

УДК 542.65:66.093:661.887

DOI: 10.15372/ChUR20160214

Получение высокочистого цитрата висмута с использованием твердого оксогидроксонитрата

Е. С. НАЙДЕНКО^{1,2}, А. А. АРТАМОНОВА^{1,2}, А. С. ДАМИНОВ³, Ю. М. ЮХИН¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: naydenko@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный технический университет, проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)³ЗАО УК “Завод редких металлов”, ул. Тельмана, 18, с. Барышево, Новосибирский район, Новосибирская обл. 630554 (Россия)

Аннотация

Методами рентгенофазового и химического анализа, электронной микроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии исследовано взаимодействие твердых оксогидроксонитратов висмута составов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH}_3)](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) с водными растворами лимонной кислоты. Определены условия образования цитрата висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Ключевые слова: оксогидроксонитрат висмута, цитрат висмута, получение

ВВЕДЕНИЕ

Цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ широко используется в микробиологии для приготовления питательных сред и в медицине для получения противоязвенных препаратов типа Де-Нол (Astellas Pharma Europe B.V., Нидерланды) [1]. Известны различные способы получения цитрата висмута: 1) путем растворения оксида висмута в смеси молочной и уксусной кислот, добавления к полученному раствору лимонной кислоты и последующего отделения, промывки и сушки полученного осадка [2]; 2) путем растворения основного нитрата висмута в азотной кислоте, а лимонной кислоты в воде и последующей нейтрализации аммиаком, добавления в полученный раствор цитрата аммония раствора нитрата висмута, нагревания осадка вместе с раствором на паровой бане, фильтрации, промывки осадка дистиллированной водой и сушки при температуре не выше 40 °С [3]; 3) из ме-

таллического висмута путем предварительного осаждения из азотнокислого раствора нитрата висмута, его перевода в гидроксид обработкой раствором аммиака, последующего кипячения гидроксида с раствором лимонной кислоты, разбавления раствора водой, отделения осадка цитрата висмута фильтрацией, промывки его водой и сушки при комнатной температуре [4]; 4) путем осаждения из азотнокислого раствора при pH 0–0.75 и температуре 50–90 °С за счет добавления раствора лимонной кислоты при молярном отношении цитрат-ионов к висмуту, равном (1.0–1.5) : 1, промывки осадка водой и сушки продукта при температуре 60–200 °С [5]. Перечисленные способы имеют ряд технологических недостатков и характеризуются низкой степенью очистки продукта от основных сопутствующих металлов.

При осаждении висмута из азотнокислых растворов разбавлением водой или добавлением щелочных реагентов (гидроксидов или карбонатов натрия и аммония) в зависимости

от pH среды и температуры процесса образуются оксогидроксонитраты следующих составов: $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH}_3)](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)$, $[\text{Bi}_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_{3.5}]_2(\text{NO}_3)_{11}$ [6–12]. По содержанию примесных металлов эти соединения являются высокочистыми продуктами гидролитической переработки, благодаря чему могут быть рекомендованы к использованию в качестве прекурсоров в синтезе соединений висмута высокой чистоты [1], в том числе для фармацевтической промышленности.

В настоящей работе исследован процесс синтеза цитрата висмута по обменной реакции: твердый оксогидроксонитрат висмута – раствор лимонной кислоты, где в качестве исходного твердого компонента использовали оксогидроксонитраты висмута (ОГНВ) составов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH}_3)](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие в системе оксогидроксонитрат висмута – водный раствор лимонной кислоты исследовали при следующих условиях: навеска ОГНВ 10 г, молярное отношение $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Bi}^{3+}] = 1.15$. Водный раствор лимонной кислоты (2.5 моль/л) готовили из реактива квалификации “х. ч.”. Исходный водный раствор готовили следующим образом: к раствору лимонной кислоты добавляли необходимое количество азотной кислоты и доводили общий объем раствора до 20 или 100 мл. В первом случае раствор содержал 15.6 мл лимонной кислоты и 4 мл дистиллированной воды, а во втором – 15.6 мл лимонной кислоты, 3.0 мл раствора азотной кислоты (6 моль/л) и 81.4 мл воды; отношение жидкого к твердому (Ж/Т) составляло 2.3 и 10.4 (по массе) соответственно. Синтез вели при перемешивании с использованием верхнеприводной мешалки RW 11 basic (ИКА, Германия). Исследовали временной диапазон 0.25–6 ч, температуры процесса (22 ± 2) и (70 ± 2) °С. Осадки, полученные в результате обработки ОГНВ раствором лимонной кислоты, отделяли от маточного раствора фильтрацией, промывали дистиллированной водой и сушили на воз-

духе. Твердые продукты реакции исследовали с использованием методов рентгенофазового (РФА), химического анализа, электронной микроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение), скорость вращения счетчика 0.5 град/мин, $I = 1000$. Содержание висмута в растворах и осадках определяли фотоколориметрическим методом с использованием KI на приборе КФК-2; продукты взаимодействия предварительно растворяли в азотной кислоте (1 : 1). Содержание анионов лимонной и азотной кислот в твердых продуктах реакций определяли после их перевода в раствор путем предварительной обработки осадков раствором 2 М NaOH при 70–90 °С. Для определения

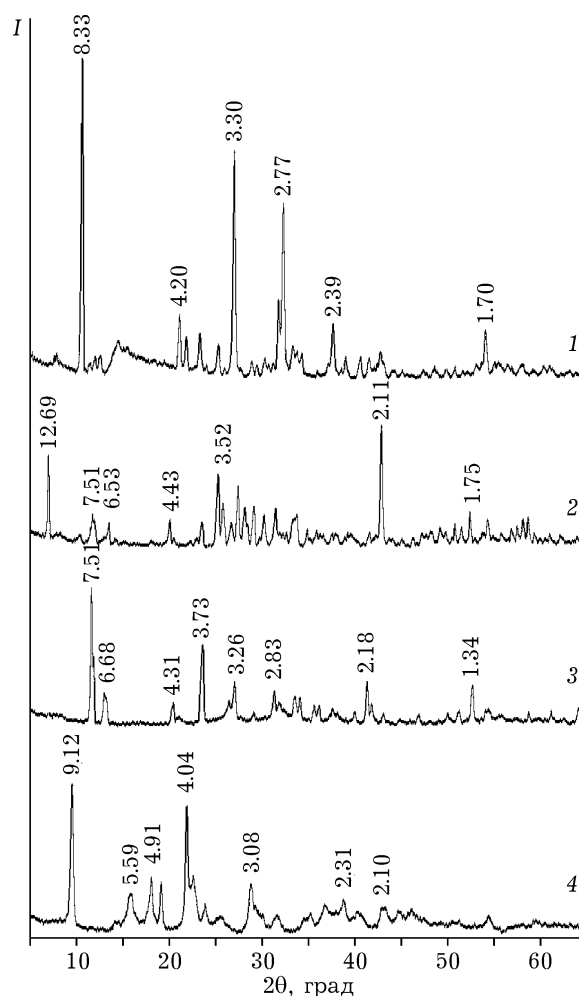


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ОГНВ: $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH}_3)](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) и цитрата висмута $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (4).

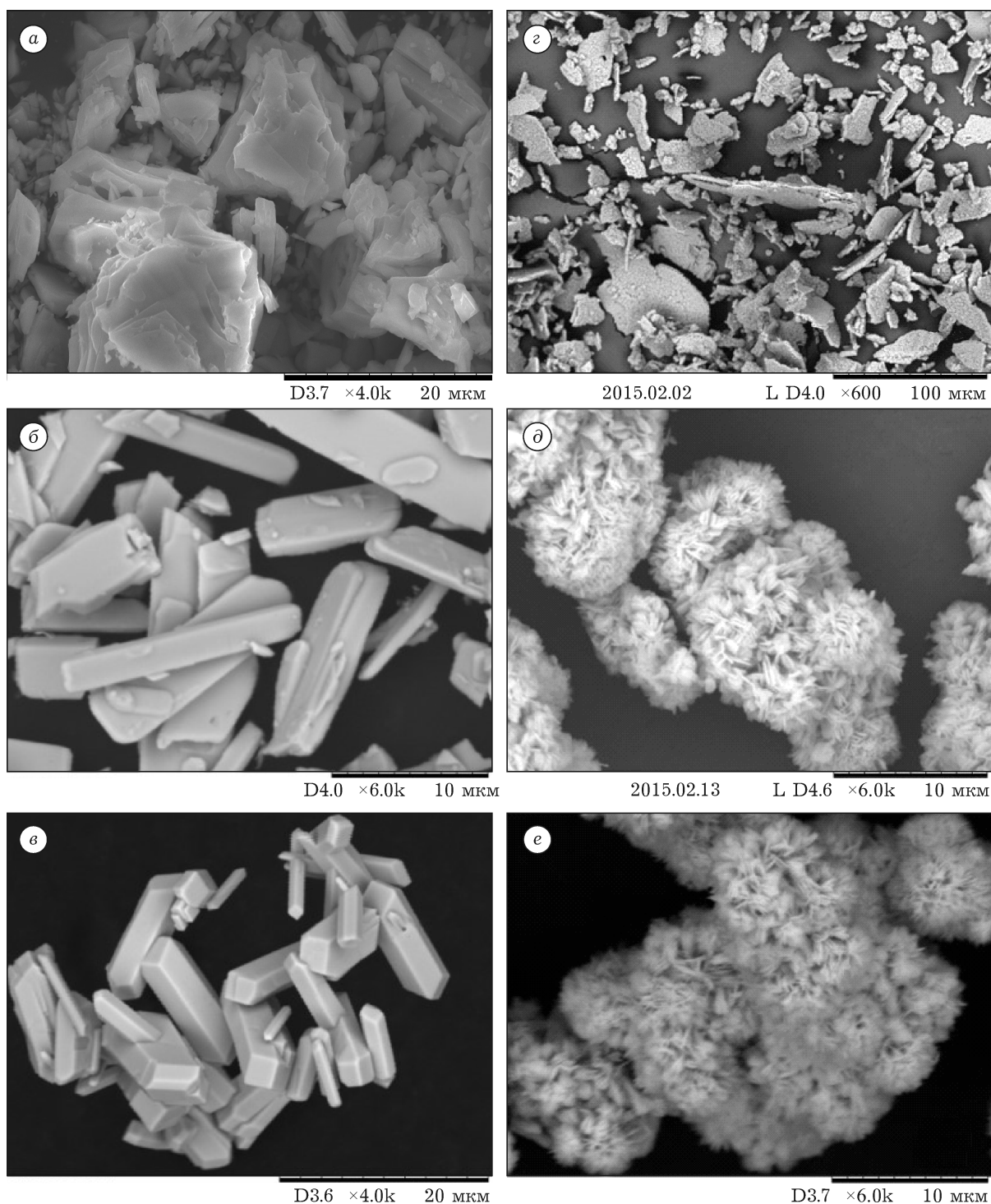


Рис. 2. Микрофотографии образцов ОГНВ $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а), $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б) и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в) и полученных из них цитратов висмута (г-е) соответственно.

концентрации нитрат-ионов использовали колориметрический метод с салицилатом натрия, содержание цитрат-ионов определяли методом перманганатометрического титрования [13]. Измерение значений pH растворов осуществляли с помощью pH-метра ОР-264/1

(Венгрия), используя стеклянный или обновляемый твердый электрод. Электронно-микроскопические снимки получали с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 (Япония). Количественный анализ на примесные металлы осуще-

ствлялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали проведенные ранее исследования, скорость реакции образования цитрата висмута в азотнокислых растворах повышается с ростом концентрации цитрат-ионов [5]. В этой связи взаимодействие оксогидроксонитрата висмута с раствором лимонной кислоты изучено при молярном отношении цитрат-ионов к висмуту, равном 1.15.

На рис. 1 и 2 приведены дифрактограммы и микрофотографии ОГНВ составов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Видно, что они имеют разное строение и морфологию. Для ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, а) характерно слоистое строение (плотные упаковки наноразмерных слоев), что способствует захвату большого количества маточного раствора, содержащего примесные металлы, и, как следствие, снижает чистоту продукта. ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, б) представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы длиной 10–40 мкм, шириной 2–5 мкм и толщиной 0.5–1 мкм, а ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, в) – это легкофильтруемый кристаллический осадок, благодаря чему его можно эффективно отделять от раствора, содержащего примесные металлы. Морфологически это хорошо окристаллизованные сростки короткопризматических кристаллов с максимальным размером единичного кристалла в базисной плоскости 2–10 мкм, а по толщине 1–3 мкм.

В опытах по получению цитрата висмута с использованием обменной реакции твердый ОГНВ – раствор лимонной кислоты при массовом отношении Ж/Т = 10.4 установлено, что без дополнительного введения азотной кислоты в систему процесс обмена идет медленно, и даже при повышении температуры процесса до 70 °С количественного выхода цитрата висмута даже через 4 ч после начала реакции достичь не удастся. При добавлении различных количеств кислоты в систему

при комнатной температуре процесс обмена быстрее всего реализуется при равновесном значении pH 0.5–0.6, что соответствует добавлению 0.5 М азотной кислоты. Цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ образуется через 1 ч после начала реакции. Повышение температуры процесса в этих условиях приводит к резкому увеличению скорости обмена и при температурах 50 и 70 °С, по данным РФА, конечный продукт образуется уже через 15 мин после начала реакции. При этом остаточное содержание висмута в растворе составляет примерно 5 г/л.

Исследование взаимодействия ОГНВ с раствором лимонной кислоты при молярном отношении цитрат-ионов к висмуту, равном 1.15, при добавлении в систему 0.25 М азотной кислоты и температуре (22 ± 2) °С показало, что, согласно данным РФА, через 30 мин после начала процесса осадки представляют собой двухфазные смеси исходных ОГНВ и цитрата висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в различных соотношениях, а конечные продукты обмена – цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ с характерными дифракционными максимумами ($d/n = 9.12, 5.59, 4.04, 3.08, 2.10$ Å). Молярное отношение цитрат-ионов к висмуту в монофазных образцах равно 1.0, что соответствует цитрату висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Содержание нитрат-ионов в твердых продуктах, полученных в результате взаимодей-

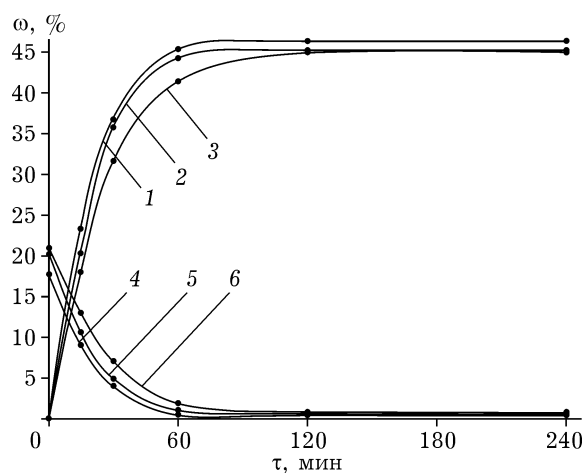
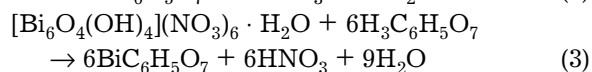
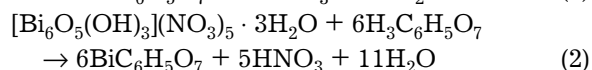
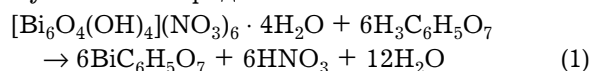


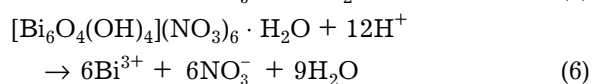
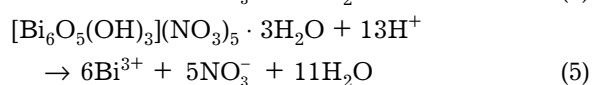
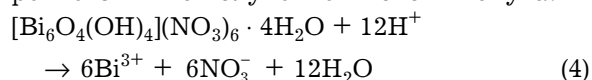
Рис. 3. Зависимость содержания в осадке ω цитрат- (1–3) и нитрат-ионов (4–6) от времени проведения процесса τ при Ж/Т = 10.4. Составы ОГНВ: 1, 4 – $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 2, 5 – $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3, 6 – $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ствия в течение 1 ч, при использовании в качестве прекурсора $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составляет 0.42, в случае $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0.96 %, а с $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 1.82 % (рис. 3). Степень превращения ОГНВ в $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ достигает 97.64, 95.3 и 91.32 % соответственно. Осадки, полученные при продолжительности процесса 2 ч и больше, во всех случаях представлены монофазным цитратом висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Содержание нитрат-ионов в цитрате висмута, полученном из ОГНВ составов $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, после водной промывки не превышает 0.20, 0.3 и 1.0 % соответственно.

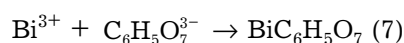
Реакции обменного разложения ОГНВ составов **I**, **II** и **III** с образованием цитрата висмута можно представить как



Исходя из изложенных выше результатов по взаимодействию ОГНВ с раствором лимонной кислоты и данных по растворимости ОГНВ и цитрата висмута, можно предположить следующий механизм реакции обменного разложения. Сначала происходит растворение ОГНВ с получением ионов висмута:



и дальнейшее их взаимодействие с цитрат-ионами в растворе с образованием менее растворимого цитрата висмута:



Анализ твердых продуктов взаимодействия ОГНВ с раствором лимонной кислоты показал (см. рис. 3), что содержание нитрат-ионов в осадке постепенно снижается, а цитрат-ионов – увеличивается. Наименьшее содержание нитрат-ионов и наибольшее цитрат-ионов наблюдается в случае ОГНВ состава

$[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, это обусловлено лучшей его растворимостью в воде по сравнению с ОГНВ двух других составов. При времени взаимодействия 1 ч и массовом отношении Ж/Т, равном 10.4, получены осадки с содержанием нитрат-ионов не более 0.42 %, а после промывки их водой – 0.2 %.

Электронно-микроскопические исследования показали (см. рис. 2, *г-е*), что морфология продуктов взаимодействия ОГНВ с раствором лимонной кислоты зависит от морфологии исходных веществ (см. рис. 2, *а-в*). Цитрат висмута, полученный из ОГНВ составов $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, *д*) и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, *е*), представляет собой агрегаты размерами 10–15 мкм, сложенные чешуйчатыми частицами с размером порядка 1–3 мкм. В то же время продукт, полученный из $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, *з*), сохраняет морфологию исходного ОГНВ – его слоистое строение. Данный фактор значительно затрудняет получение целевого продукта при использовании в качестве прекурсора ОГНВ состава (**I**), так как время фильтрации увеличивается в несколько раз. По-видимому, морфология частиц исходного ОГНВ сохраняется за счет реакции обменного разложения на поверхности частиц в начале процесса образуется слой практически нерастворимого цитрата висмута, а затем реакция проходит в объеме. На наш взгляд, в медицине целесообразно использовать цитраты висмута – продукты синтеза из ОГНВ составов $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, удельная поверхность которых равна 2.49 и 1.79 м²/г соответственно.

Исследование методом атомно-эмиссионной спектроскопии образцов цитрата висмута, полученных в результате взаимодействия ОГНВ составов (**II**) и (**III**), показало, что содержание примесных металлов в них не превышает, %: Fe $2 \cdot 10^{-4}$, Cd $1 \cdot 10^{-6}$, мышьяка – $1 \cdot 10^{-4}$, никеля – $1 \cdot 10^{-5}$, свинца – $7 \cdot 10^{-4}$, серебра – $9 \cdot 10^{-5}$, сурьмы – $1 \cdot 10^{-4}$, цинка – $1 \cdot 10^{-5}$.

Таким образом, предпочтительный способ получения цитрата висмута – взаимодействие ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с раствором лимонной кислоты при молярном отношении цитрат-ионов к висмуту, равном 1.15, добавлении в систему 0.25 М азотной кислоты, температуре процесса $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ и

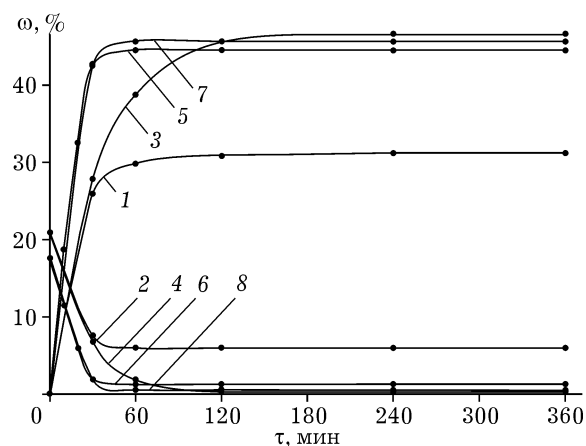


Рис. 4. Зависимость содержания в осадке ω цитрат-ионов (1, 3, 5, 7) и нитрат-ионов (2, 4, 6, 8) от времени проведения процесса τ при $\text{Ж/Т} = 2.3$. Составы ОГНВ: 1–4 – $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 5–8 – $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Температура, $^{\circ}\text{C}$: (22 ± 2) (1, 2, 5, 6), (70 ± 2) (3, 4, 7, 8).

массовом отношении Ж/Т , равном 10.4. В случае использования оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для достижения степени превращения ОГНВ в цитрат висмута $>95\%$ необходимо двукратное увеличение продолжительности процесса. Цитрат висмута, полученный по реакции обменного разложения из ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, как показано ранее, сохраняет морфологию прекурсора, а это значительно усложняет процесс получения, поскольку отстаивание растворов, фильтрация и сушка осадка протекают почти в пять раз дольше, чем в предыдущем случае. При взаимодействии ОГНВ данных составов с раствором лимонной кислоты при температуре $(22 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ без дополнительного введения азотной кислоты в систему выход цитрата висмута не превышает 50% даже через 6 ч после начала процесса.

С целью интенсификации процесса получения цитрата висмута из ОГНВ путем их обработки водным раствором лимонной кислоты определены оптимальные условия синтеза: температура и массовое отношение Ж/Т .

Установлено, что в случае взаимодействия ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с раствором лимонной кислоты при температуре $(22 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ и отношении $\text{Ж/Т} = 2.3$ (рис. 4, кривые 1, 2) процесс обмена продолжительный, и даже через 6 ч осадок содержит порядка 6% нитрат-ионов.

При повышении температуры процесса до $(70 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ и отношении $\text{Ж/Т} = 2.3$ цитрат висмута без примеси ОГНВ образуется через 2 ч после начала проведения процесса, судя по данным РФА и химического анализа осадков (см. рис. 4, кривые 3, 4).

При взаимодействии ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с раствором лимонной кислоты при температуре $(22 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ и отношении $\text{Ж/Т} = 2.3$ процесс обмена нитрат-ионов на цитрат завершается уже через 0.5 ч после начала реакции. Кривые при этом выходят на плато (см. рис. 4, кривые 5, 6), содержание NO_3^- в твердой фазе не превышает 1.5% , а $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ достигает почти 45% . Из данных РФА и химического анализа следует, что конечный продукт реакций обмена представляет собой средний цитрат висмута состава $\text{Bi}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Остаточная концентрация висмута в растворе после завершения процесса равна $0.5\text{--}1.0$ г/л. С повышением температуры процесса до $(70 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ в этих же условиях образование цитрата висмута наблюдается через 0.5 ч (см. рис. 4, кривые 7, 8).

Таким образом, для получения цитрата висмута из ОГНВ путем взаимодействия его с раствором лимонной кислоты при отношении $\text{Ж/Т} = 2.3$ и температуре процесса $(22 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ целесообразно использовать в качестве прекурсора ОГНВ состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что цитрат висмута состава $\text{Bi}_6\text{H}_5\text{O}_7$ высокой чистоты из висмутсодержащих азотнокислых растворов целесообразно получать следующим образом: 1) проводить очистку висмута от сопутствующих металлов осаждением его в виде тригидрата оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 2) переводить его в цитрат висмута обработкой водным раствором лимонной кислоты при массовой отношении $\text{Ж/Т} = 10.4$ при $\text{pH} 0.1\text{--}0.3$ и температуре процесса $(22 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ либо водным раствором лимонной кислоты при $\text{Ж/Т} = 2.3$ и температуре процесса $(70 \pm 2)^{\circ}\text{C}$.

Показано, что цитрат висмута высокой чистоты может быть также получен в резуль-

тате 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 $\text{Ж}/\text{T} = 2.3$ и при температуре процесса $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-29-01297 офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.
- 2 Кирхгоф Г. А., Спектор М. О. // Хим.-фарм. пром-сть. 1933. № 3. С. 122–123.
- 3 Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и техно-химических препаратов. М.-Л.: Химия, 1934. С. 90.
- 4 Туркевич Н. М. // Укр. хим. журн. 1949. Т. 15, вып. 2. С. 243–247.
- 5 Юхин Ю. М., Афонина Л. И., Дамина Т. В., Данилова Л. Е. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, вып. 1. С. 11–15.
- 6 Lazarini F. // Acta Crystallogr. 1978. Vol. 34, No. 11. P. 3169–3173.
- 7 Lazarini F. // Cryst. Struct. Commun. 1979. Vol. 8. P. 69–74.
- 8 Olin A. // Acta Chem. Scand. 1957. Vol. 11, No. 9. P. 1445–1456.
- 9 Sundvall B. // Acta Chem. Scand. 1979. Vol. A33, No. 3. P. 219–224.
- 10 Lazarini F. // Acta Crystallogr. 1978. Vol. 34, No. 11. P. 3169–3173.
- 11 Henry N., Mentré O., Abraham F., MacLean E. J., Roussel P. // J. Solid State Chem. 2006. P. 3087–3094.
- 12 Афонина Л. И., Юхин Ю. М., Ворсина И. А. // Сиб. хим. журн. 1993. Вып. 3. С. 13–19.
- 13 Эшворт М. Р. Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. Ч. 2: Методы косвенного титрования. М.: Химия, 1972. С. 1108.

