

УДК 542.65:66.093:661.887

Получение цитрата висмута-калия

Е. С. НАЙДЕНКО, Ю. М. ЮХИН, Л. И. АФОНИНА, К. Б. ГЕРАСИМОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: vivienne@ngs.ru*

(Поступила 04.03.12; после доработки 05.05.12)

Аннотация

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и химического анализа исследовано взаимодействие цитрата висмута (III) состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ с водными растворами гидроксида калия в различных концентрациях. Определены условия образования калиевой соли цитрата висмута (III) состава $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Показана целесообразность получения данного соединения взаимодействием водного раствора гидроксида калия с цитратом висмута (III) при молярном и массовом их отношении, равном 1.0.

Ключевые слова: цитрат висмута-калия, получение, водные растворы

ВВЕДЕНИЕ

Соединения висмута используются в медицине на протяжении более двух столетий в качестве вяжущих, обволакивающих и антацидных средств, а также для лечения инфекционных заболеваний [1–3]. В последнее время широкое применение в медицине для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) находят лекарственные средства на основе цитрата висмута-калия [1].

Показано [4], что из водного раствора висмут трикалия дицитрата, используемого при лечении ЖКТ, при 8 °С кристаллизуется соединение состава $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; определена его кристаллическая структура. В работах [5, 6] исследовано взаимодействие нитрата висмута с цитратом калия в водно-глицериновых (33.3 об. %) растворах и показано, что при молярном отношении цитрат-ионов к висмуту в системе $n = 6$ из раствора при испарении кристаллизуется соединение состава $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. При $n = 8$ из раствора кристаллизуется соединение состава $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ [6]. При этом авторы [5, 6] отмечают, что при $n = 1.5$ может образовываться также соединение состава $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot (1.0–1.5)\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что использование водно-глицериновых растворов для получения цитрата висмута-калия требует сложной очистки продукта от глицерина и характеризуется повышенным (1.5–8-кратным) расходом цитрата калия. В связи с этим актуален поиск более простых способов получения цитрата висмута-калия.

В настоящей работе исследован процесс получения цитрата висмута-калия путем взаимодействия цитрата висмута (III) с водными растворами гидроксида калия в различных концентрациях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цитрат висмута с содержанием висмута и цитрат-ионов 50.55 и 44.52 мас. % соответственно получали растворением оксида висмута в азотной кислоте и последующим его осаждением из висмутсодержащего раствора при добавлении к нему водного раствора лимонной кислоты при температуре процесса 60 °С по методике, приведенной в работе [7]. В ра-

боте использовали оксид висмута квалификации “ос. ч. 13-3” (ТУ 6-09-1853-77), азотную кислоту квалификации “ос. ч. 27-5” (ГОСТ 11125-84), гидроксид калия квалификации “х. ч.” (ГОСТ 24363-80), лимонную кислоту квалификации “х. ч.” (ГОСТ 3652-69). Синтез осуществляли путем обработки навески 20 г цитрата висмута (III) водными растворами гидроксида калия (200 мл) в различной концентрации (от 0 до 2 моль/л) при перемешивании в течение 4 ч при температурах (25 ± 2) и (70 ± 2) °С. Полученный продукт отделяли фильтрацией и сушили на воздухе. Содержание висмута в растворах и продуктах реакции определяли фотоколориметрическим методом в присутствии KI с использованием прибора КФК-2, после их предварительного растворения в азотной кислоте (1 : 1). Содержание цитрат-ионов определяли методом перманганатометрического титрования [8] растворов, полученных после предварительной обработки продуктов реакции раствором 2 М NaOH при 70–90 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов реакции проводили на порошковом дифрактометре Bruker ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, скорость вращения счетчика 0.1 град/мин). Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА), изменения массы (ТГ) и данные по содержанию воды в образцах получали с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (фирма Netzsch, Германия) в токе гелия с 25 об. % O_2 50 мл/мин, нагрев до 350 °С, скорость нагрева 3 °С/мин. Тигли – сплав Pt–

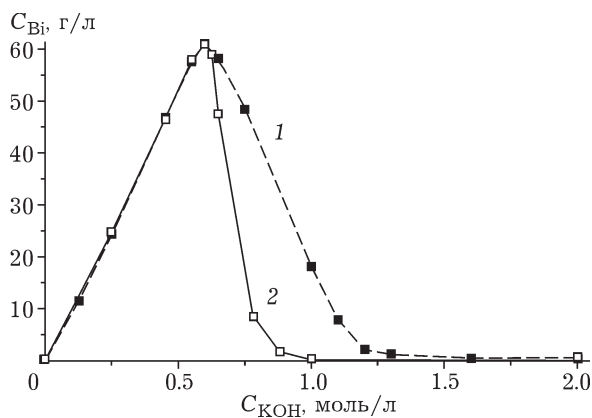


Рис. 1. Зависимость концентрации висмута в растворе от исходной концентрации гидроксида калия. Температура, °С: 22 (1), 70 (2).

10 % Rh. Состав газообразных продуктов термолитиза анализировался с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS403C (Aedos, Германия), сопряженного с прибором. Спектры поглощения в ИК-области ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре Specord 75 IR. Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования взаимодействия цитрата висмута (III) состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ с водными растворами гидроксида калия при температурах (25 ± 2) и (70 ± 2) °С показали (рис. 1), что с ростом концентрации гидроксида калия зависимость $C_{\text{Bi}}\text{--}C_{\text{KOH}}$ проходит через максимум. Концентрация висмута в растворе достигает 61.0 г/л при концентрации раствора KOH 0.6 моль/л, а при дальнейшем увеличении концентрации исходного раствора KOH резко снижается содержание ионов висмута в растворе.

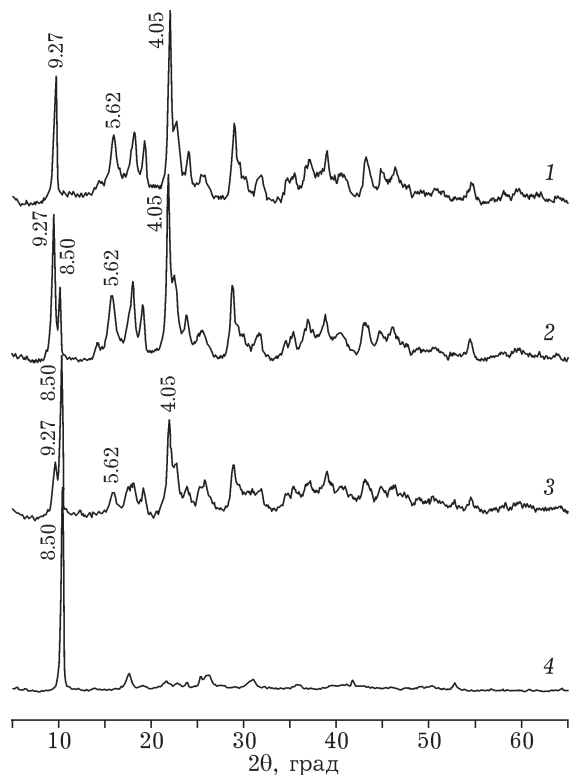


Рис. 2. Дифрактограммы образцов исходного образца $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (1) и продуктов его взаимодействия с водными растворами гидроксида калия (2–4). Концентрация раствора KOH, моль/л: 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4).

Согласно данным РФА (рис. 2), с увеличением концентрации гидроксида калия и, соответственно, с ростом концентрации ионов висмута в растворе снижаются интенсивности дифракционных максимумов со значениями d/n , равными 9.27, 5.62 и 4.05 Å, характерными для соединения $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Их положение практически не изменяется, а на дифрактограммах при $C_{\text{KOH}} \geq 0.1$ моль/л отчетливо проявляется дополнительный максимум цитрата висмута-калия со значением $d/n = 8.50$ Å ($T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$) (см. рис. 2, кривая 2). Интенсивность его с ростом концентрации раствора гидроксида калия увеличивается, а интенсивности дифракционных максимумов $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ снижаются. При $C_{\text{KOH}} = 0.1\text{--}0.25$ моль/л на рентгенограммах полученных продуктов отмечаются пики, соответствующие смеси цитрата висмута и висмут-калиевого цитрата. При увеличении концентрации раствора гидроксида калия более 0.25 моль/л продукт имеет следующий состав, %: К 7.37, Вi 41.99, Cit^{3-} (цитрат-ионы) 35.0, H_2O 4.0. Молярное отношение цитрат-ионы : висмут : калий : вода в продукте равно 1 : 1 : 1 : 1, что соответствует составу $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Увеличение концентрации раствора гидроксида калия свыше 0.7 моль/л приводит к сниже-

нию содержания висмута в растворе и аморфизации образовавшегося продукта. При этом молярное отношение цитрат-ионов к висмуту в продукте реакции снижается, и при концентрации раствора гидроксида калия, равной 0.75 моль/л, при температуре процесса 70°C $n = 0.5$. При дальнейшем увеличении концентрации KOH (>1.0 моль/л) образуется оксид висмута (III). Повышение температуры до 70°C способствует тому, что образование оксида висмута наблюдается при более низких значениях концентраций KOH (≥ 1.0 моль/л).

Для интерпретации ИК-спектра поглощения цитрата висмута-калия (рис. 3, кривая 1) для сравнения использовали спектры лимонной кислоты (кривая 3) и цитрата висмута (III) (кривая 2), отнесение полос в которых проводили согласно данным [9].

В ИК-спектре цитрата висмута-калия (см. рис. 3, кривая 1) по сравнению со спектром лимонной кислоты исчезают характеристические полосы карбонильного поглощения (1745 , 1708 и 1429 cm^{-1}) (см. рис. 3, кривая 3), и вместо них появляются полосы валентных асимметричных и симметричных колебаний групп COO^- (1607 и 1439 , 1379 cm^{-1}), что свидетельствует о депротонировании карбоксильных групп лимонной кислоты [9]. Разность между значениями волновых чисел симметричных (1439 , 1379 cm^{-1}) и асимметричных (1607 cm^{-1}) валентных колебаний $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})\text{COO}^-$ достигает около 225 cm^{-1} . По-видимому, это обусловлено тем, что карбоксилатные группы цитратного остатка координированы к висмуту преимущественно по монодентатному типу [10, 11]. В области $3500\text{--}3200$ cm^{-1} обнаруживается несколько перекрывающихся полос поглощения, которые можно отнести к валентным колебаниям O-H -групп молекул воды. Широкий диапазон перекрывания полос в этой области свидетельствует о большом количестве водородных связей разного типа. Отсутствие интенсивной узкой полосы поглощения, наблюдаемой в ИК-спектре цитрата висмута (см. рис. 3, кривая 2) в области 3450 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})_{\text{своб}}$), может свидетельствовать об участии свободной гидроксильной группы цитратного остатка в координации с атомами металлов [12, 13].

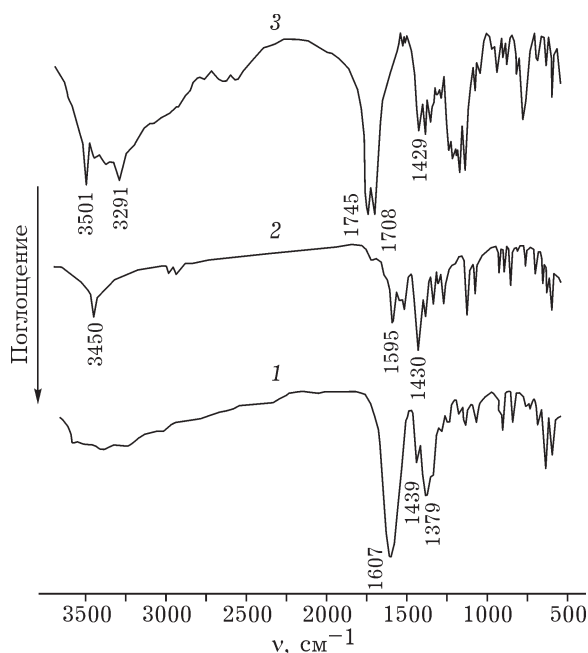


Рис. 3. ИК-спектры $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (2), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3).

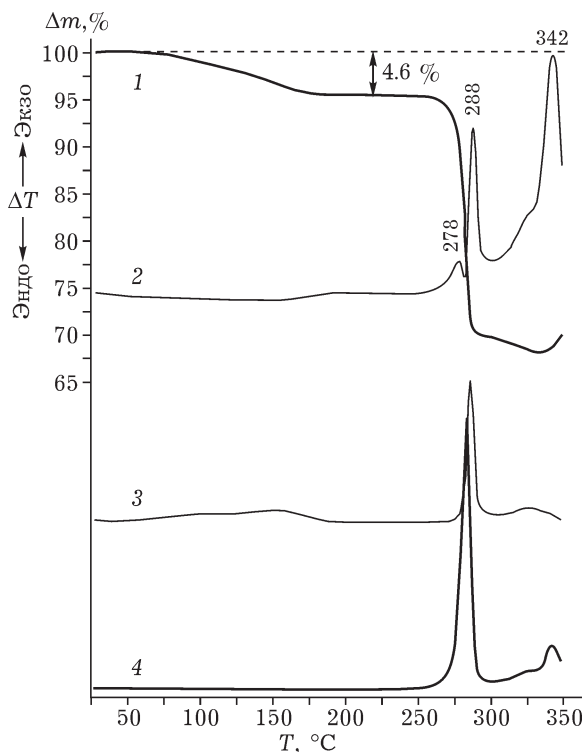


Рис. 4. Кривые термического анализа образца цитрата висмута-калия: ТГ (1), ДТА (2). Регистрируемые массы: 18, H_2O (3); 44, CO_2 (4).

Из данных термического анализа следует, что характер кривой ТГ цитрата висмута-калия (рис. 4) может быть обусловлен удалением одной молекулы воды (эндотермический эффект при 135 °С) и последующим разрушением соединения с двумя экзоэффектами на кривой ДТА при 278 и 288 °С, связанных, по данным масс-спектрометрии, с выделением воды и CO_2 в результате разложения цитрат-ионов. Кристаллизационная вода выделяется из полученных образцов в широком диапазоне температур (50–180 °С). Разрушение цитрат-ионов в окислительной атмосфере начинается примерно с 220 °С. Потеря массы на первой стадии разложения, связанная с удалением воды (эндотермический эффект при 135 °С), составляет 4,6 % (рис. 5, а), что соответствует исходному составу $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 1,15\text{H}_2\text{O}$. Превышение содержания воды в соединении более 1,0 (одной молекуле H_2O в формуле соединения соответствует 4,0 мас. % H_2O) обусловлено, на наш взгляд, наличием адсорбционной воды. Следует отметить высокую подвижность воды в соединении. В случае высушивания при 100 °С в течение 60 мин и снятия термограммы изменение массы,

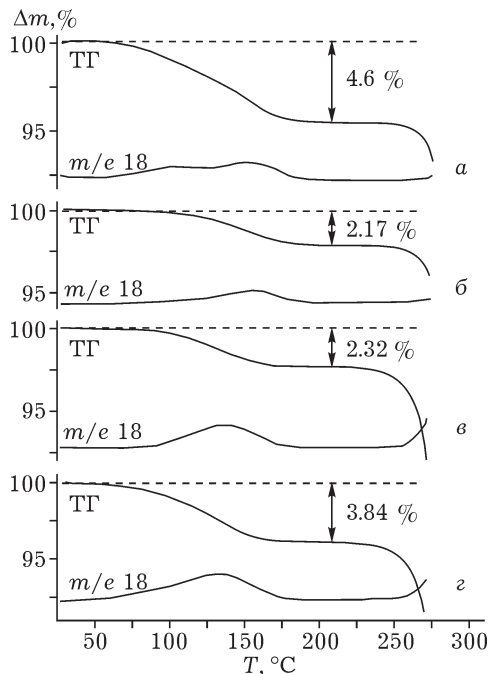


Рис. 5. Потери массы воды в зависимости от температуры в исходном образце (а), после его сушки при 100 °С (б) и после прокаливании при 200 °С с последующей выдержкой в течение 1 (в) и 8 (г) сут.

связанное с удалением воды, составляет 2,17 % (см. рис. 5, б). При выдерживании образца в течение 4 ч при 200 °С вода полностью удаляется, но при выдержке на воздухе в закрытом полиэтиленовом пакете изменение массы при снятии термограмм через 1 сут составляет 2,32 % (рис. 5, в), а через 8 сут – 3,84 % (см. рис. 5, г), что соответствует составу $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 0,97\text{H}_2\text{O}$. Необходимо отметить, что через 20 ч выдерживания тигля с прокаленным образцом на воздухе соединение содержит 4,0 мас. % воды.

С целью оптимизации процесса синтеза целевого продукта и снижения энергозатрат при его кристаллизации из раствора практический интерес представляет определение массового отношения водного раствора гидроксида калия к цитрату висмута. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что при обработке 100 г (0,251 моль) цитрата висмута 90 мл раствора КОН с концентрацией 2,8 моль/л, включая перемешивание в течение 30 мин при температуре процесса 22 °С и последующую сушку полученного пастообразного продукта при (70±10) °С, образуется $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В данном случае молярное

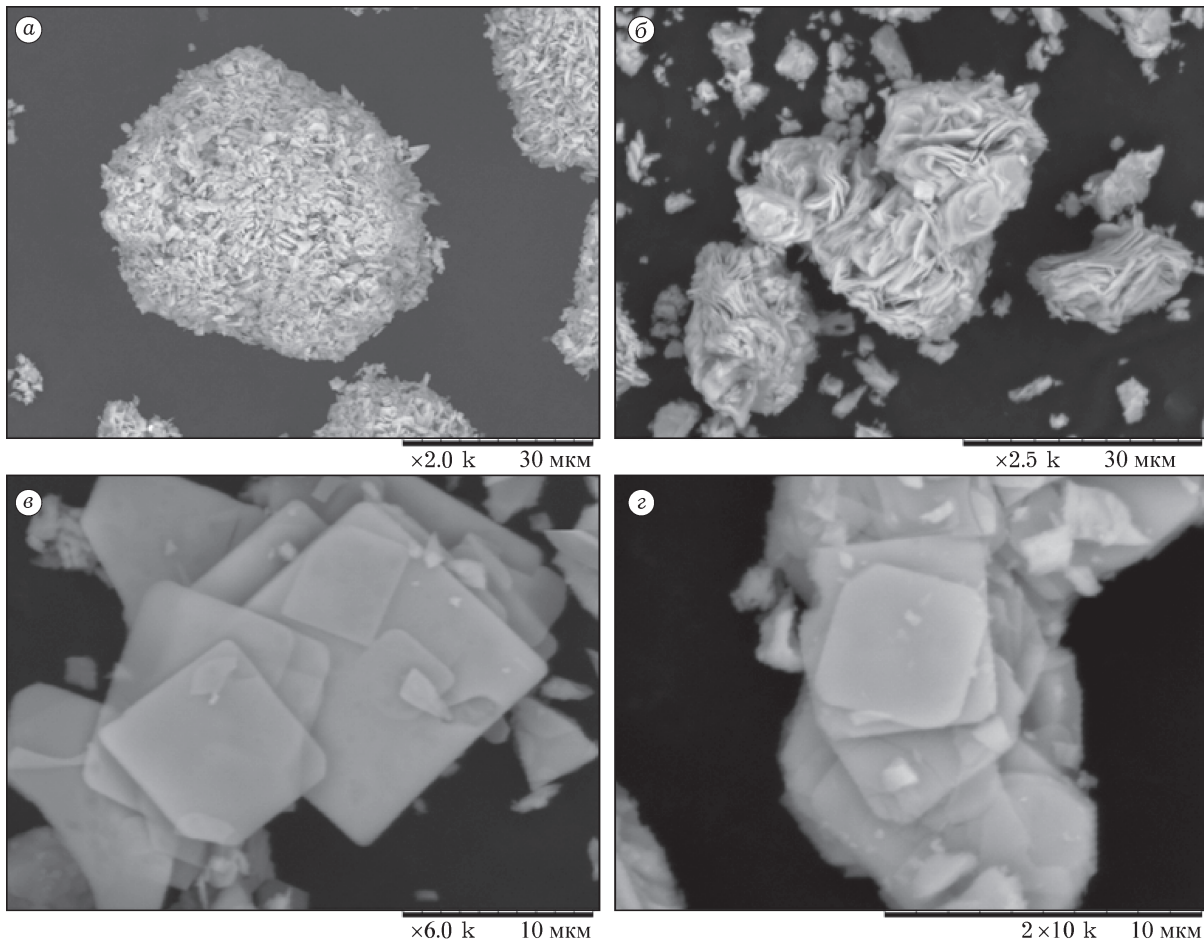


Рис. 6. Микрофотографии образцов исходного цитрата висмута (а) и моногидрата цитрата висмута-калия (б-г), полученного в результате обработки цитрата висмута раствором гидроксида калия (б), кристаллизации его из висмутсодержащего раствора (в) и после прокаливания продукта кристаллизации при 200 °С в течение 3 ч (г).

отношение висмут : калий, а также массовое отношение раствор гидроксида калия : цитрат висмута в системе равны 1.0. При массовом отношении гидроксид калия : цитрат висмута в системе менее 0.5 реакция взаимодействия протекает не полностью, и продукт содержит в качестве примеси непрореагировавший цитрат висмута, а при отношении более 2.0 большой объем получаемого раствора требует повышенных энергозатрат на его переработку кристаллизацией.

Результаты электронно-микроскопических исследований (рис. 6, а) свидетельствуют о том, что исходный цитрат висмута представляет собой агрегаты размером 10–50 мкм, состоящие из мелких кристаллов размером порядка 1–3 мкм. Образцы моногидрата цитрата висмута-калия, полученные в результате обработки водным раствором гидроксида ка-

лия цитрата висмута при молярном и массовом их отношении, равном 1.0, представляют собой агрегаты размером 3–30 мкм из пластинчатых кристаллов (см. рис. 6, б), а удельная поверхность продукта составляет 1.42 м²/г. В случае кристаллизации из раствора с концентрацией висмута 55 г/л в результате его упаривания цитрат висмута-калия представляет собой пластинчатые кристаллы квадратной формы с размером от 5 × 5 до 15 × 15 мкм и толщиной порядка 0.1–0.2 мкм (см. рис. 6, в), а удельная поверхность продукта равна 0.84 м²/г. При этом следует отметить, что в случае удаления воды из цитрата висмута-калия прокаливанием его при 200 °С в течение 3 ч с последующим охлаждением и выдержкой на воздухе в течение 10 сут морфология продукта сохраняется (см. рис. 6, г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что при обработке цитрата висмута раствором гидроксида калия могут быть получены растворы с концентрацией висмута 60 г/л. Показано, что используемый в медицине цитрат висмута-калия может быть получен в виде моногидрата состава $\text{KBiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ как в результате упаривания висмут-калий-цитратсодержащих растворов, так и при обработке водным раствором гидроксида калия цитрата висмута (III) при молярном и массовом их отношении, равном 1.0. В последнем случае степень извлечения висмута в продукт составляет не менее 99.9 %, поэтому необходима лишь сушка полученного пастообразного продукта при $(70 \pm 10)^\circ\text{C}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2008. 1206 с.
- 2 Briand G. G., Burford N. // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99, No. 9. P. 2601–2657.
- 3 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. *Химия висмутовых соединений и материалов*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
- 4 Herrmann W. A., Herdweck E., Pajdla L. // *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30, No. 12. P. 2579–2581.
- 5 Палкина К. К., Кувшинова Т. Б., Скориков В. М. // *Журн. неорган. химии*. 2005. Т. 50, № 9. С. 1461–1465.
- 6 Анцышкіна А. С., Садиков Г. Г., Кувшинова Т. Б., Скориков В. М., Сергиенко В. С. // *Журн. неорган. химии*. 2006. Т. 51, № 3. С. 423–434.
- 7 Юхин Ю. М., Афонина Л. И., Даминова Т. В., Данилова Л. Е. // *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73, Вып. 1. С. 11–15.
- 8 Эшворт М. Р. Ф. *Титриметрические методы анализа органических соединений*. Ч. 2, кн. 1–2: Методы косвенного титрования. М.: Химия, 1972. 1107 с.
- 9 Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
- 10 Vanhoyland G., Pagnaer J., D'Haen J., Mullens S., Mullens J. // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 166–171.
- 11 Deacon G. B., Phillips R. J. // *Coord. Chem. Rev.* 1980. Vol. 33, No. 3. P. 227–250.
- 12 Barrie P. J., Djuran M. I., Mazid M. A., McPartlin M., Sadler P. J., Scowen I. J. and Sun H. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. P. 2417–2422.
- 13 Asato E., Katsura K., Mikurija M., Fujii T., Reedijk J. // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34, No. 9. P. 2447–2454.