

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОСНОВНОГО СУКЦИНАТА ВИСМУТА (III) ПО РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА ВИСМУТА С РАСТВОРОМ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Е.В. Тимакова, Е.И. Бунькова, Л.И. Афонина, Ю.М. Юхин

Евгения Владимировна Тимакова (ORCID 0000-0002-7015-9231)*, Екатерина Игоревна Бунькова (ORCID 0000-0002-4081-7619), Любовь Игоревна Афонина (ORCID 0000-0002-5606-3022)

Кафедра химии и химической технологии, Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, Российская Федерация, 630073

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Российская Федерация, 630128

E-mail: timakova@solid.nsc.ru *, catya.bunkova@yandex.ru, aflu@ngs.ru

Юрий Михайлович Юхин (ORCID 0000-0001-9261-0364)

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Российская Федерация, 630128

E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

Методами электронной микроскопии и гранулометрического анализа исследовано влияние химической предыстории получения прекурсора, моноклинной модификации α - Bi_2O_3 , на морфологические особенности синтезируемого из него антибактериального лекарственного препарата основного сукцината висмута. Показано, что основным сукцинатом висмута состава $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ целесообразно получать взаимодействием оксида висмута α - Bi_2O_3 с раствором янтарной кислоты при молярном отношении сукцинатионов к висмуту, равном 0,6-1,0, и температуре процесса 60-80 °С. Состав продуктов осаждения подтвержден данными рентгенофазового и химического анализов. В качестве прекурсоров в синтезе основного сукцината висмута использовались образцы оксидов висмута различных морфологий, отличающиеся химической предысторией их синтеза. Для получения моноклинной модификации оксида висмута α - Bi_2O_3 использовались методы, основанные на окислительном термоллизе оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, основного оксалата BiOHC_2O_4 и основного карбоната висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, а также щелочной обработке твердого $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или технологического раствора висмута в азотной кислоте. Согласно данным электронной микроскопии, образцы α - Bi_2O_3 , полученные в результате окислительного термоллиза, представляют собой псевдоморфозы, сохраняющие облик и размеры исходных соединений, которые впоследствии определяют средний размер агрегатов частиц, образующихся в порошках основного сукцината висмута. Это подтверждается также данными дисперсионного анализа. На основании данных дисперсионного анализа с использованием «геометрического» метода рассчитан средний размер частиц/агрегатов, стандартное отклонение и степень асимметрии кривой распределения для полученных образцов основного сукцината висмута. Показано, что наименьший размер частиц порошка основного сукцината висмута соответствует образцу, полученному при обработке янтарной кислотой оксида висмута α - Bi_2O_3 , осаждаемого при добавлении технологического азотнокислого раствора висмута в раствор гидроксида натрия.

Ключевые слова: прекурсор, оксид висмута (III), янтарная кислота, синтез, основной сукцинат висмута, мелкокристаллические порошки, электронная микроскопия, дисперсионный анализ

Для цитирования:

Тимакова Е.В., Бунькова Е.И., Афонина Л.И., Юхин Ю.М. Получение мелкокристаллического основного сукцината висмута (III) по реакции взаимодействия оксида висмута с раствором янтарной кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 101–108

For citation:

Timakova E.V., Bun'kova E.I., Afonina L.I., Yukhin Yu.M. Preparation of finely crystalline basic bismuth (III) succinate by the reaction of bismuth oxide with succinic acid solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 1. P. 101–108

PREPARATION OF FINELY CRYSTALLINE BASIC BISMUTH (III) SUCCINATE BY THE REACTION OF BISMUTH OXIDE WITH SUCCINIC ACID SOLUTION

E.V. Timakova, E.I. Bun'kova, L.I. Afonina, Yu.M. Yukhin

Evgeniya V. Timakova (ORCID 0000-0002-7015-9231)*, Ekaterina I. Bun'kova (ORCID 0000-0002-4081-7619), Liubov I. Afonina (ORCID 0000-0002-5606-3022)

Department of Chemistry and Chemical Technology, Novosibirsk State Technical University, K. Marks ave., 20, Novosibirsk, 630073, Russia

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the RAS, Kutatelagze st., 18, Novosibirsk, 630128, Russia

E-mail: timakova@solid.nsc.ru *, catya.bunkova@yandex.ru, aflu@ngs.ru

Yuri M. Yukhin (ORCID 0000-0001-9261-0364)

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the RAS, Kutatelagze st., 18, Novosibirsk, 630128, Russia

E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

Using the methods of electron microscopy and grain size analysis the influence of the chemical prehistory of obtaining the precursor, monoclinic modification of α - Bi_2O_3 , on the morphological features of the antibacterial drug, basic bismuth succinate, synthesized from it has been investigated. The basic bismuth succinate of the composition $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ is shown to obtain expediently by the interaction of bismuth oxide α - Bi_2O_3 with a succinic acid solution at molar ratio of succinate ions to bismuth equal to 0.6-1.0 and process temperature of 60-80 °C. The composition of the precipitation products was confirmed by the data of X-ray phase and chemical analyses. Methods based on the oxidative thermolysis of bismuth oxonitrate of composition $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$, basic oxalate BiOHC_2O_4 and basic bismuth carbonate $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, as well as alkaline treatment of solid $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ or technological bismuth solutions in nitric acid were used for obtaining the monoclinic modification of bismuth oxide with different morphology. According to electron microscopy data, the α - Bi_2O_3 samples after oxidative thermolysis are a pseudomorphosis retaining the appearance and size of the original compounds, which subsequently determine the average size of particle aggregates formed in basic bismuth succinate powders. This is also confirmed by the data of the grain size analysis. The "geometric" method was used to calculate the average particle/aggregate size, standard deviation, and the degree of asymmetry of the distribution curve for obtained samples of basic bismuth succinate. It is shown that a sample of the basic bismuth succinate powder with the smallest particle size was obtained after treatment with succinic acid of bismuth oxide α - Bi_2O_3 , which had been preliminarily precipitated by adding a technological bismuth nitric acid solution to sodium hydroxide solution.

Key words: precursor, bismuth (III) oxide, succinic acid, synthesis, basic bismuth succinate, fine-crystalline powders, electron microscopy, grain size analysis

ВВЕДЕНИЕ

Янтарная кислота ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) является третьим членом ряда двухосновных предельных кислот и представляет собой природный метаболит цикла Кребса (цикл трикарбоновых кислот) – важнейшего ферментативного процесса, занимающего центральное место в общей системе обмена веществ и энергии в живом организме [1]. Благодаря этому янтарная кислота широко применяется в медицине при лечении анемии, сердечно-сосудистых заболеваний, воспалении щитовидной железы, как противоядие при отравлениях, а также

при нарушении мозгового кровообращения и заболеваниях суставов. Янтарная кислота используется в качестве активного ингредиента как самостоятельно, так и в сочетании с другими веществами, ее производными или солями – сукцинатами [2, 3].

Карбоксилаты висмута находят широкое применение в медицинских целях [4-8]. Так, основная висмутовая соль янтарной кислоты состава $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ является лекарственной субстанцией препаратов «Вiquinol» (Merck, Германия) и «Pholcones» (Cooper, Франция) и применяется для лечения ангин, ларингитов и фарингитов.

Соединения висмута для медицины получают обычно осаждением из азотнокислых растворов [9, 10]. Содержание нитрат-ионов в них после осаждения не должно превышать 0,4%, так как последние в желудочно-кишечном тракте могут трансформироваться в нитриты, обладающие канцерогенным действием. В этой связи практический интерес представляет разработка способа получения основного сукцината висмута в отсутствие нитрат-ионов по реакции взаимодействия оксида висмута с раствором янтарной кислоты.

Поскольку превращение нерастворимых соединений висмута в организме является гетерогенным процессом, который лимитируется диффузией, то для увеличения ее скорости необходимо измельчение частиц твердого реагента. Как следствие, наибольшей терапевтической активностью будут обладать мелкокристаллические субстанции соединений висмута [11]. Морфологические особенности получаемых висмутсодержащих субстанций целесообразно регулировать при использовании твердых прекурсоров, имеющих различную химическую предысторию.

Порошки моноклинной модификации α - Bi_2O_3 обычно получают в результате переработки азотнокислого раствора висмута [12] или при окислительном термолизе осаждаемых из него в результате гидролитической переработки оксонитратов висмута [13, 14]. При термолизе азотнокислых солей происходит выделение в газовую фазу вредных оксидов азота, поэтому особый интерес в качестве прекурсоров представляют карбонаты и оксалаты металлов, в результате термического разложения которых выделяются оксиды углерода и вода, а также образуются мелкокристаллические порошки оксидов металлов [15-17].

В настоящей работе с привлечением методов электронной микроскопии и дисперсионного анализа детально обсуждается влияние химической предыстории α - Bi_2O_3 на морфологические особенности лекарственной субстанции $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{O}(\text{BiO}))_2$, получаемой в системе « α - Bi_2O_3 – раствор янтарной кислоты» с целью выбора условий синтеза мелкокристаллического основного сукцината висмута (III), необходимого для медицинских применений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали минеральные кислоты, соли и щелочи квалификации «х.ч.» или «ос.ч.». Исходный раствор висмута в азотной кислоте (450 г/л Bi) готовили из металлического висмута марки Ви 0 согласно [18].

Для получения основного сукцината висмута навеску янтарной кислоты массой 1,5-2,5 г растворяли в 50 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при температуре 60-80 °C добавляли 5 г α - Bi_2O_3 и смесь перемешивали в течение 3 ч.

Условия получения образцов α - Bi_2O_3 , имеющих различную химическую предысторию (образцы 1-5), представлены в табл. 1. В качестве образца 6 использовали коммерческий оксид висмута α - Bi_2O_3 , Varistor grade, (НЕК, Германия).

Прекурсоры для получения образцов α - Bi_2O_3 путем термического разложения готовили следующим образом. Гидрат гексанитрат тетрагидроксо-тетраоксо-гексависмута (III) $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (далее оксогидроксонитрат висмута) получали при разбавлении исходного раствора висмута в азотной кислоте дистиллированной водой, нагретой до 60 °C, в соотношении 1:10. Оксокарбонат висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ получали добавлением исходного азотнокислого раствора висмута к 2,5 М раствору карбоната аммония при pH = 9 и температуре (22 ± 2) °C или обратным порядком добавления реагентов. Основной оксалат висмута BiOHC_2O_4 получали добавлением азотнокислого раствора висмута в раствор щавелевой кислоты при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту равному 1,0 и температуре 40 °C. Полученные осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре (Bruker D8 Advance, Германия) с использованием излучения Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Данные рентгеновской дифракции собирались в режиме сканирования со скоростью сканирования $0,5^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$ в диапазоне $4^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных ICDD PDF-4 (2011). Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) сканирующим электронным микроскопом Hitachi TM 1000 (Hitachi Ltd., Япония). Гранулометрический анализ порошков выполняли с использованием лазерного анализатора размера частиц Микросайзер 201А (ООО "ВА Инсталт", Россия).

Химическое определение макроколичеств Bi(III) в растворах проводили методом титрования раствором комплексона III, используя в качестве индикатора ксиленоловый оранжевый. Микроколичества Bi(III) определяли фотоколориметрически с иодидом калия. Содержание углерода и водорода в полученных образцах определяли модифицированным методом Прегля с гравиметрическим

окончанием анализа. Концентрацию нитрат-ионов определяли фотоколориметрическим методом с салицилатом натрия [19] после предварительной обработки твердых веществ 2 М раствором NaOH при нагревании.

Таблица 1

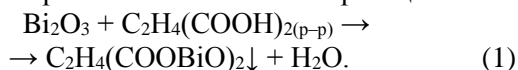
Условия получения образцов α - Bi_2O_3 с различной химической предысторией
Table 1. Conditions for obtaining α - Bi_2O_3 samples with different chemical prehistory

Образец	α - Bi_2O_3 условия получения
1	Термолиз $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 ч при 600 °С
2	Термолиз $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 4 ч при 400 °С
3	Термолиз BiOHC_2O_4 4 ч при 400 °С
4	Щелочная обработка $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5	Щелочная переработка технологического азотнокислого раствора висмута
6	Промышленный образец, Varistor grade (НЕК, Германия)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА соединения, используемые для получения оксида висмута окислительным термолизом, соответствуют составам: $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10], $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (ICDD 000-41-1488) и BiOHC_2O_4 (ICDD 010-77-6175). Продукты их окислительного термолиза, щелочной обработки $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и азотнокислого раствора являются моноклинной модификацией оксида висмута α - Bi_2O_3 (ICDD 040-03-2034) (рис. 1, 1). Остаточное содержание нитрат-ионов в образцах α - Bi_2O_3 в мас. %: 0,30 (1), 0,04 (2), 0,05 (3), 0,14 (4) и 0,04 (5).

Лекарственную субстанцию основного сукцината висмута получали обработкой образцов α - Bi_2O_3 с различной химической предысторией растворами янтарной кислоты согласно реакции:



Согласно данным РФА, дифрактограммы продуктов, полученных с использованием оксидов висмута (образцы 1-5), идентичны и не содержат дифракционных максимумов исходных веществ – α - Bi_2O_3 и янтарной кислоты (ICDD 000-31-1899) (рис. 1, 1-3). Данные химического анализа подтверждают, что продукты имеют состав $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$. Так, образец основного сукцината висмута, полученного из образца 5, содержит (мас. %): Bi – 72,9

(расч. 73,85); С – 8,30 (8,48); Н – 0,65 (0,71). Содержание нитрат-ионов во всех образцах основного сукцината висмута не превышает 0,02%.

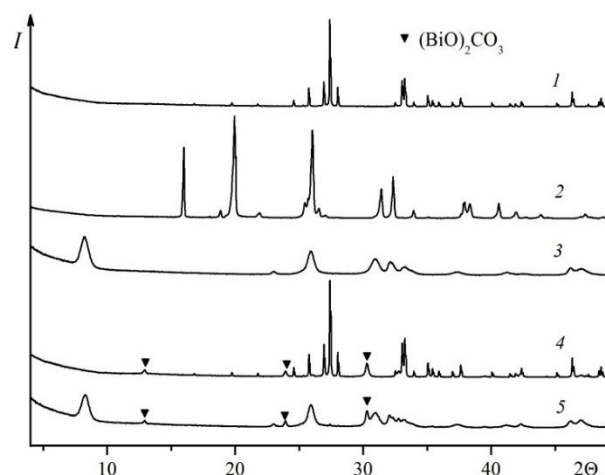


Рис. 1. Рентгенограммы образцов α - Bi_2O_3 , полученного при щелочной обработке азотнокислого раствора висмута (1), и квалификации Varistor grade (НЕК, Германия) (4), янтарной кислоты (2), основных сукцинатов висмута (3, 5), синтезированных из них

Fig. 1. X-ray patterns of α - Bi_2O_3 samples obtained by alkaline treatment of bismuth nitrate solution (1) and Varistor grade (НЕК, Germany) (4), succinic acid (2), basic bismuth succinates (3, 5) synthesized from them

Данные РФА показали, что после обработки раствором янтарной кислоты промышленного образца оксида висмута (образец 6) образуется смесь основного сукцината висмута и оксокарбоната висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (рис. 1, 5), который в данных условиях не взаимодействует с янтарной кислотой. Присутствие последнего подтверждено также в исходном образце 6 (рис. 1, 4), что может быть результатом хемосорбции CO_2 . Таким образом, при непосредственном использовании промышленных образцов Bi_2O_3 в производстве лекарственных субстанций висмутовых солей необходимо предусматривать стадию их предварительной термической обработки на воздухе при температуре 400-500 °С с целью разложения примеси оксокарбоната висмута.

Анализ ИК и КР спектров основного сукцината висмута, полученного из образца 5, в сравнении со спектрами янтарной кислоты позволил сделать вывод о характере химических связей и молекулярной структуре исследуемого соединения. Некоторые значения волновых чисел характеристических полос колебаний в ИК и КР спектрах основного сукцината висмута и их отнесение приведены в табл. 2 [20, 21]. Наблюдаемая в ИК и КР спектрах янтарной кислоты сильная полоса при 1700 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$

карбонильной группы [22], отсутствует в спектрах исследуемой соли, что указывает на координацию дважды депротонированных остатков янтарной кислоты катионами висмута. Появление в ИК и КР спектрах основного сукцината висмута интенсивных характеристических полос валентных асимметричных $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, симметричных $\nu_s(\text{COO}^-)$ и деформационных $\delta(\text{COO}^-)$ колебаний карбоксилат-ионов, а также валентных колебаний связи Bi–O подтверждают это.

Таблица 2

Характеристические полосы колебаний в ИК и КР спектрах основного сукцината висмута
Table 2. Characteristic vibrational bands in the IR and Raman spectra of basic bismuth succinate

ИК (см ⁻¹)	КР (см ⁻¹)	Отнесение полос
2980	2970	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{CH}_2)$
2955	2950	
1550	1555	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1400	1445	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1425	1430	$\delta(\text{CH}_2)$
1215	1310	$\nu_{as}(\text{C}-\text{C})$
928	951	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$
817	–	$\delta(\text{C}-\text{O})$
660	–	$\delta(\text{COO}^-)$
525	590	$\nu(\text{Bi}-\text{O})$

Данные электронной микроскопии позволили проследить существенное влияние химической предыстории получения прекурсоров $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на морфологию синтезированных образцов сукцината висмута. Показано, что образцы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученные окислительным термолизом соединений $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и BiOHCO_2 , представляют собой псевдоморфозы – пористые компактные образования, состоящие из частиц продукта превращения и сохраняющие геометрические размеры и формы исходных частиц предшественников [23, 24].

На рис. 2 приведены электронные микрофотографии образцов оксида висмута (для примера выбраны наиболее характерные образцы 1 и 5), а также основных сукцинатов, полученных из них при обработке растворами янтарной кислоты. Так, образец 1 (рис. 2а), полученный термическим разложением при высокой температуре соединения $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляет собой оплавленные призматического вида агрегаты с размером в базисной плоскости 10–30 мкм, а по толщине 10–20 мкм. Он хорошо сохранил облик и размеры сростков короткопризматических кристаллов исходного соединения.

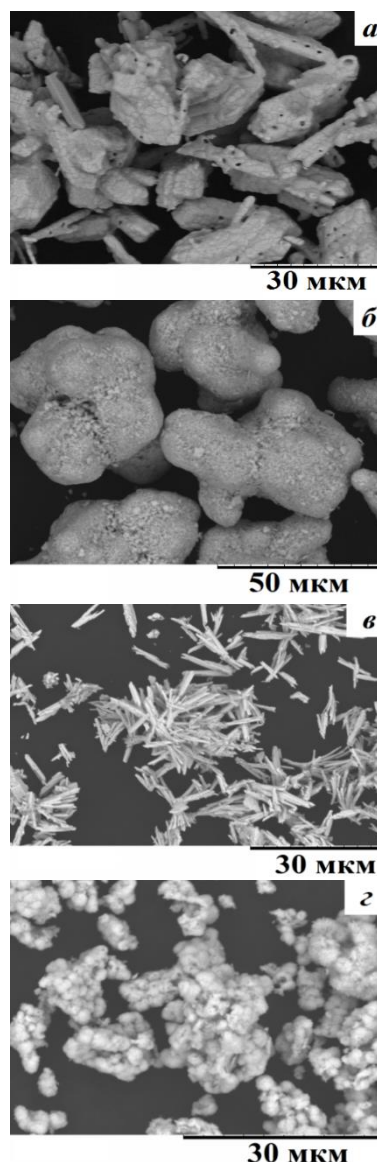


Рис. 2. Микрофотографии образцов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученных термолизом $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и щелочной обработкой азотнокислого раствора висмута (б), и образцов основного сукцината висмута, синтезированных из них (б, г)

Fig. 2. Micrographs of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ samples obtained by thermolysis of $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) and alkaline treatment of bismuth nitrate solution (б), and samples of basic bismuth succinate synthesized from them (б, г)

При обработке данного оксида янтарной кислотой получаемые частицы основного сукцината висмута (рис. 2, б) также сохраняют призматический облик исходных кристаллов, немного увеличиваясь в размерах за счет образования на их поверхности сферических частиц конечного продукта размером до 6–8 мкм. Обработка технологического раствора висмута в азотной кислоте раствором гидроксида натрия сопровождается образованием мелкокристаллического порошка оксида висмута (образец 5), представляющего собой агрегированные игольчатые кристаллы длиной до 10 мкм

и толщиной 1-1,5 мкм (рис. 2, в). Сходную морфологию имеет образец 4. Их обработка янтарной кислотой приводит к образованию агрегатов размером от 5 до 20 мкм, которые в свою очередь состоят из сферических образований размером 1-3 мкм, построенных из тонких игольчатых частиц длиной 1-2 мкм и толщиной 0,1-0,2 мкм (рис. 2, з).

Для порошков основного сукцината висмута был проведен анализ их гранулометрического состава, результаты которого представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты дисперсионного анализа образцов основного сукцината висмута

Table 3. Results of grain size analysis for samples of basic bismuth succinate

№	D_{50}	D_1	σ	Sk
	МКМ			
1	40,2	34,14	2,06	-0,41
2	19,6	17,91	1,78	-0,17
3	5,36	5,46	2,03	0,13
4	10,8	8,61	2,61	-0,59
5	6,11	4,83	2,67	-0,42
6	13,0	11,28	1,97	-0,067

Для синтезированных образцов $C_2H_4(CO_2O)Bi_2O_3$ приведены рассчитанные «геометрическим» методом [25] значения среднего размера частиц/агрегатов (D_1), величины их стандартных отклонений (σ), степени асимметрии распределения частиц (Sk) и значения размера 50 масс. % частиц/агрегатов (D_{50}). Полученные значения стандартного отклонения σ находятся в диапазонах 1,62-2,00 мкм (образцы 2, 6) и 2,00-4,00 мкм (образцы 1, 3-5), что указывает соответственно на умеренное и широкое распределение частиц по размерам [25]. Оценка симметричности кривых распределения по величине степени асимметрии ($|Sk| < 0,5$) показывает, что практически для всех образцов асимметрия незначительна. Анализ полученных результатов свидетельствует, что распределение частиц по размерам в исследуемых образцах близко к нормальному. Это позволяет предположить, что процессы осаждения оксонитрата, оксокарбоната, основного оксалата и оксида висмута, а также образование осадков основного сукцината висмута происходит в условиях, близких к равновесным, и сопровождается процессами рекристаллизации.

Результаты дисперсионного анализа порошков основного сукцината висмута хорошо со-

гласуются с данными электронной микроскопии. Самый большой размер частиц (34,14 мкм) у основного сукцината висмута, полученного из оксида висмута (образец 1) после термического разложения оксогидроксонитрата висмута (рис. 2, б). Наименьший размер частиц (4,83 мкм) соответствует образцу основного сукцината висмута, полученному из Bi_2O_3 (образец 5) в результате щелочной обработки технологического висмутсодержащего азотнокислого раствора (рис. 2, з). Отметим, что использование в качестве прекурсора оксида висмута, полученного при термолизе основного оксалата (образец 3), позволяет синтезировать мелкокристаллические порошки субстанций с наименьшим отклонением размеров частиц от среднего значения. Однако в этом случае требуются дополнительные материальные затраты на предварительное получение $BiOHC_2O_4$.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследования, выполненные с использованием методов электронной микроскопии и дисперсионного анализа, свидетельствуют, что морфология и размер частиц порошков основного сукцината висмута существенно зависят от химической предыстории образцов прекурсоров $\alpha-Bi_2O_3$. Показано, что мелкокристаллический порошок основного сукцината висмута может быть синтезирован из оксида висмута, полученного осаждением из азотнокислого раствора щелочным гидролизом, с последующим его взаимодействием с раствором янтарной кислоты. Методы электронной микроскопии и дисперсионного анализа целесообразно использовать для морфологического контроля соединений висмута, используемых в качестве лекарственных субстанций.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_21 и ИХТТМ СО РАН 121032500064-8.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

The work was performed in accordance with the thematic plan of NSTU TP-KhKhT-1_21 and IKhTTM of SB of the RAS 121032500064-8. The authors declare that they have no conflicts of interest requiring disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benit P., Letouze E., Rak M., Aubry L., Burnichon N., Favier J., Gimenez-Roqueplo A., Rustin P. Unsuspected task for an old team: succinate, fumarate and other Krebs cycle acids in metabolic remodeling. *Biochim. et Biophys. Acta*

REFERENCES

1. Benit P., Letouze E., Rak M., Aubry L., Burnichon N., Favier J., Gimenez-Roqueplo A., Rustin P. Unsuspected task for an old team: succinate, fumarate and other Krebs cycle acids in metabolic remodeling. *Biochim. et Biophys. Acta*

- (BBA)-Bioenergetics. 2014. V. 1837. N 8. P. 1330-1337. DOI: 10.1016/j.bbabi.2014.03.013.
2. **Чекман И.С., Сырoвая А.О., Макаров В.А., Макаров В.В., Лапшин В.В.** Янтарь, янтарная кислота, сукцинаты. Харьков: ТОВ «Планетапринт». 2017. 107 с.
 3. **Saxena R.K., Saran S., Isar J., Kaushik R.** Production and Applications of Succinic Acid. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products. Elsevier. 2017. P. 601-630. DOI: 10.1016/B978-0-444-63662-1.00027-0.
 4. **Keogan D.M., Griffith D.M.** Current and potential applications of bismuth-based drugs. *Molecules*. 2014. V. 19. P. 15258-15297. DOI: 10.3390/molecules190915258.
 5. **Salvador J., Figueiredo S., Pinto R., Silvestre S.** Bismuth compounds in medicinal chemistry. *Future Med. Chem.* 2012. V. 4. N 11. P. 1495-1523. DOI: 10.4155/fmc.12.95.
 6. **Wang R., Li H., Sun H.** Bismuth: environmental pollution and health effects. Encyclopedia of environmental health. Elsevier. 2019. P. 415-423. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11870-6.
 7. **Юхин Ю.М., Найденко Е.С., Карпова Е.М., Фрумин Л.Е., Савельева К.Р., Хлябич Г.Н., Шестаков В.Н.** Противоязвенный препарат на основе субстанции висмута (III) калия дицитрата. *Бутлеров. чтения*. 2014. Т. 38. № 4. С. 87-93.
 8. **Dore M.P., Lu H., Graham D.Y.** Role of bismuth in improving Helicobacter pylori eradication with triple therapy. *Gut*. 2016. V. 65. N 5. P. 870-878. DOI: 10.1136/gutjnl-2015-311019.
 9. **Юхин Ю.М., Найденко Е.С., Даминов А.С., Мищенко К.В., Тимакова Е.В., Афонина Л.И., Логутенко О.А.** Получение соединений висмута для техники и медицины. *Химия в интер. устойч. развития*. 2018. Т. 26. № 3. С. 345-351. DOI: 10.15372/KhUR20180309.
 10. **Даминов А.С., Юхин Ю.М., Найденко Е.С.** Переработка азотнокислых растворов с получением основного нитрата и оксида висмута. *Хим. технология*. 2019. № 10. С. 434-439. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-10-434-439.
 11. **Chu K.R., Lee E., Jeong S.H., Park E.S.** Effect of particle size on the dissolution behaviors of poorly water-soluble drugs. *Arch. Pharm. Res.* 2012. V. 35. N 7. P. 1187-1195. DOI: 10.1007/s12272-012-0709-3.
 12. **Wu Y.C., Chaing Y.C., Huang C.Y., Wang S.F., Yang, H.Y.** Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance. *Dyes Pigments*. 2013. V. 98. P. 25-30. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.02.006.
 13. **Miersch L., Ruffer T., Schlesinger M., Lang H., Mehring M.** Hydrolysis studies on bismuth nitrate: synthesis and crystallization of four novel polynuclear basic bismuth nitrates. *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 9376-9384. DOI: 10.1021/ic301148p.
 14. **Christensen A.N., Jensen T.R., Scarlett N.V., Madsen I.C., Hanson J.C., Altomare A.** In-situ X-ray powder diffraction studies of hydrothermal and thermal decomposition reactions of basic bismuth (III) nitrates in the temperature range 20–650 °C. *Dalton Transact.* 2003. V. 16. P. 3278-3282. DOI: 10.1039/b303926a.
 15. **Ai Z., Huang Y., Lee S., Zhang L.** Monoclinic α-Bi₂O₃ photocatalyst for efficient removal of gaseous NO and HCHO under visible light irradiation. *J. Alloys Comp.* 2011. V. 509. N 5. P. 2044-2049. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.132.
 16. **Roumanille P., Baco-Carles V., Bonningue C., Gougeon M., Duployer B., Monfraix Ph., Trong H.L., Tailhades Ph.** Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O and Bi(C₂O₄)OH Oxalates Thermal
- (BBA)-Bioenergetics. 2014. V. 1837. N 8. P. 1330-1337. DOI: 10.1016/j.bbabi.2014.03.013.
2. **Chekman I.S., Syrovaya A.O., Makarov V.A., Makarov V.V., Lapshin V.V.** Amber, succinic acid, succinates. Khar'kov: TOV «Planetaprint». 2017. 107 p. (in Russian).
 3. **Saxena R.K., Saran S., Isar J., Kaushik R.** Production and Applications of Succinic Acid. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products. Elsevier. 2017. P. 601-630. DOI: 10.1016/B978-0-444-63662-1.00027-0.
 4. **Keogan D.M., Griffith D.M.** Current and potential applications of bismuth-based drugs. *Molecules*. 2014. V. 19. P. 15258-15297. DOI: 10.3390/molecules190915258.
 5. **Salvador J., Figueiredo S., Pinto R., Silvestre S.** Bismuth compounds in medicinal chemistry. *Future Med. Chem.* 2012. V. 4. N 11. P. 1495-1523. DOI: 10.4155/fmc.12.95.
 6. **Wang R., Li H., Sun H.** Bismuth: environmental pollution and health effects. Encyclopedia of environmental health. Elsevier. 2019. P. 415-423. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11870-6.
 7. **Yukhin Y.M., Naydenko E.S., Karpova E.M., Frumin L.E., Savelieva Ch.R., Hlyabich G.N., Shestakov V.N.** Ant ulcer preparation on the basis of substance bismuth(III) potassium dicitrate. *Butlerov. Soobshch.* 2014. V. 38. N 4. P. 87-93 (in Russian).
 8. **Dore M.P., Lu H., Graham D.Y.** Role of bismuth in improving Helicobacter pylori eradication with triple therapy. *Gut*. 2016. V. 65. N 5. P. 870-878. DOI: 10.1136/gutjnl-2015-311019.
 9. **Yukhin Y. M., Naydenko E.S., Daminov A.S., Mishchenko K.V., Timakova E.V., Afonina L.I., Logutenko O.A.** Obtaining of bismuth compounds for technology and medicine. *Khimiya Inter. Ustoyich. Razvitiya*. 2018. V. 26. N 3. P. 345-351 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR20180309.
 10. **Daminov A.S., Yukhin Y.M., Naydenko E.S.** Processing of nitrate solutions for preparation of basis bismuth nitrate and oxide. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. N 5. P. 1020-1025. DOI: 10.1134/S0040579520050097.
 11. **Chu K.R., Lee E., Jeong S.H., Park E.S.** Effect of particle size on the dissolution behaviors of poorly water-soluble drugs. *Arch. Pharm. Res.* 2012. V. 35. N 7. P. 1187-1195. DOI: 10.1007/s12272-012-0709-3.
 12. **Wu Y.C., Chaing Y.C., Huang C.Y., Wang S.F., Yang, H.Y.** Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance. *Dyes Pigments*. 2013. V. 98. P. 25-30. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.02.006.
 13. **Miersch L., Ruffer T., Schlesinger M., Lang H., Mehring M.** Hydrolysis studies on bismuth nitrate: synthesis and crystallization of four novel polynuclear basic bismuth nitrates. *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 9376-9384. DOI: 10.1021/ic301148p.
 14. **Christensen A.N., Jensen T.R., Scarlett N.V., Madsen I.C., Hanson J.C., Altomare A.** In-situ X-ray powder diffraction studies of hydrothermal and thermal decomposition reactions of basic bismuth (III) nitrates in the temperature range 20–650 °C. *Dalton Transact.* 2003. V. 16. P. 3278-3282. DOI: 10.1039/b303926a.
 15. **Ai Z., Huang Y., Lee S., Zhang L.** Monoclinic α-Bi₂O₃ photocatalyst for efficient removal of gaseous NO and HCHO under visible light irradiation. *J. Alloys Comp.* 2011. V. 509. N 5. P. 2044-2049. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.132.
 16. **Roumanille P., Baco-Carles V., Bonningue C., Gougeon M., Duployer B., Monfraix Ph., Trong H.L., Tailhades Ph.** Bi₂(C₂O₄)₃·7H₂O and Bi(C₂O₄)OH Oxalates Thermal

- Decomposition Revisited. Formation of Nanoparticles with a Lower Melting Point than Bulk Bismuth. *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 9486-9496. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00608.
17. **Ильин А.А., Верес К.А., Иванова Т.В., Сейоум М.Б., Ильин А.П.** Синтез катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 91-97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6503.
 18. **Юхин Ю.М., Мищенко К.В., Даминов А.С.** Получение растворов солей висмута с предварительным его окислением. *Теорет. осн. хим. технологии.* 2017. Т. 51. № 4. С. 470-477. DOI: 10.7868/S0040357117040157.
 19. ГОСТ 33045-2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ. Дата введения 01.01.2016.
 20. **Dhanya V.S., Sudarsanakumar M.R., Suma S., Prasanna S., Rajendra Babu K., Suresh Kumar B., Sunalya M.** Roy Growth and characterization of a new polymorph of lead succinate: A promising NLO material. *J. Cryst. Growth.* 2011. V. 319. P. 96-101. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.01.073.
 21. **Arunkumar A., Ramasamy P., Vishnu K., Jayaraj M.K.** Growth, structural, thermal, optical, and electrical properties of potassium succinate-succinic acid crystal. *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. P. 3598-3607. DOI: 10.1007/s10853-013-7858-8.
 22. **Krishnan S., Raj C.J., Navis Priya S.M., Robert R., Dinakaran S., Das S.J.** Optical and dielectric studies on succinic acid single crystals. *Cryst. Res. Technol.* 2008. V. 43. P. 845-850. DOI: 10.1002/crat.200711102.
 23. **Мищенко К.В., Юхин Ю.М.** Синтез карбоната висмута (III) для медицины. *Химия в интер. устойч. развития.* 2013. Т. 21. № 5. С. 513-517.
 24. **Тимакова Е.В., Афонина Л.И., Булина Н.В., Шацкая С.С., Юхин Ю.М.** Получение оксалатов висмута (III) осаждением из азотнокислых растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 55-60. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5502.
 25. **Blott S.J., Pye K.** GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surf. Process. Landforms.* 2001. V. 26. P. 1237-1248. DOI: 10.1002/esp.261.
 17. **Ильин А.А., Верес К.А., Иванова Т.В., Сейоум М.Б., Ильин А.П.** Synthesis of a low-temperature conversion catalyst of carbon monoxide in ammonia production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 10. P. 91-97 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6503.
 18. **Yukhin Y.M., Mishchenko K.V., Daminov A.S.** Bismuth preoxidation for preparing solutions of salts. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2017. V. 51. P. 495-502. DOI: 10.1134/S0040579517040303.
 19. ГОСТ 33045-2014. Water. Methods for the determination of nitrogen-containing substances. Date of introduction 01.01.2016 (in Russian).
 20. **Dhanya V.S., Sudarsanakumar M.R., Suma S., Prasanna S., Rajendra Babu K., Suresh Kumar B., Sunalya M.** Roy Growth and characterization of a new polymorph of lead succinate: A promising NLO material. *J. Cryst. Growth.* 2011. V. 319. P. 96-101. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.01.073.
 21. **Arunkumar A., Ramasamy P., Vishnu K., Jayaraj M.K.** Growth, structural, thermal, optical, and electrical properties of potassium succinate-succinic acid crystal. *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. P. 3598-3607. DOI: 10.1007/s10853-013-7858-8.
 22. **Krishnan S., Raj C.J., Navis Priya S.M., Robert R., Dinakaran S., Das S.J.** Optical and dielectric studies on succinic acid single crystals. *Cryst. Res. Technol.* 2008. V. 43. P. 845-850. DOI: 10.1002/crat.200711102.
 23. **Mishchenko K.V., Yukhin Yu.M.** Synthesis of bismuth (III) carbonate for medicine. *Khimiya Inter. Ustoyich. Razvitiya.* 2013. V. 21. N 5. P. 513-517 (in Russian).
 24. **Timakova E.V., Afonina L.I., Bulina N.V., Shatskaya S.S., Yukhin Y.M.** Bismuth (III) oxalates obtaining by precipitation from nitric acid solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2017. V. 60. N 3. P. 55-60 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017603.5502.
 25. **Blott S.J., Pye K.** GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surf. Process. Landforms.* 2001. V. 26. P. 1237-1248. DOI: 10.1002/esp.261.

Поступила в редакцию 19.04.2021

Принята к опубликованию 27.10.2021

Received 19.04.2021

Accepted 27.10.2021