

УДК 542.65:66.093:661.887

## Экологически чистый способ получения трибензоата висмута (III)

Е. В. ТИМАКОВА, Т. А. УДАЛОВА, Ю. М. ЮХИН

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

(Поступила 11.06.09; после доработки 13.10.09)

### Аннотация

Методами рентгенофазового анализа, ИК- и КР-спектроскопии, термогравиметрии и химического анализа исследовано осаждение бензоатов висмута (III) из хлорно- и азотнокислых растворов в зависимости от концентрации бензоат-ионов, температуры процесса и концентрации ионов водорода в растворе. Установлено, что в зависимости от условий синтеза могут осаждаться оксид-бензоат висмута состава  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$  или трибензоат висмута состава  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ . Показана целесообразность получения используемого в медицине трибензоата висмута из металлического висмута с предварительным его окислением кислородом воздуха. Образовавшийся оксид висмута растворяют в азотной кислоте (1 : 1) и осаждают трибензоат висмута (III) добавлением висмутсодержащего раствора к раствору бензоата натрия при молярном отношении бензоат-ионов к висмуту, равном 3.0–3.2, и температуре процесса  $(70 \pm 10)^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** оксид-бензоат висмута (III), трибензоат висмута (III), синтез, ИК- и КР-спектры, термический анализ

### ВВЕДЕНИЕ

Бензойная кислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  содержится во многих растениях, как в свободном виде, так и в виде сложных эфиров [1, 2]. Растительная бензойная кислота и ее производные играют важную роль во взаимодействии растений с окружающей средой, а ее биосинтез включает многочисленные стадии с участием ароматических кислот и аминов [2]. Бензойная кислота обладает антисептическим, противогрибковым [3, 4] и консервирующим [5–7] действием, используется в производстве красителей и лекарственных средств.

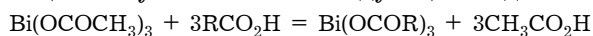
Средний бензоат, как и многие другие соли висмута (III), проявляет противоинфекционное, анальгезирующее действие на лимфатическую ткань и слизистые оболочки [8, 9], а также перспективен в качестве прекурсора для получения мелкодисперсных порошков металлического висмута и его оксидов.

В литературе описаны различные составы соединений висмута с бензойной кислотой.

Так, при кипячении в течение 6 ч смеси оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и бензойной кислоты (по 9.4 г каждого) с добавлением воды получено вещество белого цвета, которому приписан состав  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6\text{Bi}_4\text{O}_3$  [10]. С использованием этого метода синтезированы трибензоат и основной бензоат висмута, составы которых авторы [11] описывают как  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{OO})_3\text{Bi}$  и  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OOBi}(\text{OH})_2$  соответственно. Для получения трибензоата висмута в работе [12] предложены два метода: в основе первого лежит взаимодействие висмутсодержащего нитратного раствора с бензоатом натрия, в основе второго – взаимодействие гидроксида висмута, полученного в результате обработки нитрата висмута водой, с бензойной кислотой. Однако состав синтезированного соединения в работе [12] не приводится. При этом отмечается, что обработка среднего бензоата висмута спиртом приводит к удалению избытка бензойной кислоты с образованием суббензоата висмута [12].

В работе [13] предложен метод для получения средних солей висмута, основанный на

взаимодействии триацетата висмута с соответствующей органической кислотой с использованием толуола в качестве растворителя. Образовавшаяся в результате реакции уксусная кислота удаляется дистилляцией, а реакция получения имеет следующий вид:



Согласно этим исследованиям, выход трибензоата висмута составляет 95 %, температура его плавления – 293–295 °С. Более детально процесс получения трибензоата висмута из триацетата описан в работе [9].

Структурные исследования трибензоата висмута, полученного в результате обменной реакции из триацетата висмута и бензойной кислоты, выполнены авторами [14]. В работе [15] приведены данные порошковой дифрактограммы бензоата висмута состава  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BiO}_6$ .

Таким образом, в перечисленных способах получения трибензоата висмута в качестве исходных соединений используются оксид, гидроксид или триацетат висмута, схемы синтеза которых достаточно сложны. Кроме того, получение трибензоата висмута при взаимодействии висмутсодержащего нитратного раствора с бензоатом натрия связано с растворением металлического висмута в азотной кислоте, которое сопровождается выделением оксидов азота.

Основной промышленный способ получения соединений висмута, как с органическими, так и с неорганическими анионами, – гидролитическое осаждение. Для исследования составов осаждаемых соединений висмута целесообразно использовать хлорнокислые растворы, в которых висмут не образует комплексов с перхлорат-ионами [16]. При разбавлении водой таких растворов, в отличие от растворов солей висмута в других минеральных кислотах (серной, азотной, соляной), не происходит образования осадков смешанных гидроксокомплексов висмута, содержащих анионы минеральных кислот.

Нами проведены исследования влияния концентрации бензоат-ионов, температуры процесса и концентрации ионов водорода в растворе на степень осаждения висмута из хлорно- и азотнокислых растворов и состав образующихся соединений; определены условия осаждения трибензоата висмута (III). Предложен экологичный и перспективный в практи-

ческом плане способ получения трибензоата висмута (III) непосредственно из нитратных растворов производства соединений висмута.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали минеральные кислоты, соли и щелочи квалификации “х. ч.” или “ос. ч.”. Исходные растворы перхлората (900 г/л) и нитрата (420 г/л) висмута готовили растворением оксида висмута квалификации “ос. ч. 13-3” в хлорной или азотной кислотах с концентрацией 6 моль/л.

Гидролитическое осаждение висмута из растворов проводили во фторопластовых сосудах, снабженных мешалками, термостатирование которых осуществляли на водяных банях WB-2. Осаждение бензоатов висмута из хлорно- и азотнокислых растворов осуществляли добавлением соответствующего висмутсодержащего раствора к водному раствору бензоата натрия или бензойной кислоты. Соотношение объемов исходного и конечного растворов составляло 1 : 10, его корректировали добавлением дистиллированной воды. Смесь перемешивали в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов осаждения проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, скорость вращения счетчика 0.5 град/мин. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и изменения массы (ТГ) исследуемых образцов снимали на дериватографе МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 10 град/мин. ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord IR-75 (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr. КР-спектры снимали на спектрометре FT-Raman фирмы Bruker марки RFS 100/S с Nd:YAG-лазером (максимальная мощность 5 Вт, длина волны лазера 1.064 мкм). Электронно-микроскопические снимки продуктов получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000FXII при ускоряющем напряжении 200 кВ. Измерение значений pH растворов проводили с помощью pH-метра ОР-264/1 (Венгрия). Концентрацию свободной

кислоты в азотнокислых висмутсодержащих растворах определяли методом кислотно-основного титрования после предварительного маскирования висмута комплексомом III [17].

Определение макроколичеств  $\text{Bi(III)}$  в растворах проводили титрованием раствором комплексона III с использованием индикатора кислородного оранжевого, микроколичества определяли фотоколориметрически с использованием йодида натрия [18] и атомно-адсорбционным методом на спектрофотометре "Сатурн 2М" (лампа на висмут с полым катодом ЛСП-1,  $\lambda = 223.1$  нм, сила тока 30 мА). Продукты осаждения переводили в раствор предварительной обработкой раствором  $\text{HNO}_3$  (1 : 1). Определение анионов бензойной кислоты в твердых продуктах реакций проводили после их перевода в раствор предварительной обработкой осадков раствором 2 моль/л  $\text{NaOH}$  при 70–90 °С. Содержание бензоат-ионов в осадках определяли фотоколориметрическим методом [19]. Концентрацию нитрат-ионов определяли фотометрическим методом с салицилатом натрия [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования по осаждению бензоатов висмута из хлорнокислых растворов при температуре 25 и 70 °С добавлением к ним растворов бензоата натрия (рис. 1, кривые 2 и 3) или бензойной кислоты при 70 °С (см. рис. 1, кривая 1) показали, что степень осаждения висмута зависит от введенного количества бензоат-ионов и температуры процесса. С ростом концентрации бензоат-ионов и температуры процесса увеличивается степень осаждения висмута ( $R$ ). При молярном соотношении бензоат-ионов к висмуту в растворе  $n = 1.0$  (см. рис. 1) степень осаждения висмута составляет 24.5, 68.7 и 90.5 % соответственно. С увеличением молярного соотношения бензоат-ионов к висмуту до  $n = 3.0$  степень осаждения висмута возрастает до 82.7, 99.9 и 99.9 % соответственно.

Осаждение висмута из хлорнокислых растворов раствором бензойной кислоты при 70 °С и варьировании величины  $n$  от 0.25 до 4.0 приводит к образованию осадков трибензоата висмута состава  $\text{Bi(C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ . При  $n = 3.0$  содер-

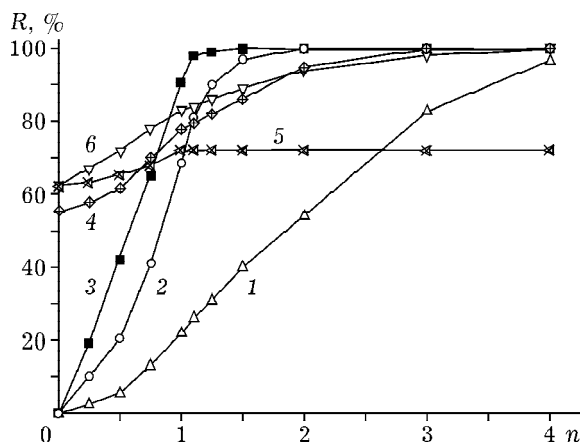


Рис. 1. Зависимость степени осаждения  $R$  висмута (III) от молярного отношения бензоат-ионов и висмута ( $n$ ) в хлорно- (1–3) и азотнокислых (4–6) растворах при добавлении к висмутсодержащему раствору бензоата натрия (2–4, 6) и бензойной кислоты (1, 5). Температура, °С: 25 (2, 4), 70 (1, 3, 5, 6).

жание висмута в полученном осадке составляет 36.4 % (вычислено 36.5 %), бензоат-ионов – 63.6 % (63.5 %),  $n$  в осадке равно 3.0, равновесный pH растворов 1.1. Дифрактограмме трибензоата висмута соответствуют дифракционные максимумы со значениями  $d/n$ , Å: 2.71, 2.81, 3.08, 3.25, 3.45, 3.67, 3.96, 4.87, 5.63, 9.71; отсутствуют дифракционные максимумы, относящиеся к свободной бензойной кислоте, со значениями  $d/n$ , Å: 2.57, 2.96, 3.21, 3.44, 3.73, 4.19, 4.64, 5.15, 5.45, 10.9.

По данным химического анализа продуктов осаждения висмута из хлорнокислых растворов раствором бензоата натрия при 70 °С и варьировании величины  $n$  от 0.25 до 4.0 (реакция среды раствора изменяется от pH 1.3 до pH 5.2 соответственно), полученные осадки представляют собой оксид-бензоат висмута  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ . Осадки имеют следующий состав, %: висмута 60.6 (вычислено 60.4 %), бензоат-ионы – 35.3 (35.0 %),  $n = 1.0$ . По данным РФА, соединение является рентеноаморфным. Данные химического и рентгенофазового анализа, ИК- и КР-спектроскопии свидетельствуют о том, что осадки, полученные при 25 °С и различных значениях  $n$ , также представляют собой оксид-бензоат висмута.

При добавлении азотнокислого раствора висмута к раствору бензойной кислоты, нагретому до 70 °С, с увеличением молярного отношения бензоат-ионов к висмуту в систе-

ме возрастает степень осаждения висмута (см. рис. 1, кривая 5). Начиная с  $n = 1.0$  степень осаждения висмута не превышает 72.0 %, кислотность раствора составляет 0.41 моль/л и при дальнейшем увеличении величины  $n$  практически не изменяется. Продуктом осаждения при  $n = 1.0$ , согласно данным РФА, является смесь бензойной кислоты и моногидрата гексанитрата тетрагидроксо-тетраоксо-гексависмута (III) состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , имеющего дифракционные максимумы с  $d/n$ , Å: 1.73, 2.18, 2.63, 3.29, 3.78, 6.73, 7.55; при  $n = 3.0$  продукт осаждения представляет собой смесь  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ ,  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и бензойной кислоты.

При добавлении азотнокислого раствора висмута к раствору бензоата натрия при температуре 25 и 70 °С с увеличением молярного отношения бензоат-ионов к висмуту возрастает и степень осаждения висмута (см. рис. 1, кривые 4 и 6). При 25 °С и  $n = 1.0$  степень осаждения висмута составляет 77.8 %, а кислотность раствора – 0.22 моль/л. Продукт осаждения в данных условиях, согласно данным РФА, представляет собой смесь бензойной кислоты и тетрагидрата гексанитрата тетрагидроксо-тетраоксо-гексависмута (III) состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , имеющего дифракционные максимумы со значениями  $d/n$ , Å: 1.69, 2.22, 2.39, 2.78, 3.31, 4.11, 4.66, 8.45. Увеличение величины  $n$  до 3.0 сопровождается возрастанием степени осаждения висмута до 99.8 % и уменьшением кислотности раствора до 0.034 моль/л. Согласно данным РФА, продуктом осаждения является смесь бензойной кислоты,  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$  и тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , имеющего дифракционные максимумы со значениями  $d/n$ , Å: 1.75, 2.12, 2.67, 3.09, 3.29, 3.55, 4.48, 6.73, 7.60, 13.60.

Повышение температуры процесса до 70 °С приводит к увеличению степени осаждения висмута: при  $n = 1.0$  степень осаждения висмута составляет 83.1 %, кислотность раствора – 0.43 моль/л, а продуктом является смесь  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и бензойной кислоты. При  $n = 3.0$  степень осаждения висмута составляет 98.1 %, кислотность раствора – 0.15 моль/л, продукт осаждения, по данным РФА, представляет собой трибензо-

ат висмута состава  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ , однако содержание нитрат-ионов в осадке составляет 4.70 %. Однократная промывка полученного осадка водой при 70 °С, согласно данным РФА, не влияет на его состав, при этом содержание нитрат-ионов в осадке снижается до 1.45 %. Промывка полученного осадка раствором бензойной кислоты (0.1 моль/л) при 70 °С, а затем дистиллированной водой позволяет очистить его от нитрат-ионов и снизить их содержание с 4.70 до 0.067 %. Многократные промывки водой при температуре 70 °С приводят к изменению состава осадка и образованию оксид-бензоата висмута состава  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ , что подтверждается данными ИК- и КР-спектроскопии, химического и рентгенофазового анализа. Проведенные исследования подтвердили, что оксид-бензоат висмута состава  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$  может быть получен при промывке трибензоата висмута  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$  спиртом при температуре 25 °С [12].

Об особенностях строения оксид-бензоата (I) и трибензоата висмута (II) судили на основании данных анализа спектров поглощения ИК и КР. Отнесение характеристических полос в спектрах (табл. 1) проводили согласно литературным данным для бензойной кислоты [21–24] и бензоатов других металлов [23–26]. В ИК-спектрах бензоатов висмута имеются характеристические полосы валентных колебаний углерод-углеродных связей ароматического кольца (1600–1450  $\text{cm}^{-1}$ ), плоских (1090–1310  $\text{cm}^{-1}$ ) и неплоских (750–1000  $\text{cm}^{-1}$ ) деформационных колебаний цикла С–Н. Вследствие сопряжения заместителя с кольцом [27] обычно слабая характеристическая полоса в области 1600–1560  $\text{cm}^{-1}$  проявляется в виде полосы средней интенсивности при 1592  $\text{cm}^{-1}$  (I, II).

В ИК-спектрах изучаемых соединений вместо полосы валентных колебаний карбонильной группы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при 1690  $\text{cm}^{-1}$  появляются полосы валентных колебаний карбоксилатных группировок: асимметричных  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  при 1530, 1513  $\text{cm}^{-1}$  (I) и 1550, 1538, 1525  $\text{cm}^{-1}$  (II) и симметричных  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  при 1389  $\text{cm}^{-1}$  (I) и 1385, 1356  $\text{cm}^{-1}$  (II). Это свидетельствует о замещении протонов в карбоксильной группе карбоновой кислоты на Bi-содержащий катион. Хорошо известна зависимость между  $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  и типом ко-

ТАБЛИЦА 1

Значения наиболее важных колебательных частот ( $\text{см}^{-1}$ ) в спектрах бензойной кислоты, оксид-бензоата и трибензоата висмута (III) и их отнесение

Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$		Оксид-бензоат висмута $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$		Трибензоат висмута $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$		Отнесение полос
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
2924–2850 сл.	2913–2840 сл.	–	–	–	–	$\nu(\text{CH}) + \nu(\text{OH})$
2674–2559 сл.		–	–	–	–	$\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$
1688 с.	1634 с.	–	–	–	–	$\nu(\text{C}=\text{O})$
–	–	1530 пл.	1544 пл.	1550 пл.	1553 ср.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
		1513 с.о.	1514 сл.	1538 с.о.	1539 с.	
				1525 пл.		
1582 ср.о.	1587 ср.	1592 ср.о.	1600 с.	1592 ср.о.	1601 с.о.	$\nu(\text{кольца})$
1424 с.	1426 сл.	–	–	–	–	$\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$
–	–	1389 с.о.	1406 с.	1385 пл.	1375 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
				1356 с.о.	1352 с.	
1292 с.	1289 с.	–	–	–	–	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
1127 ср.	1131 ср.	1122 сл.	1138 сл.	1131 ср.	1133 ср.	$\nu(\text{C}-\text{COO})$
934 с.ш.	938 оч.сл.	–	–	–	–	$\delta_{\gamma}(\text{OH})_{\text{COOH}}$
–	–	855 пл.	834 ср.	862 с.о.	864 оч.с.	$\delta_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
–	–	820 пл.	815 пл.	818 сл.	820 ср.	$\delta_{\omega}(\text{COO}^-) + \delta_{\gamma}(\text{CH})$
708 с.о.	709 оч.сл.					$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ [24]
						$\delta_{\gamma}(\text{кольца})$ [23]
		715 с.*		720 с.		$\delta_{\text{ys}}(\text{COO}^-)$ [24]
				715 с.о.		$\delta_{\gamma}(\text{кольца})$ [25]
666 с.		–	–	–	–	$\delta_{\gamma}(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ [24]
		544 ср.		530 ср.	532 ср.	$\delta_{\text{r}}(\text{COO}^-)$
		402 ср. ш.*	420 ср.	452 ср.		$\nu(\text{Bi}-\text{O})$
431 ср.	460 ср.	–	–	–	–	$\delta(\text{C}-\text{OH})$ [24]

*Примечание.*  $\nu$  – валентное колебание;  $\nu_{\text{as}}$  – асимметричное валентное колебание;  $\nu_{\text{s}}$  – симметричное валентное колебание;  $\delta$  – плоское деформационное колебание;  $\delta_{\text{s}}$  – ножничное колебание;  $\delta_{\text{r}}$  – маятниковое колебание;  $\delta_{\gamma}$  – неплоское деформационное колебание;  $\delta_{\text{ys}}$  – симметричное неплоское деформационное колебание;  $\delta_{\omega}$  – веерное колебание; с. – сильная; оч. с. – очень сильная; с. о. – сильная острая; ср. – средняя; сл. – слабая; пл. – плечо; ш. – широкая.

\*Возможно наложение с  $\delta_{\gamma}(\text{кольца})$ .

ординации карбоксилатной группировки с ионами металла [27–29]. В случае бензоатов висмута  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  указывает на бидентатную координацию бензоатного лиганда в оксид-бензоате висмута, а в случае трибензоата висмута, по-видимому, – на бидентатную и бидентатно-мостиковую координацию лиганда [30].

Замещение протонов в карбоксильной группе бензойной кислоты на Bi-содержащий катион также подтверждают исчезновение полосы ножничного колебания  $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$  при  $1424 \text{ см}^{-1}$  и слабой широкой полосы в области

$2500\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям  $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$ , появление в спектрах бензоатов висмута слабой полосы ножничного колебания  $\delta_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  при  $855 \text{ см}^{-1}$  (I) и полосы средней интенсивности при  $862 \text{ см}^{-1}$  (II). В ИК-спектре трибензоата висмута появляется полоса  $452 \text{ см}^{-1}$ , которую, по-видимому, следует отнести к валентным колебаниям  $\nu(\text{Bi}-\text{O})$  [31].

Замена атома водорода карбоксильной группы на Bi-содержащий катион приводит к характерным изменениям и в КР-спектрах комплексов по сравнению со спектром исход-

ной бензойной кислоты (см. табл. 1): исчезают полосы валентного  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и деформационных колебаний карбонильной группы; появляются полосы ассиметричных  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , симметричных колебаний  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  и полосы деформационных колебаний карбоксилат-иона. В спектре оксид-бензоата висмута проявляется также полоса валентных колебаний  $\nu(\text{Bi}-\text{O})$  при  $420 \text{ см}^{-1}$  [32]. Полученные данные ИК, КР-спектров и химического анализа бензоатов висмута подтверждают правильность представления с остава оксид-бензоата висмута как  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ , а трибензоата висмута как  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ .

Данные ДТА и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализа образцов бензоатов висмута (рис. 2, а, б) на воздухе свидетельствуют о

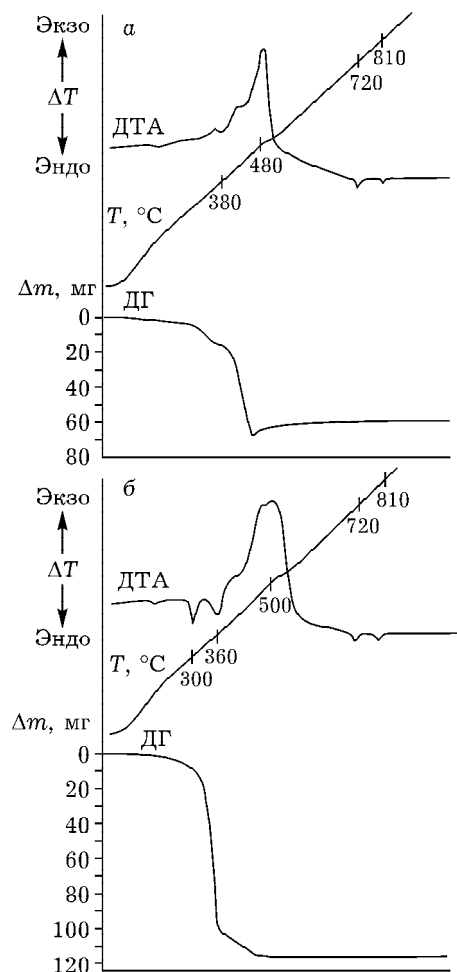


Рис. 2. Кривые термического анализа образцов оксид-бензоата (а) и трибензоата (б) висмута (III) на воздухе. Навески образцов 200 мг.

протекании ряда последовательных эндо- и экзотермических стадий, подтверждают их состав и позволяют обосновать возможность получения оксида висмута термическим разложением его бензоатов. Ступеням на кривой ТГ соответствуют эффекты на кривой ДТА с максимумами пиков, указанными на температурной кривой. Процесс термического разложения трибензоата висмута (см. рис. 2, б) начинается с частичной потери лиганда (эндотермический эффект при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ), в результате чего в качестве промежуточного продукта образуется оксид-бензоат висмута. Далее протекает процесс термического разложения оксид-бензоата висмута, который сопровождается потерей бензоат-ионов (эндотермический эффект при  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ ), их окислением (экзотермический эффект при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и образованием оксида висмута. Этим процессам на термограмме исходного оксид-бензоата висмута (см. рис. 2, а) соответствуют эндотермический эффект при  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  и экзотермический эффект при  $480 \text{ }^\circ\text{C}$ . Видно, что нагревание образцов в обоих случаях завершается образованием моноклинной  $\alpha$ -модификации оксида висмута, которая при дальнейшем нагревании превращается в кубическую гранцентрированную высокотемпературную модификацию  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (эндотермический эффект при  $720 \text{ }^\circ\text{C}$ ), устойчивую до температуры плавления оксида  $824 \text{ }^\circ\text{C}$  [33] (эндоэффект в области  $810\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Рассчитанные значения потери массы (65.3 и 118.5 мг), связанные с разложением  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$  (I) и  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$  (II) до  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , согласуются с найденными (64.5 (I) и 117.0 мг (II)).

Данные электронно-микроскопического исследования свидетельствуют о том, что образцы трибензоата висмута, полученного осаждением из хлорнокислых растворов при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  при добавлении бензойной кислоты, представляют собой плоские удлиненные кристаллы шириной  $2\text{--}10 \text{ мкм}$  и длиной  $10\text{--}20 \text{ мкм}$  (рис. 3, а). Из азотнокислых растворов при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  при добавлении бензоата натрия трибензоат висмута также осаждается в виде удлиненных плоских кристаллов длиной порядка  $30 \text{ мкм}$  и шириной  $5\text{--}7 \text{ мкм}$  (см. рис. 3, б). Образцы оксид-бензоата висмута, полученные осаждением из хлорнокислых растворов при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  при добавлении бензоата натрия, представляют собой агрегаты с размером от 2 до

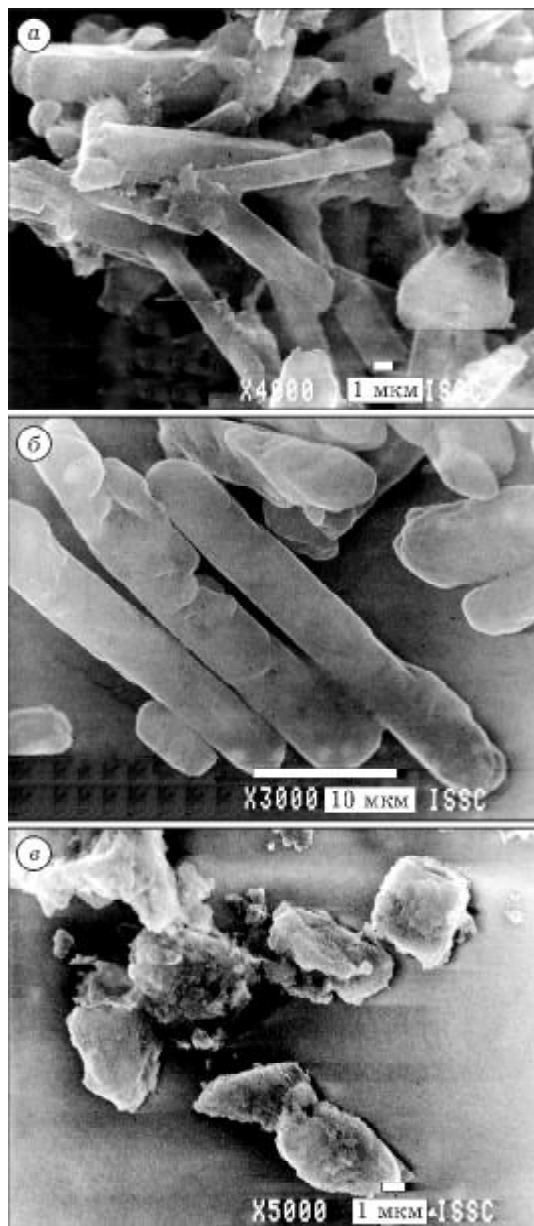
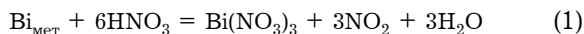


Рис. 3. Микрофотографии образцов трибензоата (а, б) и оксид-бензоата (в) висмута (III), осажденных из хлорно- (а, в) и азотнокислых (б) растворов при добавлении бензойной кислоты (а) и бензоата натрия (б, в). Температура, °С: 25 (в), 70 (а, б).

10 мкм (см. рис. 3, в), состоящие из тонкопластинчатых кристаллов.

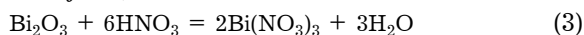
Для синтеза соединений висмута обычно используют висмутсодержащие нитратные растворы, которые получают растворением металлического висмута в растворах азотной кислоты с концентрацией 7–9 моль/л. Процесс сопровождается выделением в газовую фазу токсичных оксидов азота по реакции



Ранее нами было показано [34], что растворы нитрата висмута из металла целесообразно получать путем предварительного его окисления при температуре  $(600 \pm 50)$  °С кислородом воздуха по реакции



Предварительный перевод металлического висмута в оксид позволяет вдвое сократить расход азотной кислоты и устранить выделение в атмосферу оксидов азота на стадии получения растворов нитрата висмута, так как реакция растворения оксида имеет следующий вид:



Проведенные нами исследования и полученные ранее данные по окислению металлического висмута кислородом воздуха до оксида и последующему его растворению в азотной кислоте (1 : 1) позволили предложить следующую схему получения трибензоата висмута (III). Металлический висмут (1 кг) следующего состава, мас. %: Bi 99.99, Pb  $1.2 \cdot 10^{-3}$ , Cu  $1.0 \cdot 10^{-4}$ , Ag  $2.0 \cdot 10^{-5}$ , Fe  $5.0 \cdot 10^{-4}$ , Zn  $3.0 \cdot 10^{-4}$ , Cd  $2.0 \cdot 10^{-5}$ , – предварительно переводили в оксид по методике, описанной [34]. Оксид висмута растворяли в азотной кислоте. Полученный раствор (420 г/л висмута, 62 г/л свободной азотной кислоты) добавляли к раствору бензоата натрия (молярное отношение бензоат-ионов к висмуту  $n = 3.1$ , температура процесса 70 °С). Осадок дважды промывали раствором бензойной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л и один раз – дистиллированной водой. Продукт сушили при температуре 90 °С в течение 6 ч. Полученный трибензоат висмута (III) имел следующий состав, мас. %: Bi 36.51, Pb  $5.0 \cdot 10^{-4}$ , Cu  $2.0 \cdot 10^{-6}$ , Ag  $3.0 \cdot 10^{-6}$ , Fe  $1.0 \cdot 10^{-4}$ , Zn  $3.0 \cdot 10^{-5}$ , Cd  $6.0 \cdot 10^{-6}$ . Выход висмута в конечный продукт составил 99.2 %.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, висмут осаждается из хлорнокислых растворов бензоатом натрия при молярном отношении бензоат-ионов к висмуту, равном 0.25–6.0, и температуре 25–70 °С в виде оксид-бензоата состава  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ , а при использовании бензойной кислоты при 70 °С – в виде трибензоата состава  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ .

Промывка трибензоата висмута водой при 70 °С или спиртом при 25 °С приводит к образованию  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ . Показано, что трибензоат висмута целесообразно получать путем предварительного окисления металлического висмута кислородом воздуха с последующим растворением оксида висмута в азотной кислоте, добавлением полученного раствора к раствору бензоата натрия при молярном отношении бензоат-ионов к висмуту, равном 3.0–3.2, и температуре процесса (70±10) °С. Преимущество предлагаемого способа состоит в возможности получать трибензоат висмута непосредственно из азотнокислых растворов производства его соединений, минуя стадию получения оксида, гидроксида или ацетата висмута. Способ экологически безопасен, так как на стадии приготовления азотнокислых растворов удается избежать выделения в газовую фазу токсичных оксидов азота.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Olennikov D. N., Mikhailova T. M., Tankhaeva L. M., Samuelsen A. B. // *Chem. Nat. Comp.* 2005. Vol. 41. P. 467.
- Wildermuth M. C. // *Current Opinion in Plant Biology.* 2006. Vol. 9. P. 288.
- Doble M., Kumar K. A. // *Centr. Eur. J. Chem.* 2006. Vol. 4. P. 428.
- Amborabe B.-E., Fleurat-Lessard P., Chollet J.-F., Roblin G. // *Plant Physiol. Biochem.* 2002. Vol. 40. P. 1051.
- Korotkova E. I., Avramchik O. A., Angelov T. M., Karbainov Y. A. // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 51. P. 324.
- Дулина Е. В., Лигинская В. В. // *Вісн. Харк. нац. ун-ту.* 2005. № 669. Хімія. Т. 13, № 36. С. 134.
- Maslowska J., Wiedlocha M. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. Vol. 60. P. 305.
- Кисличенко В. С. // *Провизор.* 1999. № 12. С. 38.
- Pat. USA 6565895, 2003.
- Picon M. // *J. Pharm. Chim.* 1926. Vol. 8. P. 145.
- Radecki A., Wesolowski M. // *Thermochim. Acta.* 1976. Vol. 17. P. 217.
- Chemnitius F. // *Pharm. Zentralhalle.* 1927. Bd. 68. S. 513.
- Koch T. R., Wickham P. P. // *J. Org. Chem.* 1979. Vol. 44, No. 1. P. 157.
- Rae A. D., Gainsford G. J., Kemmitt T. // *Acta Cryst.* 1998. Vol. 54B. P. 438.
- Hanawalt J. D., Rihh H. W., Frevel L. K. // *Ind. Eng. Chem.* 1938. Vol. 10, No. 7. P. 457.
- Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. *Химия висмутовых соединений и материалов.* Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 360 С.
- Поляк Э. А., Мусихин Р. Н., Родионова Л. А. // *Журн. аналит. химии.* 1970. Т. 25, № 12. С. 2447.
- Коростылев П. П. *Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии:* спр. / под ред. А. И. Бусева. М.: Металлургия, 1984. 272 с.
- ГОСТ 28467–90. *Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения бензойной кислоты.* Дата введения 01.07.91.
- Лурье Ю. Ю. *Аналитическая химия промышленных сточных вод.* М.: Химия, 1984. 448 С.
- Klausberger G., Furic K., Colombo L. // *J. Raman Spectroscopy.* 1977. Vol. 6, No. 6. P. 277.
- Kim Y., Machida K. // *Spectrochim. Acta.* 1986. Vol. 42A. P. 881.
- Taylor M. D., Carter C. P., Wynter C. I. // *J. Inorgan. Nucl. Chem.* 1968. Vol. 30. P. 1503.
- Varsanyi G. *Assignments for Vibration Spectra of 700 Benzene Derivatives.* Budapest: Akad. Kiado, 1973. Vol. 1–2. 668 P.
- Харитонов Ю. Я., Олейник И. И., Князева Н. А. // *Коорд. хим.* 1984. Т. 10, № 1. С. 43.
- Харитонов Ю. Я., Олейник И. И., Князева Н. А. // *Коорд. хим.* 1985. Т. 11, № 2. С. 175.
- Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул.* М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 С.
- Deacon G. B., Phillips R. J. // *Coord. Chem. Rev.* 1980. Vol. 33. P. 227.
- Nara M., Torii H., Tasumi M. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 19812.
- Zelenak V., Vargova Z., Gyoryova K. // *Spectrochim. Acta.* 2007. Vol. 66A. P. 262.
- Suzuki H., Matano Y. *Organobismuth Chemistry.* Amsterdam: Elsevier, 2001. 636 P.
- Henry N., Evain M., Deniard P., Jobic S., Mentre O., Abraham F. // *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 176. P. 127.
- Gattow G., Schutze D. // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1964. Bd. 328, H. 1–2. S. 44.
- Юхин Ю. М., Даминова Т. В., Смирнов В. И. // *Хим. уст. разв.* 1999. Т. 7, № 6. С. 745.