
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 542.65:66.093:661.887

Синтез оксохлорида висмута (III) высокой чистоты

М. Н. НОВОКРЕЩЕНОВА, Ю. М. ЮХИН, Б. Б. БОХОНОВ

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

(Поступила 28.02.05)

Аннотация

Методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и химического анализа исследован оксохлорид висмута (III) состава BiOCl , полученный при взаимодействии тригидрата нитрата оксогидроксовисмута (III) с раствором NH_4Cl . Показана целесообразность получения оксохлорида висмута (III) высокой чистоты из металлического висмута, предварительно окисляя последний кислородом воздуха. Образовавшийся Bi_2O_3 растворяют в азотной кислоте (1 : 1) и очищают висмут от примесных металлов путем его осаждения в виде тригидрата оксогидроксонитрата висмута (III) и обработкой полученного осадка растворами NH_4Cl или HCl при температуре процесса (60 ± 10) °С и мольном отношении хлорид-ионов к висмуту, равном 1.1.

ВВЕДЕНИЕ

Оксохлорид висмута (III) используется в медицине в качестве рентгеноконтрастного средства, в косметике – для придания перламутрового блеска губной помаде, лаку для ногтей и теням для глаз, в химической промышленности – в качестве катализатора при крекинге углеводородов. Имеются сведения об использовании BiOCl для получения светочувствительных фотографических слоев с бессеребряным проявлением изображений [1]. Обычно его синтезируют осаждением висмута из хлоридных растворов, полученных в результате растворения оксида в HCl с последующим разбавлением висмутосодержащего раствора водой (примерно в 10 раз) [2, 3]. Одним из основных требований, предъявляемым к данным материалам, является высокая чистота. Однако, как показано на примере переработки оксида висмута технической чистоты, осажденный из солянокислых растворов BiOCl со-

держит примеси основных сопутствующих металлов, таких как свинец и серебро [4]. В связи с этим разработка методов синтеза оксохлорида висмута повышенной чистоты приобретает актуальное значение.

Соединения висмута (III) обычно получают из металла марки Bi1 (не менее 97.7 % Bi) путем растворения его гранул в HNO_3 с концентрацией 9 моль/л и гидролитической очистки висмута от примесных металлов при pH 1.5–2.0 [5]. Недостатки этого способа: выделение в газовую фазу токсичных оксидов азота на стадии получения растворов нитрата висмута и низкая степень очистки соединений висмута от примесных металлов при осаждении из раствора. Показано [6], что предварительное окисление металлического висмута позволяет вдвое сократить расход HNO_3 и устранить выделение в атмосферу оксидов азота на стадии получения растворов нитрата висмута. Осаждение висмута из нитратных растворов в виде соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ позволяет эф-

фективно очищать его от примесных металлов [7]. Использование в качестве исходного соединения тригидрата оксогидроксонитрата висмута (III) (ОГНВ) позволило получать оксокарбонат и пентагидрат нитрата висмута (III) [8, 9] высокой чистоты по реакции взаимодействия ОГНВ с растворами $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и HNO_3 соответственно. В связи с этим для получения оксохлорида висмута высокой чистоты практический интерес представляет исследование взаимодействия тригидрата ОГНВ (III) с растворами NH_4Cl или HCl .

В настоящей работе представлены результаты исследований по взаимодействию тригидрата оксогидроксонитрата висмута (III) с водными растворами NH_4Cl с образованием оксохлорида висмута (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тригидрат оксогидроксонитрата висмута (III) состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (содержание висмута 72.28 %, нитрат-ионов – 17.38 %) получали добавлением раствора карбоната аммония ($C = 2.5$ моль/л) к азотнокислому раствору висмута (Bi 380 г/л, HNO_3 110 г/л) до получения кислотности раствора $\text{pH} \sim 0.9$. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Порошки ОГНВ массой 10 г ($5.72 \cdot 10^{-3}$ моль) обрабатывали при (20 ± 3) и $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ 100 мл водного раствора NH_4Cl различной концентрации в течение 3 ч. Осадки отфильтровывали с помощью вакуума, промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили на воздухе. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных продуктов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения, скорость вращения счетчика 2 град/мин. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и изменения массы (ТГ) исследуемых образцов снимали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Спектры поглощения в ИК-области ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре Specord 75-IR. Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным КВг. Электронно-микроскопические снимки полу-

чали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000FXII при ускоряющем напряжении 200 кВт. Определение макроколичеств висмута (III) в жидкой и твердой фазах проводили титрованием раствором комплексона III с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого. Микроколичества определяли фотоколориметрическим методом в присутствии иодида калия либо атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре “Сатурн 2М”. Продукты взаимодействия предварительно растворяли в HNO_3 (1 : 1). Концентрацию нитрат-ионов определяли вольтамперометрически на медном обновляемом электроде [10], хлорид-ионов – на серебряном электроде [11] после их перевода в раствор в результате предварительной обработки осадков раствором гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л при температуре $70\text{--}90^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тригидрат оксогидроксонитрата висмута (III) состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (кристаллическая структура моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$) состоит из нитрат-ионов, молекул воды и поликатионов, в которых две клеткоподобные груп-

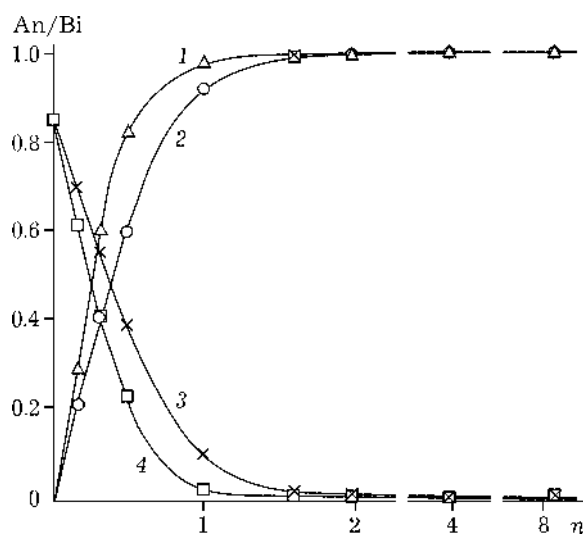


Рис. 1. Зависимость величины соотношения хлорид-ионов (1, 2), нитрат-ионов (3, 4) и висмута в осадке от n в системе ОГНВ – раствор NH_4Cl . Температура, $^\circ\text{C}$: 60 (1, 4), 23 (2, 3).

пы $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3]^{5+}$ соединены через центр симметрии двумя мостиковыми атомами кислорода [12].

Проведенные исследования по взаимодействию ОГНВ с водными растворами NH_4Cl показали (рис. 1), что с ростом концентрации хлорид-ионов в исследуемой системе величина мольного соотношения хлорид-ионов и висмута (n) в осадке возрастает (кривые 1, 2), а нитрат-ионов снижается (кривые 3, 4). При $n = 1.6$ величина мольного соотношения хлорид-ионов и висмута (III) в осадке равна 1.0. Из рис. 1 видно, что повышение температуры процесса (60°C) способствует переводу ОГНВ в ок-

сохлорид и при $n = 1.1$ наблюдается практически полный его перевод в оксохлорид.

Согласно рентгенографическим данным (рис. 2), с ростом концентрации хлорид-ионов в растворе при температуре процесса, равной 23°C , интенсивность дифракционных максимумов $d = 13.60, 7.50, 6.73, 4.50, 3.83, 3.29, 2.67$ и 2.12 \AA (кривая 1), характерных для соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, резко снижается. На дифрактограммах появляются максимумы с $d = 7.35, 3.68, 3.44, 2.75, 2.67, 2.20, 1.94, 1.69$ и 1.57 \AA , соответствующие соединению состава BiOCl [13] (кристаллическая структура тетрагональная, пространственная группа $P4/nmn$). В данном соединении каждый атом висмута координирован с четырьмя атомами кислорода и четырьмя атомами хлора с расстояниями, равными 2.316 и 3.059 \AA соответственно, так, что образует декаэдр [14].

Согласно полученным данным, осадок, синтезированный при $n = 0.5$ и температуре процесса 23°C (см. рис. 2, кривая 2), представляет собой смесь этих двух соединений. При $n = 0.5$ и температуре 60°C на дифрактограмме продукта наряду с дифракционными максимумами, соответствующими оксохлориду висмута, появляются максимумы с $d = 8.62, 2.85$ и 2.57 \AA (см. рис. 2, кривая 3), соответствующие, как показано в работе [15], соединению состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_2(\text{NO}_3)$. При $n = 1.6$ (см. рис. 2, кривые 4, 5) при температурах 23 и 60°C происходит полное замещение нитрат-ионов с образованием оксохлорида висмута (III).

Данные ДТА и ТГ образцов ОГНВ, а также оксохлоридов висмута на воздухе, полученных при температуре 60°C и n , равных 0.6 и 1.1 (рис. 3), свидетельствуют о протекании ряда последовательных эндотермических стадий. Термограмма ОГНВ (см. рис. 3, а) в целом аналогична приведенной в работе [16]. Как показано, эндоэффекты при $125, 180$ и 220°C обусловлены последовательным отщеплением трех молекул воды. Затем, после удаления одной молекулы воды из внутренней сферы комплекса (эндоэффект при 270°C) начинается процесс дегидроксилирования, а следующие пять эндоэффектов (при $330, 375,$

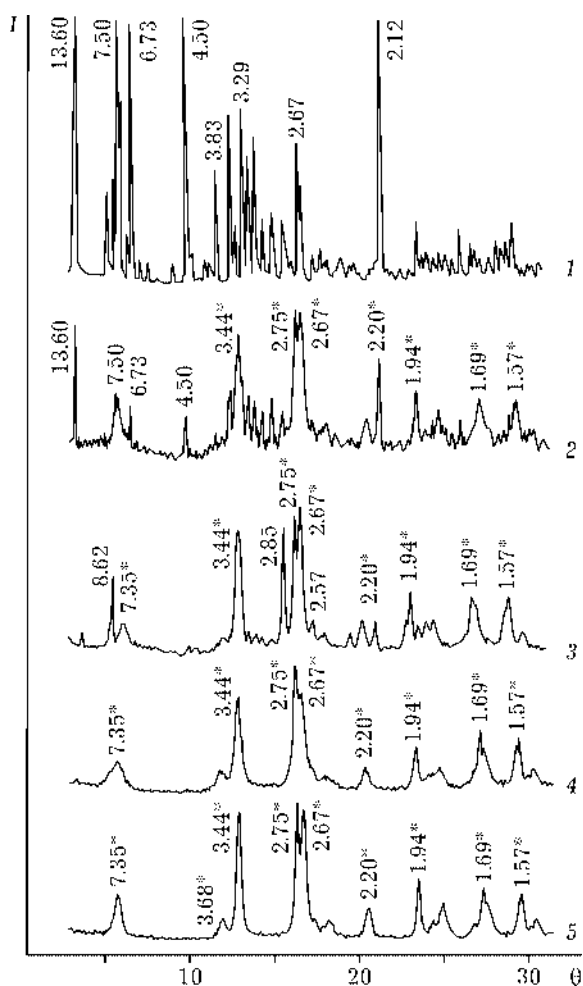


Рис. 2. Дифрактограммы оксогидроксонитрата висмута (1) и продуктов, полученных обработкой его раствором NH_4Cl при n , равных 0.6 (2, 3) и 1.6 (4, 5). Температура, $^\circ\text{C}$: 23 (2, 4), 60 (3, 5).

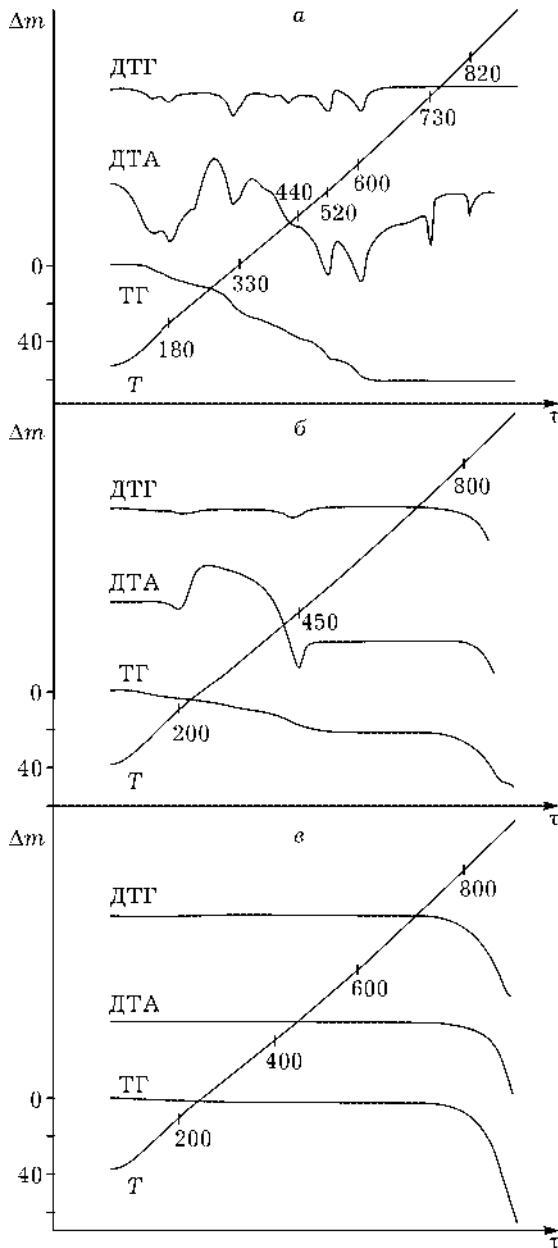


Рис. 3. Термограммы оксогидроксонитрата висмута (а) и продуктов, полученных обработкой его раствором NH_4Cl при n , равных 0.6 (б) и 1.1 (в), и температуре 60°C . Масса образца 300 мг.

440, 520 и 600°C) связаны с его завершением, разрушением пяти нитрат-ионов и образованием фазы Bi_2O_3 . Эндотермический эффект при 730°C связан с полиморфным превращением $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а эндотермический эффект при 824°C соответствует плавлению оксида висмута (III) [17]. Сравнительный анализ кривых ТГ образцов показал, что оксохлорид висмута, полученный при $n = 1.1$ (см. рис. 3, в), устойчив в широкой области температур. При нагревании BiOCl потери

массы начинаются только при температуре выше 700°C , что обусловлено возгонкой продукта разложения в виде хлорида висмута. Из рис. 3, б также следует, что продукт, полученный при $n = 0.6$, представляет собой смесь ОГНВ и оксохлорида висмута.

Анализ ИК-спектров поглощения, представленных на рис. 4, также позволяет проследить постепенный переход исходного ОГНВ в оксохлорид с ростом концентрации NH_4Cl в растворе. В спектре $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 4, кривая 1) в области $1400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ имеются полосы, характерные для нитрат-ионов с симметрией не выше C_{2v} [18]: ν_1 (1040 и 1030 cm^{-1}), запрещенные в ИК-спектре свободного иона NO_3^- (D_{3h}), ν_2 (810 cm^{-1}), ν_4 (725 cm^{-1}) и очень интенсивная полоса с несколькими максимумами в интервале $1420\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$, отвечающая валентному асимметричному колебанию ν_3 свободного нитрат-иона. Широкую диффузную полосу поглощения ниже 3600 cm^{-1} следует отнести к валентным колебаниям кристаллизационной воды и OH^- -групп, участвующих в прочных водородных связях. Деформационным колебаниям молекул кристаллизационной воды соответствует

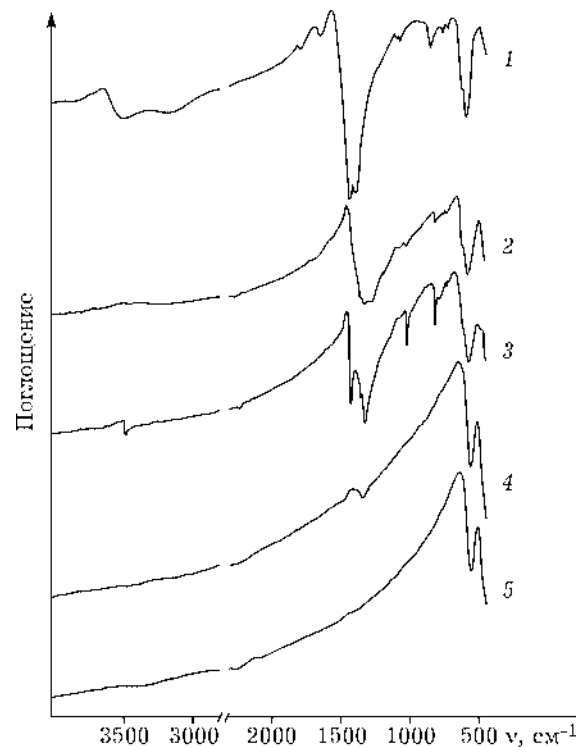


Рис. 4. ИК-спектры поглощения оксогидроксонитрата висмута (1) и продуктов, полученных обработкой его раствором NH_4Cl при n , равных 0.5 (2, 3) и 1.1 (4, 5). Температура, $^\circ\text{C}$: 23 (2), 60 (3, 4).

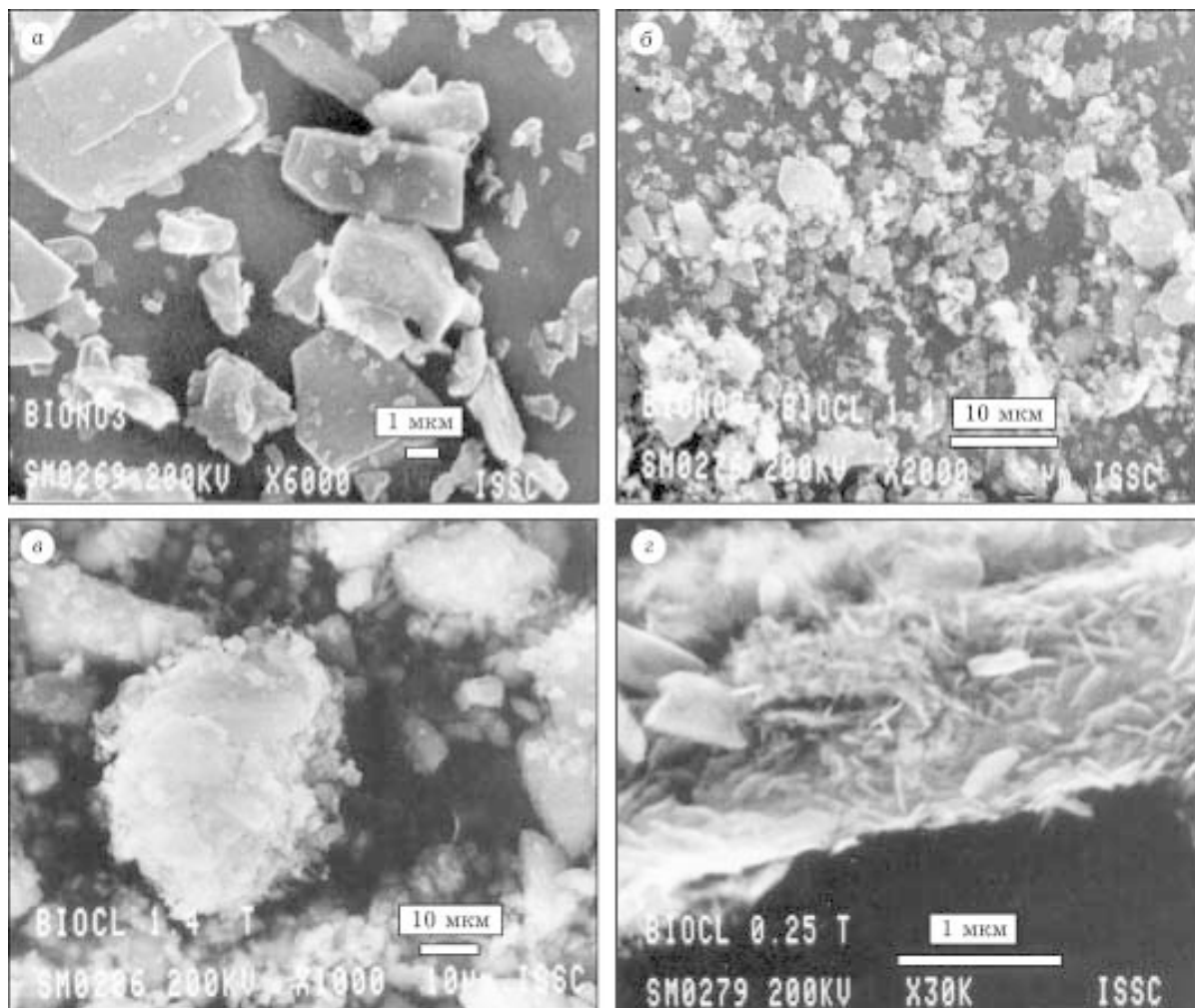


Рис. 5. Микрофотографии оксогидроксонитрата (а), оксохлорида висмута (III) (б, е) и их смеси (з), полученных при его обработке растворами NH_4Cl при n , равных 1.4 (б, е) и 0.25 (з). Температура, °С: 23 (б), 60 (е, з).

полоса при 1620 см^{-1} . Интенсивная полоса с максимумами при 600 и 565 см^{-1} может быть отнесена к веерным колебаниям молекул воды [19]. Для спектров, представленных на рис. 4, кривые 2 и 3, характерно уменьшение интенсивности полос, относящихся к поглощению нитрат-ионов. Однако в случае проведения процесса при температуре 60 °C на начальной стадии взаимодействия при $n = 0.25$ (см. рис. 4, кривая 3) наблюдается уширение полосы $\nu_3(E)$ в области $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ и ее значительное расщепление ($\Delta\nu_3(E) > 100\text{ см}^{-1}$), а это позволяет предположить, что в этом случае часть нитрат-ионов координируется атомом висмута. Большая интенсивность полосы колебания $\nu_1(A_1)$ в данном соединении также является еще одним подтверждением координации нитрат-ионов в поле центрального атома. Согласно данным работы [15], это соединение получали после трехкратной обра-

ботки ОГНВ водой при 70 °C и его состав описан как $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$.

В ИК-спектре оксохлорида висмута, полученного в результате взаимодействия ОГНВ с раствором NH_4Cl при $n = 1.1$ (см. рис. 4, кривые 4 и 5), имеется одна полоса, соответствующая валентным симметричным колебаниям Bi-O -связи (515 см^{-1}) A_{2u} -типа. Следует, однако, отметить, что в ИК-спектре продукта, полученного обработкой ОГНВ раствором NH_4Cl при 23 °C (см. рис. 4, кривая 4), в отличие от проведения процесса при 60 °C имеется слабая полоса поглощения в области 1380 см^{-1} , свидетельствующая о неполном превращении ОГНВ в оксохлорид.

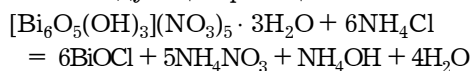
На электронно-микроскопических снимках (рис. 5) видно, что исходный ОГНВ представляет собой достаточно крупные кристаллы с признаками блочного строения, с размерами в базисной плоскости $30\text{--}60\text{ мкм}$, а по толщине

~10 мкм (рис. 5, а). Блоки представляют собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 3–20 мкм, а по толщине порядка 1–3 мкм. Обработка ОГНВ раствором NH_4Cl приводит к расщеплению кристаллов с образованием оксохлорида висмута, представляющего собой агрегаты, состоящие из мелких пластинчатых кристаллов микронных размеров. Размер агрегатов зависит от температуры процесса и составляет 1–5 мкм в случае проведения процесса при температуре 23 °С и 10–50 мкм – при 60 °С. Из рис. 5, з следует, что на начальной стадии взаимодействия ОГНВ с раствором NH_4Cl ($n = 0.25$) на его поверхности образуются мелкие пластинчатые кристаллы оксохлорида.

В работе [18] исследована растворимость оксохлорида и оксонитрата висмута в растворах хлорной и азотной кислот. Показано, что константы равновесия реакций

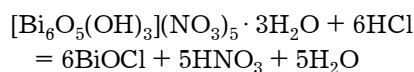


где $\text{An}^- - \text{Cl}^-$ и NO_3^- , равны $1.9 \cdot 10^{-7}$ и $1.2 \cdot 10^{-2}$ соответственно, а это свидетельствует о лучшей растворимости оксонитрата висмута. Действительно, при его обработке водой в зависимости от температуры процесса (23 и 60 °С) концентрация висмута в растворе составляет 1.09 и 0.044 г/л соответственно, а в случае оксохлорида при данных температурах она в обоих случаях не превышает 0.001 г/л. Таким образом, взаимодействие ОГНВ с хлоридсодержащими растворами может быть представлено следующим образом. При обработке ОГНВ водным раствором NH_4Cl идет его растворение с образованием в растворе ионов висмута, которые, взаимодействуя с хлорид-ионами, образуют осадок оксохлорида. Процесс обменного разложения ОГНВ с образованием оксохлорида висмута может быть описана следующей реакцией:



Наряду с NH_4Cl для обработки ОГНВ с целью получения оксохлорида могут быть использованы и растворы HCl . Проведенное сравнение использования данных растворов при $n = 1.1$ и температуре процесса 60 °С показало, что степень извлечения висмута в оксохлорид при его обработке раствором NH_4Cl составляет 99.99 %, а в случае HCl – 99.94 %.

Таким образом, для количественного перевода ОГНВ в оксохлорид висмута могут быть использованы и растворы HCl . В данном случае не требуется очистка продукта от ионов аммония. Концентрация висмута в маточном растворе в зависимости от температуры процесса (23 и 60 °С) составляет 0.013 и 0.042 г/л соответственно, а реакция взаимодействия может быть представлена как



Проведенные исследования по взаимодействию тригидрата оксогидроксонитрата висмута (III) с растворами NH_4Cl или HCl , а также полученные ранее данные по гидролитической очистке висмута от примесных металлов при осаждении из азотнокислых растворов позволили предложить следующую схему синтеза оксохлорида висмута (III) высокой чистоты из металла марки Вил (обычно используемого в качестве исходного сырья при получении соединений висмута). Металлический висмут состава, %: Bi 98.5, Pb 1.20, Cu $9.5 \cdot 10^{-3}$, Ag $5.6 \cdot 10^{-2}$, Fe $6.2 \cdot 10^{-3}$, Zn $6.4 \cdot 10^{-4}$, Cd $3.0 \cdot 10^{-3}$ – плавил при температуре 350 °С и при перемешивании добавляли в расплав 20 % оксида висмута из предыдущей стадии окисления металлического висмута. Повышали температуру до 600 °С и перемешивали порошок в течение 4 ч. Полученный оксид висмута растворяли в растворе 6 М HNO_3 . Висмут осаждали из раствора, содержащего 380 г/л Bi и 110 г/л свободной HNO_3 путем добавления к нему при перемешивании раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с концентрацией 2.5 моль/л при температуре 60 °С. Маточный раствор отделяли декантацией, промывали осадок при перемешивании дистиллированной водой и обрабатывали его при перемешивании водным раствором HCl при температуре 60 °С и $n = 1.1$ в течение 2 ч. Концентрация висмута в маточном растворе составляла 0.038 г/л. Осадок двукратно промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 100 °С. Полученный в результате укрупненных испытаний оксохлорид висмута (III) содержал, %: Bi 37.1, Pb $1.0 \cdot 10^{-4}$, Cu $3 \cdot 10^{-6}$, Ag $5 \cdot 10^{-6}$, Fe $1 \cdot 10^{-4}$, Zn $1 \cdot 10^{-5}$, Cd $1 \cdot 10^{-5}$, нитрат-ионы – менее $5 \cdot 10^{-3}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтез оксохлорида висмута (III) высокой чистоты из металлического висмута целесообразно осуществлять следующим образом: предварительно окислять металлический висмут кислородом воздуха, очищать висмут от примесных металлов путем его осаждения из нитратных растворов в виде тригидрата оксогидроксонитрата висмута (III) и переводить его в оксохлорид при обработке водным раствором HCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ю. М. Юхин, Ю. И. Михайлов, Химия висмутовых соединений и материалов, Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2001.
- 2 Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т., Под ред. Г. Брауэра, Мир, Москва, 1985, т. 2.
- 3 Н. Г. Ключников, Неорганический синтез, Просвещение, Москва, 1988.
- 4 Ю. М. Юхин, И. А. Ворсина, Л. Е. Данилова, *Журн. неорганической химии*, 40, 2 (1995) 229.
- 5 Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические вещества, Химия, Москва, 1974.
- 6 Ю. М. Юхин, Т. В. Даминова, В. И. Смирнов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 745.
- 7 Ю. М. Юхин, Ю. И. Михайлов, Л. И. Афонина, О. И. Подкопаев, *Высокочистые вещества*, 4 (1996) 62.
- 8 Ю. М. Юхин, Л. И. Афонина, Т. И. Лимасова и др., *Сиб. хим. журн.*, 2 (1993) 58.
- 9 Ю. М. Юхин, Т. В. Даминова, Л. И. Афонина, Л. Е. Данилова, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 747.
- 10 Ю. Б. Клетеник, В. А. Тарасов, Р. Ю. Бек, *Журн. аналитической химии*, 42, 5 (1987) 891.
- 11 Т. П. Александрова, Ю. Б. Клетеник, Там же, 49, 6 (1994) 615.
- 12 F. Lazarini, *Acta Crystallogr.*, 34, 11 (1978) 3169.
- 13 Powder Diffraction file. J.C.P.D.S. USA, Pennsylvania, 1985.
- 14 K. G. Keramidas, G. P. Voutsas, P. I. Rentzeperis, *Z. Kristallogr.*, 205, 1 (1993) 35.
- 15 Л. И. Афонина, Синтез соединений висмута высокой чистоты с использованием реакций твердое – раствор: Дис. – канд хим наук, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 2002.
- 16 Ю. И. Михайлов, Ю. М. Юхин, В. Н. Щербина, В. А. Логвиненко, *Журн. неорганической химии*, 36 (1991) 1913.
- 17 G. Gatow, D. Schtuzze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 328, 1–2 (1964) 44.
- 18 К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Мир, Москва, 1966.
- 19 Т. Г. Баличева, О. А. Лобанева, Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1983.
- 20 В. П. Васильев, Н. К. Гречина, *Журн. неорганической химии*, 12, 5 (1967) 1372.