при использовании висмута указанной марки ( $0.06\% \text{ Ag}$ ,  $1.2\% \text{ Pb}$ ) для осаждения оксогаллата висмута из азотнокислых растворов при соотношении галлат-ионов и висмута в растворе, равном 1.1, и температуре процесса  $60\text{ }^\circ\text{C}$  с последующей однократной промывкой осадка азотнокислым раствором с pH 1 и двукратной промывкой дистиллированной водой, содержит независимо от порядка добавления реагентов  $0.015\% \text{ Ag}$  и  $0.20\% \text{ Pb}$ , что свидетельствует о неэффективной очистке висмута от основных примесных металлов на стадии его осаждения в виде оксогаллата. Вследствие этого для синтеза оксогаллата висмута высокой чистоты необходимо использовать в качестве исходного сырья металл марки Ви 00 ( $^3 99.98\% \text{ Bi}$ ) или проводить предварительную очистку висмута от примесных металлов путем его осаждения из азотнокислых растворов в виде оксогидроксонитрата [18].

Наряду с высокой чистотой висмут галловокислый основной должен иметь высокую удельную поверхность для синтеза на его основе лекарственных средств с повышенной терапевтической активностью. При синтезе висмута галловокислого основного раствор галловой кислоты готовят растворением в горячей воде, так как ее растворимость в  $100\text{ г}$  воды составляет  $1.16\text{ г}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и  $33\text{ г}$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Для синтеза продукта с высокой удельной поверхностью, на наш взгляд, целесообразно получать раствор галловой кислоты при обычной температуре добавлением к воде, содержащей кристаллы галловой кислоты, водного раствора аммиака до pH раствора 4–7. Последнее позволяет также снизить концентрацию свободной азотной кислоты на стадии синтеза висмута галловокислого основного, что повышает степень осаждения висмута.

При концентрации свободной азотной кислоты в растворе  $0.10$ ,  $0.60$ ,  $1.00$  и  $1.60$  моль/л удельная поверхность продукта составляла

соответственно 20,2, 17,8, 9,9 и 1,5 м<sup>2</sup>/г, а степень осаждения висмута – 99,98, 99,95, 95,65 и 94,1 %, т.е. снижение концентрации свободной азотной кислоты в растворе способствует получению продукта с высокой удельной поверхностью и высоким содержанием висмута в конечном продукте. Необходимая концентрация свободной азотной кислоты в растворе может быть достигнута добавлением к смеси водного раствора щелочного реагента (аммиака или гидроксида натрия).

Температура процесса также влияет на удельную поверхность продукта. Так, при осаждении висмута галловокислого основного (соотношение галлат-ионов и висмута равно 1,06, а концентрация HNO<sub>3</sub> – 0,2 моль/л) при температурах процесса 15, 40, 70 и 90 °C удельная поверхность продукта соответственно равна 25,6, 24,2, 16,8 и 12,6 м<sup>2</sup>/г.

Электронно-микроскопические снимки продуктов осаждения свидетельствуют, что висмут галловокислый основной, полученный осаждением из нитратных растворов при концентрации свободной азотной кислоты 0,10 моль/л, представляет собой мелкодисперсные частицы неправильной формы с размером 0,01–0,2 мкм, собранные в рыхлые агломераты размером до 10 мкм. В случае осаждения висмута галловокислого основного из растворов с концентрацией свободной азотной кислоты 1,6 моль/л продукт представляет собой хорошо окристаллизованные пластинчатые кристаллы квадратной формы размером 2–10 мкм, собранные, как правило, в друзы размером от 10–30 мкм. При этом удельная поверхность висмута галловокислого основного снижается от 20 до 1,5 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, синтез висмута галловокислого основного из металлического висмута целесообразно осуществлять следующим путем: предварительно окислять металл кислородом воздуха до оксида, что позволяет сократить расход азотной кислоты в два раза и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота на стадии получения растворов нитрата висмута; при синтезе использовать металл повышенной чистоты или проводить гидролитическую его очистку осаждением висмута в виде оксогидроксонитрата; осаждение продукта осуществлять добавлени-

ем раствора нитрата висмута в раствор галловой кислоты при перемешивании, так как при обратном порядке приливания растворов возможно частичное осаждение висмута в виде оксогидроксонитрата, для перевода которого в оксогаллат требуется продолжительное перемешивание смеси; процесс осаждения проводить при концентрации свободной азотной кислоты в растворе 0,1–0,6 моль/л, что позволяет получать продукт с высокой удельной поверхностью и повысить степень извлечения висмута в конечный продукт до 99,98 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 М.Д. Машковский, Лекарственные средства медицины, Медицина, Москва, 1995.
- 2 Н.В. Логинова, В.В. Свиридов, Г.П. Шевченко, Д.А. Руткевич, Висмутовые соединения и материалы: Материалы науч.-практ. конф., Коктебель-Челябинск, 1992, с. 6б.
- 3 Ю. Швицер, Производство химико-фармацевтических и технокимических препаратов, ОНТИ, Москва-Ленинград, 1934.
- 4 Н.З. Сингаловский, Соли редких и цветных металлов, Гос. хим.-техн. изд-во, Ленинград, 1932.
- 5 Государственная фармакопея, Медгиз, Москва, 1961.
- 6 М.М. Кацнельсон, Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов, Гос. хим.-техн. изд-во, Ленинград, 1933.
- 7 Ю.М. Юхин, Т.В. Даминова, В.И. Смирнов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 745.
- 8 Н.Е. Буянова, А.П. Карнаухов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, изд. Ин-та катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1965.
- 9 Ю.Ю. Лурье, Аналитическая химия промышленных сточных вод, Химия, Москва, 1994.
- 10 И.М. Коренман, Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений, Химия, Москва, 1975.
- 11 Л.И. Афонина-Дроздова, Ю.М. Юхин, М.И. Татаринцева, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 6 (1989) 30.
- 12 G. Gattow, D. Schutze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 328 N, 1–2 (1964) 44.
- 13 M.D. Agrawal, C.S. Bhandari, M.K. Dixit, N.C. Sogani, *Monatshefte fur Chemie*, 107/1 (1976) 83.
- 14 Ю.Я. Харитонов, З.К. Туйебахова, *ДАН СССР*, 307 (1989) 1423.
- 15 Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, Под ред. В.М. Вдовенко, Химия, Москва-Ленинград, 1964.
- 16 Т.Г. Баличева, О.А. Лобанева, Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1983.
- 17 В.Г. Кахан, В.В. Лазарев, И.С. Шаплыгин, О.Г. Эллерт, *Журн. неорган. химии*, 26(1981) 232.
- 18 Ю.М. Юхин, Н.В. Варышников, Л.И. Афонина, М.И. Татаринцева, *Журн. прикл. химии*, 68 (1990) 14.