

УДК 542.65:66.093:661.887

DOI: 10.15372/ChUR2021280

Получение микросфер фумарата висмутила (III) осадждением из хлорнокислых растворов

К. В. МИЩЕНКО, Е. Е. ЛУНЁВА, Ю. М. ЮХИН

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: Mishenko.k@solid.nsc.ru*

(Поступила 10.06.20; после доработки 13.10.20)

Аннотация

Сферические микроструктуры фумарата висмутила (III) состава $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ получены стандартным методом осадждения из растворов при температурах 23 и 60 °С. С помощью комплекса физико-химических методов изучен состав продукта реакции и его свойства. При 60 °С степень извлечения висмута в осадок (продукт) при молярном соотношении висмут/фумарат-ион, равном 1.5, составляет не менее 99.8 %. По данным ИК- и КР-спектроскопии, в полученном соединении оба кислотных остатка фумаровой кислоты депротонированы, а карбоксильные группы имеют бидентатную координацию к катионам висмутила (III). Методами электронной микроскопии и малоуглового рассеяния исследовано влияние температуры синтеза на морфологию образца. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, полученный при 23 °С, представляет собой сферические частицы размером 10–12 мкм, состоящие из тонких нанопластинок толщиной порядка 0.1 мкм. Данные седиментационного анализа порошка свидетельствуют о симметричном распределении частиц по размерам; средний размер частиц равен 11.7 мкм. При увеличении температуры осадждения до 60 °С этот размер уменьшается до 3–7 мкм; наблюдается несимметричная функция распределения частиц по размерам, при этом средний размер агрегатов составляет 30.9 мкм. Описан возможный механизм образования сферических микроструктур $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ как процесс, сочетающий в себе остальдовское созревание и самосборку. По данным термического и рентгенофазового анализов, в результате окислительного термолита фумарата висмутила при температуре 450 °С образуется оксид висмута моноклинной модификации.

Ключевые слова: фумарат висмутила (III), микросферы, оксид, хлорнокислые растворы, осадждение

ВВЕДЕНИЕ

Висмутсодержащие фармацевтические препараты широко используются при лечении инфекций, вызванных некоторыми бактериями, особенно *Helicobacter pylori* – возбудителями таких заболеваний, как гастрит, язвенная болезнь желудка или рак желудка. В основном противовоспалительная активность висмутсодержащих препаратов объясняется осадждением висмута на поверхности язвы в результате образования прочных висмутсодержащих гликопротеиновых комплексов [1].

Производные фумаровой кислоты известны уже давно и используются для лечения псориаза и аутоиммунных заболеваний [2]. Соли фумаровой кислоты (например, фумарат магния, кальция, железа или натрия) используются в качестве антигипоксического компонента инфузионных сред для поддержания и коррекции энергетического обмена в клетке, а также заместительной терапии для восстановления уровня недостающих микроэлементов в организме [3]. В связи с этим соль висмута с фумаровой кислотой наравне с солями других висмутсодержащих карбоновых кислот может рассматриваться

в качестве потенциальной лекарственной субстанции.

Стандартным подходом к получению солей висмута служит их осаждение из растворов минеральных кислот. Обычно в таких процессах применяют азотнокислые растворы висмута. Недостатком данной методики является соосаждение твердых оксогидроксонитратов висмута различного состава при повышении pH раствора и температуры. На наш взгляд, осаждение целесообразно проводить из хлорноокислых висмутсодержащих растворов, поскольку при разбавлении их водой не происходит образования основных солей, содержащих перхлорат-ионы. Такие растворы обычно используются в качестве “модельных” систем при изучении составов продуктов осаждения. Известно, что в растворах хлорной кислоты ($\text{pH} < 1$) с концентрацией висмута более 0.1 моль/л последний находится в виде поликатиона $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ [4, 5].

Проведенный литературный поиск о получении, составе и свойствах солей висмута с фумаровой кислотой не дал результатов. На основании этого авторами настоящей работы было сделано предположение, что соединение новое, в твердом виде ранее получено не было и, соответственно, состав и структура его не исследованы.

Цель настоящей работы – используя стандартные методы исследования, изучить состав, морфологию и термические свойства продуктов осаждения висмута, полученных при взаимодействии хлорноокислых растворов висмута с растворами фумаровой кислоты, в зависимости от соотношения висмут/фумарат-ион и температуры процесса (23 и 60 °C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный висмутсодержащий раствор готовили растворением Bi_2O_3 (квалификация “ос. ч. 13-3”) в хлорной кислоте (квалификация “х. ч.”, концентрация 6 моль/л). Концентрация висмута в растворе $\text{C}(\text{Bi}^{3+})$ составляла 5 моль/л. Концентрация свободной хлорной кислоты – 0.95 моль/л, которую определяли методом кислотно-основного титрования после предварительного маскирования висмута комплексоном III [6].

Необходимое количество висмутсодержащего раствора добавляли по каплям в раствор фумаровой кислоты (0.04 моль/л) объемом 250 мл и перемешивали в течение 1 ч. Исследование процесса осаждения фумарата висмутила (III) проводили при температурах 23 и 60 °C, обычно

используемых в процессе синтеза соединений висмута. Предварительно проведенные исследования свидетельствуют, что для достижения равновесия в системе при температуре процесса 60 °C достаточно 4 ч, а при температуре 23 °C – 8 ч. Маточный раствор отделяли декантацией, а полученный белый осадок промывали дважды дистиллированной водой при 60 ± 2 °C и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов осаждения проводили методом порошковой рентгенографии с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с CuK_α -излучением ($\lambda = 1.5418$ Å). Идентификацию фаз осуществляли с использованием порошковой базы данных PDF-4+ (2011 г.). Морфологию образцов исследовали с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) TM1000 и 3400 N (Hitachi, Япония). Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с помощью синхронного термоаналитического комплекса STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в динамическом режиме при нагревании в атмосфере Ar/O_2 (процентное соотношение 80 : 20). ИК- и КР-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “Инфралюм ФТ-801” (ООО НПФ “Люмэкс-Сибирь”, Россия) в средней области частот 400–4000 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr. Содержание C и H в образце определяли с помощью CNH-анализатора с модифицированной трубкой в Центре коллективного пользования НИОХ СО РАН (Новосибирск) [7]. Для исследования удельной поверхности полученных образцов использовали метод низкотемпературной адсорбции азота при 77 К (анализатор “Сорбтометр-М”, ЗАО “Каталон” Россия). Гранулометрический анализ проводили с помощью лазерного анализатора размеров частиц MicroSizer 201 BA Instruments (Россия). Перед проведением анализа образцы подвергались ультразвуковой обработке (200 Вт) в течение 30 с. Макроколичества Bi (III) в твердых продуктах определяли титрованием раствором комплексона III с индикатором ксиленовым оранжевым, микроколичества – фотоколориметрически с иодидом натрия [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение висмута проводили при температурах 23 или 60 °C и различном молярном соотношении вводимых в реакцию количеств висмута и фумаровой кислоты – $n(\text{Bi}^{3+}/\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{-2})$.

ТАБЛИЦА 1

Условия получения фумарата висмутила (III), степень осаждения и составы продуктов реакции ($C(\text{Bi}^{3+}) = 5$ моль/л)

$V(\text{Bi}^{3+})$, мл	$V_{\text{р-ра}}$, мл	$n(\text{Bi}^{3+}/\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-})$	T , °C	$[\text{H}^+]$, моль/л	$R_{\text{ос}}$, %	Состав продуктов
0.5	249.5	0.25	23	0.037	99.87	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
1	249.0	0.5	23	0.052	99.82	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
2	248.0	1.0	23	0.062	87.56	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
4	246.0	2.0	23	0.099	87.08	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
6	244.0	3.0	23	0.158	59.81	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
0.4	249.6	0.2	60	0.045	99.60	$(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
0.8	249.2	0.4	60	0.061	99.56	$(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
1.6	248.4	0.8	60	0.076	99.16	$(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
3	247.0	1.5	60	0.123	99.02	$(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
4	246.0	2.0	60	0.140	98.80	$(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$
6	244.0	3.0	60	0.191	62.66	$(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$

Примечание. V – объем; n – молярное соотношение; T – температура; $R_{\text{ос}}$ – степень извлечения в осадок; C , $[\text{H}^+]$ – концентрации.

В табл. 1 представлены результаты влияния величины n на степень извлечения висмута в осадок ($R_{\text{ос}}$) и составы продуктов реакции. Висмут из раствора осаждается количественно при следующих условиях: температура 23 °C, $n = 0.25, 0.50$. При повышенной температуре осаждения (60 °C) высокая степень извлечения висмута в осадок отмечена в исследованной области значений $n = 0.2-2.0$. С увеличением n наблюдается уменьшение $R_{\text{ос}}$. Это, по-видимому, связано с ростом концентрации ионов водорода в растворе, что препятствует осаждению соли. Низкие значения степени извлечения, наблюдаемые при $n = 3$, свидетельствуют о недостатке фумаровой кислоты.

Висмут в хлорнокислых растворах с концентрацией висмута более 0.1 моль/л находится в виде поликатиона $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ [4, 5]. При разбавлении растворов водой данный комплекс разрушается, и в области pH 0.3 висмут присутствует в виде катионов Bi^{3+} , $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$, $(\text{BiO})^+$ [9]. Поэтому можно предположить, что в присутствии фумаровой кислоты происходит образование фумарата висмутила (III) по следующей реакции:



Состав полученного соединения исследовали с помощью химического и рентгенофазового анализов (рис. 1). Так, при $n = 0.25-2.0$ и температуре осаждения 23 °C синтезированные порошки белого цвета представляют собой много-

фазные образцы. Рентгенограммы промежуточных (непромытых водой) образцов содержат рефлексы фумаровой кислоты [10] с основными дифракционными пиками, соответствующими межплоскостным расстояниям (d): 3.9, 3.6, 3.45, 3.10, 3.04, 2.37, 2.32, 2.14 Å (см. рис. 1, кривая 1), а также ряд рефлексов со значениями d : 10.47, 3.36, 2.98, 2.82 Å (см. рис. 1, кривая 2), не идентифицированных в базе данных ICDD. Наличие кристаллической фазы фумаровой кислоты в составе образца до промывки связано с ее захватом из маточного раствора при отделении осадка на стадии фильтрации и последующей кристаллизацией на стадии сушки. Для промытых дистиллированной водой образцов, независимо от условий их синтеза, на рентгенограммах остаются только рефлексы с межплоскостными расстояниями d : 10.47, 3.36, 3.57, 3.47, 3.36, 2.98, 2.82, 2.73, 2.66, 2.61, 2.47, 2.31, 2.19, 2.08, 1.99, 1.93, 1.92, 1.76 Å (см. рис. 1, кривая 3). Данный факт позволил утверждать, что полученный твердый продукт представляет собой фумарат висмутила (III).

Согласно химическому анализу, концентрация ионов Bi^{3+} в продукте, полученном при $n = 2$ (60 °C), составляет 73.7 мас. %. Данное значение очень близко к теоретически рассчитанному (74.1 мас. %) для фумарата висмутила состава $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$. Содержание остальных элементов в образце составляет, мас. %: C – 8.58 (расчетное значение – 8.51), H – 0.37 (расчетное – 0.35).

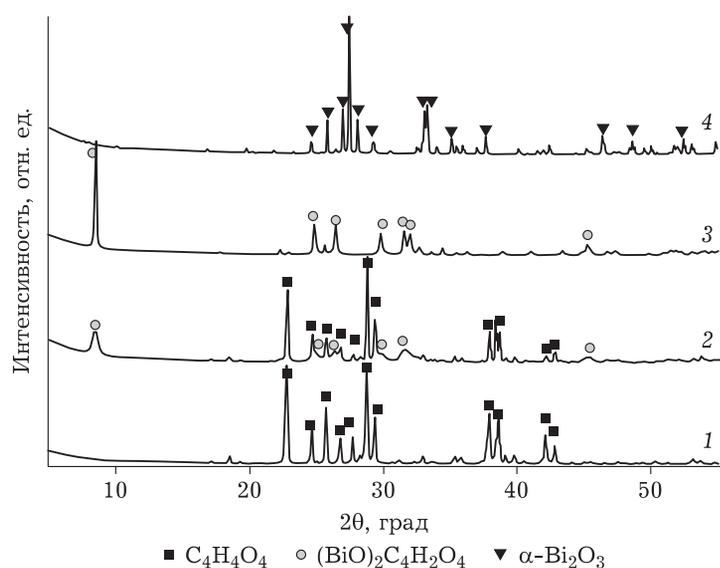


Рис. 1. Рентгенограммы исходной фумаровой кислоты (1) и продуктов осаждения из хлорнокислых растворов при $n = 2$, $T = 23$ °C до (2) и после промывки водой при 60 °C (3); $\alpha-Bi_2O_3$ (PDF #71-2274), полученного после термоллиза при 450 °C на воздухе (4).

Термический анализ полученного соединения в режиме линейного нагрева до температуры 450 °C в атмосфере Ar/O_2 свидетельствует о его разложении до оксида висмута согласно уравнению:



По данным РФА (см. рис. 1, кривая 4) конечным продуктом окислительного термоллиза на воздухе является моноклинный оксид висмута. Более подробно фазовые превращения фумарата висмутила (III) в ходе термического разложения описаны в [11]. Экспериментально определенное значение изменения массы Δm (17.5 мас. %) соответствует теоретическому значению Δm_T (17.4 мас. %), рассчитанному для образца состава $(BiO)_2C_4H_2O_4$.

Изображения СЭМ свежесожденного из хлорнокислого раствора фумарата висмутила (III) свидетельствуют, что образец, полученный при 23 °C и промытый водой, представляет собой микроструктуры в виде сферических частиц размером 10–15 мкм, состоящие из более мелких нанопластинок (рис. 2, а). Удельная поверхность продукта равна 8.7 м²/г. Образец, полученный при 60 °C, содержит агрегаты частиц размером 2–4 мкм, состоящие из пластинок толщиной менее 0.1 мкм (см. рис. 2, б). В этом случае удельная поверхность – 9.9 м²/г. На основании данных СЭМ (см. рис. 2, б, в) можно полагать, что сферические микроструктуры формируются с помощью механизма пространственной самоорганизации, описанной в

работе [12] для оксокарбоната висмутила состава $(BiO)_2CO_3$. На начальной стадии наночастицы фумарата висмутила (III) образуются по реакции взаимодействия Bi^{3+} с анионами $C_4H_2O_4^{2-}$, далее в процессе остывающего старения формируются нанопластины. Известно, что по закону Гиббса–Томсона из-за различия в энергиях Гиббса более крупные частицы имеют меньшую растворимость по сравнению с мелкими, и в результате происходит рост крупных частиц за счет растворения более раздробленных. Также считается, что решающую роль в морфологии продукта реакции играет его кристаллическая структура. Повышенная интенсивность рефлекса с межплоскостным расстоянием 10.47 Å на рентгенограмме фумарата висмутила (III) характерна для соединений висмута со слоистой структурой и развитой плоскостью (001) [13, 14]. Среди соединений висмута присутствуют таковые со структурой Силлена [15], где плоскости (001), содержащие слои $[Bi_2O_2]^{2+}$, чередуются с анионными слоями. Как описано в [14], плоскости (110) подрешетки висмута имеют больше оборванных связей, поэтому, согласно закону Гиббса–Томсона, характеризуются более высоким химическим потенциалом. Внутренний анизотропный рост приводит к преимущественному формированию нанопластин вдоль плоскости (001) вследствие более быстрого роста плоскостей (110). На последнем этапе формирования микроструктур фумарата висмутила (III) происхо-

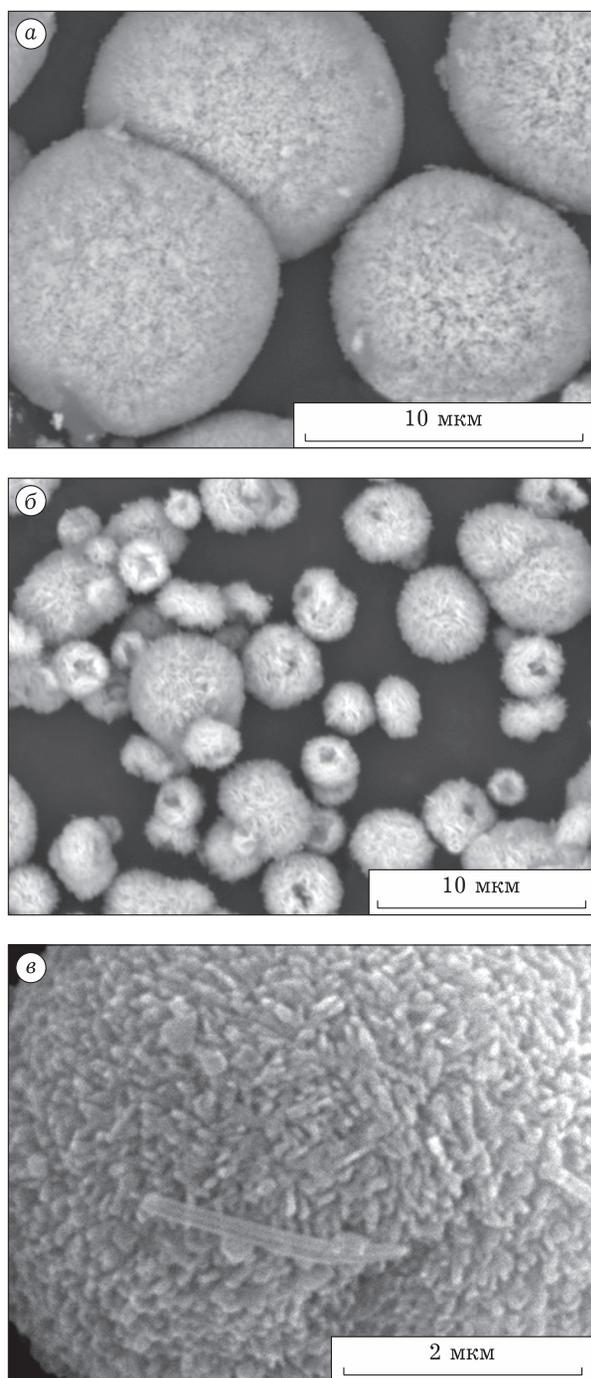


Рис. 2. Изображения СЭМ образцов фумарата висмута (III), полученных при 23 (а, в) и 60 °С (б), промытых водой.

дит самосборка нанопластин в сферические частицы.

Методом малоуглового рассеяния лазерного излучения проведен гранулометрический анализ порошков. Установлено, что 62,6 % частиц, полученных при 60 °С, собираются в агрегаты размером 19–43 мкм, что согласуется с данными микроскопического исследования образцов. Величины стандартного отклонения свидетельствуют о широком диапазоне распределения частиц и агрегатов по размерам [16], т. е. в целом обе системы являются полидисперсными (табл. 2). Гистограмма образца, полученного при 23 °С, симметрична, однако значение показателя асимметричности указывает на недостаточную сегрегацию образца, т. е. не выделяется фракция, отвечающая узкому размерному диапазону. Значение показателя асимметричности для порошка, полученного при 60 °С, характерно для низкосимметричного распределения, что свидетельствует о присутствии агрегатов, не идентичных по размеру.

Сравнение ИК- и КР-спектров полученной соли проводили со спектрами исходной фумаровой кислоты [10]. Так, в ИК-спектре фумаровой кислоты (табл. 3) наблюдается ряд характеристических полос [17, 18], которых нет в спектре исследуемой соли. Валентные колебания связи O–H карбоксильных групп фумаровой кислоты проявляются в виде слабой полосы с максимумом при 3084 см⁻¹. В области 3000–2500 см⁻¹ наблюдается группа полос, перекрывающихся с полосами валентных колебаний связи C–H (слабая полоса при 3078 см⁻¹ в КР-спектре) и отвечающих колебаниям O–H...N групп, связанных в димеры водородными связями [19]. Валентные колебания связи C=C проявляются в виде полосы сильной интенсивности при 1668 см⁻¹ (в КР-спектре), а колебаниям связи C=O карбоксильной группы соответствует широкая интенсивная полоса с максимумом при 1677 см⁻¹ (в ИК-спектре). Небольшой сдвиг полосы C=O в низкочастотную область свидетельствует о наличии димеризованных карбоксильных групп,

ТАБЛИЦА 2

Результаты дисперсионного анализа образцов фумарата висмута (III)

T, °C	Средний размер 50 мас. % частиц и агрегатов (D_{50}), мкм	Средний размер частиц и агрегатов (D), мкм	Стандартное отклонение*	Показатель асимметричности*
23	11.6	11.7	2.137 (2–4)	-0.039 (-0.43 ... 0.43)
60	26.2	30.85	24.1 (>16)	3.489 (>1.3)

* В скобках указан интервал значений, приведенный в [16].

а повышенная интенсивность – о *транс*-ориентации молекул и сопряжении связей C=O и C=C [17]. Полосы средней интенсивности в области 1420–1400 см⁻¹ (1410 см⁻¹ в КР-спектре) могут быть отнесены к симметричным колебаниям карбоксильных групп (COO)⁻, связанных в димеры [18]. Наличие составных частот (обычно дублет) в области 1320–1210 см⁻¹ (в ИК- и КР-спектрах) относятся к плоскостным деформационным колебаниям связей C–H и O–H гидроксильной группы, которые тесно сопряжены с валентными колебаниями C–O [20]. Следом за полосой валентных колебаний связи C–CO⁻ с максимумом при 1011 см⁻¹ расположена широкая полоса средней интенсивности в интервале поглощения 980–800 см⁻¹ (980–890 см⁻¹ в КР-спектре), характерная для неплоскостных деформационных колебаний O–H, C–O и C–H [17, 20]. Две полосы средней интенсивности при 634 и 549 см⁻¹ отвечают веерным и маятниковым деформационным колебаниям карбоксильной группы соответственно [18, 20].

Для соли фумаровой кислоты сравнение характеристических полос ИК- и КР-спектров проводили также со спектрами формиата висму-

та, фумаратов калия, серебра и редкоземельных металлов (III) [20–23]. При рассмотрении ИК-спектра полученной соли можно отметить отсутствие полосы поглощения, характерной для карбонильной группы фумаровой кислоты, и появление двух полос с максимумами при 1511 и 1396 см⁻¹ (1508 и 1402 см⁻¹ в КР-спектре), которые отвечают асимметричным и симметричным колебаниям карбоксилатного аниона (COO⁻). Разность между значениями волновых чисел $\Delta(\nu_{as}-\nu_s)$ для COO⁻ равна 116 см⁻¹ (для фумарата натрия – 169 см⁻¹), что позволяет сделать вывод о бидентатной координации связей карбоксильных групп фумаровой кислоты к катионам висмутила (III) при неполном выравнивании длин связей в карбоксилатном анионе аналогично фумаратам редкоземельных металлов [22]. В КР-спектре соли смещение полосы валентных колебаний двойной связи на 34 см⁻¹ также может указывать на замещение протона карбоксильной группы. Если предположить, что в рассматриваемом соединении присутствует одна недиссоциированная карбоксильная группа – COOH, то в ИК-спектре наблюдалась бы полоса в области 1715–1690 см⁻¹. Поскольку в спектре

ТАБЛИЦА 3

Отнесение полос ИК- и КР-спектров фумаровой кислоты и фумарата висмутила (III)

Характеристические полосы поглощения в спектрах, см ⁻¹		Отнесение полос		
ИК	КР	ИК	КР	
Фумаровая кислота		Фумарат висмутила (III)		
3084	–	–	–	$\nu(\text{O-H})$
3000–2500	–	–	–	димеры, связанные H-связями [19]
–	3071	–	3068	$\nu(\text{C-H})$
–	1698	–	1652	$\nu(\text{C=C})$ [21]
1674	1607	–	1603	$\nu(\text{C=O})$ [20], в том числе димеров
–	–	1511	1550 1508	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1420 1403пл	1410	1396	1402	$\nu_s(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=O})$ [20]
1320–1200	1279	1202	1270	$\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{OH})_{ip}$, $\delta(\text{C-H})_{ip}$
1011	979пл	974	984	$\nu(\text{C-CO}_2)$ [20, 21], $\delta(\text{C-H})_{oop}$, $\delta(\text{O-H})_{oop}$, $\delta_\gamma(\text{C-O})$ [19]
921пл	956	891пл	905	
904	912	831пл		
780пл 720пл	–	801	758	$\delta_s(\text{COO}^-)$ [20]
643 581	695	658 580	644	$\omega(\text{COO}^-)$ [21]
549пл	451	–	437	$r(\text{COO}^-)$ [21]
–	–	519	–	$\nu(\text{Bi-O})$ [23]

Примечания. 1. Колебания: ν – валентное (индекс s относится к симметричному, as – к асимметричному), δ – деформационное (индекс s относится к ножничным колебаниям, γ – к торсионным), ω – веерное, r – крутильное, ip – плоскостное, oop – внеплоскостное. 2. Пл – плечо. 3. Прочерк – нет поглощения.

полученного соединения данной полосы не обнаружено, то следует полагать, что карбоксильные группы фумаровой кислоты дважды депротонированы. Так, две полосы поглощения при 1202 см^{-1} (1270 см^{-1} в КР-спектре) и 974 см^{-1} отвечают плоскостным и неплоскостным деформационным колебаниям группы С–Н. Слабая полоса поглощений при 984 см^{-1} в КР-спектре соответствует валентным колебаниям связи С–С [20]. К ножничным деформационным колебаниям карбоксилатного аниона относятся сильная и слабая полосы с максимумами при 801 см^{-1} (ИК-спектр) и 758 см^{-1} (КР-спектр) соответственно, при этом веерным колебаниям соответствуют полосы при 658 и 581 см^{-1} (ИК-спектр) и 644 см^{-1} (КР-спектр) [21]. Среднюю широкую полосу с максимумом при 519 см^{-1} в ИК-спектре можно отнести к валентным колебаниям связи Bi–O [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе фумарат висмута (III) получен осаждением из хлорнокислых растворов, а также описана методика синтеза соли при различных температурах. На основании данных химического анализа, ДТА, РФА, ИК- и КР-спектроскопии подтвержден состав соединения. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что при добавлении хлорнокислого раствора висмута в раствор фумаровой кислоты вне зависимости от ее концентрации образуется дважды депротонированная соль фумаровой кислоты состава $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$. Также установлено, что с ростом концентрации фумаровой кислоты в растворе и температуры процесса увеличивается степень осаждения висмута. Целесообразно проводить синтез фумарата висмута (III) из хлорнокислых растворов при стехиометрическом молярном соотношении висмут/фумарат-ион ($n = 2$) и температуре процесса $60\text{ }^\circ\text{C}$ для снижения расхода фумаровой кислоты.

При помощи сканирующей электронной микроскопии установлено, что микроструктуры фумарата висмута (III), полученные при 23 и $60\text{ }^\circ\text{C}$, имеют сферическую форму и состоят из кристаллических нанопластинок. По данным низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов составляет 8.7 и $9.9\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. При окислительном термолизе фумарата висмута (III) при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ образуется оксид висмута моноклинной модификации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А17-117030310277-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li H., Sun H. Recent advances in bioinorganic chemistry of bismuth // *Current Opinion in Chemical Biology*. 2012. Vol. 16. P. 74–83.
- Попова Е. В., Бойко А. Н., Орлова Е. В. Диметилфумарат в терапии ремитирующего рассеянного склероза // *Журн. неврологии и психиатрии*. 2016. Т. 116, № 10-2. P. 68–72.
- Харитоновна М. В., Желтова А. А., Иежица И. Н., Озеров А. А., Спасов А. А. Изучение эффективности некоторых органических солей магния при экспериментальной гипомagneзиемии // *Вестн. ОГУ*. 2011. Т. 134, № 15. С. 153–155.
- Baes C. F., Mesmer R. E. The hydrolysis of cations. NY: Wiley, 1976. 512 p.
- Sandwall B. An X-ray diffraction study of the hexanuclear complex of Bi (III) in aqueous perchlorate solution. Determination of the oxygen positions // *Acta Chem. Scand*. 1980. Vol. 34A. P. 93–98.
- Поляк Э. А., Мусихин Р. Н., Родионова Л. А. Определение свободной кислоты в растворах гидролизующихся солей сложного состава // *Журн. аналит. химии*. 1970. Т. 25, № 12. С. 2447–2450.
- Фадеева В. П., Тихова В. Д., Никуличева О. Н. Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63, № 11. С. 1197–1210.
- Коростылев П. П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии (Справочник) / Под ред. А. И. Бусева. М.: Металлургия, 1984. 272 с.
- Миланов М., Реш Ф., Халкин В. А., Хеннигер Ю., Ким Х. Ч. Гидролиз Bi (III) в водных растворах // *Радио-химия*. 1987. Т. 29, № 1. С. 21–28.
- Suzuki Y., Muraishi K., Matsuki K. Thermal behavior of dicarboxylic acids. Determination of melting points by DTA // *Thermochimica Acta*. 1992. Vol. 211. P. 171–180.
- Mishchenko K. V., Gerasimov K. B., Yukhin Y. M. Thermal decomposition of some bismuth oxocarboxylates with formation of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 25, No. P3. P. 391–394.
- Cheng H., Huang B., Yang K., Wang Z., Qin X., Zhang X., Dai Y. Facile template-free synthesis of hierarchical microflowers and their associated photocatalytic activity // *ChemPhysChem*. 2010. Vol. 11. P. 2167–2173.
- Duan F., Zheng Y., Liu L., Chen M., Xie Y. Synthesis and photocatalytic behavior of 3D flowerlike bismuth oxide formate architectures // *Mater. Lett*. 2010. Vol. 64. P. 1566–1569.
- Aurivillius B. X-ray studies on bismuth oxide acetate $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{OBi}$ and related compounds // *Acta. Chem. Scand*. 1955. Vol. 9, No. 7. P. 1213–1218.
- Sillen L. G. Uber eine familie von oxyhalogeniden // *Naturwiss*. 1942. Vol. 470, No. 22. P. 318–324.
- Blott S. J., Pye K. GRADISTAT: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surf. Process. Landf*. 2001. Vol. 26. P. 1237–1248.
- G. Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. 3rd Ed. Wiley, 2004. 366 p.
- Bellamy L. The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. 1st Ed. Springer Netherlands, 1975. 433 p.

- 19 Тимакова Е. В., Афонина Л. И., Юхин Ю. И., Булина Н. В., Володин В. А. Получение малатов висмута (III) осаждением из нитратных растворов // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 3. P. 311–319.
- 20 Schulte J. P., Grass S., Treuel L. Adsorption of dicarboxylic acids onto nano-structured silver surfaces – surface-enhanced Raman scattering studies of pH-dependent adsorption geometries // *J. Raman Spectros.* 2013. Vol. 44. P. 247–254.
- 21 Maury L., Bardet L., Brunel R., Vierne R. Spectres Raman du monocristal de fumarate de potassium dihydraté, $K_2H_2C_4O_4 \cdot 2H_2O$ // *J. Raman Spectros.* 1981. Vol. 11, No. 1. P. 14–19.
- 22 Ionashiro E. Y., Caires F. J., Siqueira A. B., Lima L. S., Carvalho C. T. Thermal behaviour of fumaric acid, sodium fumarate and its compounds with light trivalent lanthanides in air atmosphere // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 108. P. 1183–1188.
- 23 Gattow G., Sarter K. Bismuth(III)-formate // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980. Vol. 463. P. 163–166.